

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese da SBA-15 e [Al]-SBA-15 com diferentes ácidos: efeito nas
propriedades texturais e estruturais**

Gustavo Duran Iga*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de MESTRE EM
QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA
INORGÂNICA

Orientador(a): Jean Marcel Ribeiro Gallo
Coorientadora: Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

***Não bolsista**

São Carlos - SP
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gustavo Duran Iga, realizada em 27/09/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo (UFSCar)

Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (UNICAMP)

Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Se hoje fosse ontem amanhã seria hoje”

- Forfun

Dedico essa dissertação para meus pais que
sempre investiram em meus estudos

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, por sempre apoiarem e investirem nos meus estudos. Por todo o amor e confiança que me tornaram o que sou hoje.

Ao orientador Jean Marcel, por impulsionar meu conhecimento em tão pouco tempo, depositando confiança no meu trabalho e me levando a sério por mais improváveis que fossem minhas ideias. Obrigado pela lâmpada UV, mas principalmente pela amizade que construímos.

Aos colegas de laboratório: Marcelo, Pedro, Natália, Pilão e, principalmente, José Lucas por ter me ajudado muito nas etapas finais do projeto e proporcionando uma amizade que irá perdurar por muitos anos.

Aos amigos de infância que estão sempre comigo em todos os momentos: Pedro, João Bais, Italo, Santiago, Diego, Bianca, João Minarello, Thalís, Félix, Gabi e muitos outros que sempre me acolheram.

A namorada, companheira, Giovana Matteuzzi por ser meu ponto de paz. Te amo muito, obrigado por estar comigo nessa minha jornada científica.

A todos os professores que me ajudaram muito da maneira mais simples até a mais complicada durante o projeto de mestrado.

Aos técnicos, funcionários, PPGQ e a UFSCar por possibilitar minha formação de forma direta, indireta e totalmente gratuita.

Ao processo FAPESP: 2020/15949-0 pela bolsa de apoio técnico concedida.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1. Dados coletados e tratados com as equações 1.7,1.8 e 1.9, consecutivamente, para obtenção do gráfico de viscosidade intrínseca pela concentração do copolímero nos sistemas F-127 + H ₂ O e F-127 + HCl... 24	24
TABELA 1.2. Tempo de precipitação de sínteses de SBA-15 com diferentes ácidos 27	27
TABELA 1.3. Ânions residuais de diferentes sínteses por FRX e razão molar entre silício e contraíon (Si/X) . . 30	30
TABELA 1.4. Energia livre de Gibbs de hidratação 33	33
TABELA 1.5. Propriedades estruturais calculadas a partir das isotermas de fisissorção 41	41
TABELA 1.6. Taxa de condensação dado pela razão das áreas obtidas. 44	44
TABELA 2.1. ICP-OES dos materiais aluminados na síntese hidrotérmica direta. 59	59
TABELA 2.2. Propriedades estruturais da síntese direta de [Al]-SBA-15..... 62	62
TABELA 2.3. Dados de DRX, ICP-OES e RMN CP-MAS das sínteses com alumínio e diferentes ácidos. 64	64
TABELA 2.4. Propriedades estruturais das sínteses de [Al]-SBA-15 com diferentes ácidos pelo método de ajuste de pH. 67	67
TABELA 2.5. Comparação das propriedades de área superficial calculada por BET e área dos microporos por t-plot da SBA-15 e [Al]-SBA-15. Os valores em negrito representam as altas vantagens estruturais. 69	69
TABELA 2.6. Quantificação dos sítios ácidos por titulação potenciométrica para [Al]-SBA-15 sintetizada por diferentes ácidos. 72	72

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1.1 (a) Instalações de diferentes refinarias de processos de maiores conversões do mundo, sendo, em maior quantidade, o CCF. (b) Efeito de melhorias em reatores e catalisadores na seletividade de produtos no processo de CCF.....	1
FIGURA 1.3.1. Principais configurações de célula unitária da família M41S. Reprodução da referência. ¹²	4
FIGURA 1.3.2. Ilustração do Mecanismo de síntese da MCM-41.....	6
FIGURA 1.3.3. Interações atrativas e repulsivas ocorrendo na área de interface, traduzido da referência. ⁴³	7
FIGURA 1.3.4. Ilustração geométrica das variáveis do parâmetro de empacotamento “g”, adaptado da referência. ⁴⁶	8
FIGURA 1.3.5. SBA-15 e SBA-16 e as representações de célula unitária. SBA-16 retirado da referência. ⁴⁸	10
FIGURA 1.3.6. Ilustração do mecanismo da SBA-15, adaptado da referência. ⁵¹	11
FIGURA 1.3.7. Alguns ânions Cosmotrópicos e Caotrópicos.	13
FIGURA 1.3.8. Esquema representando o efeito de ânions caotrópicos e cosmotrópicos.	14
FIGURA 1.4.1. Capilar do tipo Canon Fenkse utilizado nos experimentos de viscosimetria.	16
FIGURA 1.5.1. Viscosidade relativa com o aumento do log da concentração do copolímero nos sistemas F-127 + H ₂ O e F-127 + HCl.	23
FIGURA 1.5.2. Comparação dos gráficos de Huggins entre o sistema H ₂ O + F-127 e HCl 2M + F-127.	25
FIGURA 1.5.3. Evolução da síntese com diferentes ácidos em função do tempo. Resultados da modelagem dos valores obtidos por estudos de SAXS in-situ. Retirado da referência. ²⁸	26
FIGURA 1.5.4. (a) Perda de massa em função da temperatura por ATG e (b) sua derivada DTG.	28
FIGURA 1.5.5. Difratoogramas de raios-X das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos.	31
FIGURA 1.5.6. Organização hexagonal dos poros: relação matemática entre os planos.	32
FIGURA 1.5.7. Sínteses de SBA-15 com HNO ₃ adaptadas: tratamento hidrotérmico no banho de silicone com a acoplagem de condensador.	35
FIGURA 1.5.8. Difratoogramas de difração de raios-X das SBA-15 calcinadas preparadas com HI, HClO ₄ e ácido p-toluenossulfônico	36
FIGURA 1.5.9. Síntese com HI com a interferência da luz ambiente: mudança de coloração.	37
FIGURA 1.5.10. Comparação dos difratogramas das sínteses de SBA-15 com diferentes ácidos.....	38
FIGURA 1.5.11. Isotermas de Nitrogênio à -196 °C das SBA-15 sintetizadas com diferentes ácidos.	39
FIGURA 1.5.12. (a) Isotermas de fisissorção de N ₂ à -196°C de SBA-15 sintetizadas com diferentes ácidos. (b) Relação entre célula unitária e diâmetro de poros, propriedades estruturais das sínteses com diferentes ácidos. ..	40
FIGURA 1.5.13. Deconvolução dos sinais de RMN tratados de ²⁹ Si no estado sólido pelo método HPDEC.	43
FIGURA 1.5.14. FTIR com o aumento de temperatura das sínteses de SBA-15 com diferentes ácidos.	46
FIGURA 2.1.1. Espécies da hidrólise do alumínio em função do pH. Retirado da referência. ¹²¹	52
FIGURA 2.1.2 (a) Espécie de alumínio em condições húmidas, hexacoordenado. (b) Alumínio tetracoordenado após a desidratação. (c) Alumínio tetracoordenado apresentando acidez após a adsorção de uma molécula básica. Imagem retirada da referência. ¹³⁵	53
FIGURA 2.1.3. Reações que serão exploradas para [Al]-SBA-15.....	54
FIGURA 2.4.1. MAS-RMN de ²⁷ Al da síntese realizada com HNO ₃ 2 mol L ⁻¹ pela síntese hidrotérmica direta.	59
FIGURA 2.4.2. Difratoogramas de raios - X da síntese do suporte realizada com HNO ₃ em comparação a mesma síntese com alumínio.	60
FIGURA 2.4.3. (a) Isotermas de fisissorção de N ₂ à -196°C do suporte em comparação com o material com adição de alumínio. (b) Distribuição de poros do suporte e do material aluminado.	61
FIGURA 2.4.4. Difratoogramas das sínteses pelo novo método desenvolvido com diferentes ácidos	63
FIGURA 2.4.5. RMN CP-MAS de ²⁷ Al das sínteses de [Al]-SBA-15 com diferentes pelo método de ajuste de pH desenvolvido.....	65
FIGURA 2.4.6. (a) Isotermas de fisissorção de N ₂ de SBA-15 sintetizada com diferentes ácidos aluminadas. (b) Distribuição de poros dessas sínteses.	66
FIGURA 2.4.7. Esquema dos efeitos estruturais gerados na síntese de SBA-15 e [Al]-SBA-15 com H ₂ SO ₄ em relação ao tipo de ânion predominante no meio reacional.....	67
FIGURA 2.4.8. Volume de NaOH em função do pH das titulações potenciométrica de [Al]-SBA-15 sintetizada com diferentes ácidos em duplicata.	71
FIGURA 2.5.1. Reação por catálise ácida de esterificação do ácido oleico com metanol à oleato de metila.	75
FIGURA 2.5.2. Ensaio catalítico de conversão do ácido oleico com metanol para oleato de metila.	76
FIGURA 2.5.3. Reação de desidratação da frutose à Hidroximetilfurfural (HMF) por catálise ácida.	77
FIGURA 2.5.4. Ensaio catalítico de conversão de Frutose para HMF.	78
FIGURA 2.5.5. Reação de desidratação de Xilose à Furfural por catálise ácida.	79
FIGURA 2.5.6. Ensaio catalítico de conversão de xilose para furfural.	79

RESUMO

SÍNTESE DA SBA-15 E [Al]-SBA-15 COM DIFERENTES ÁCIDOS: EFEITO NAS PROPRIEDADES TEXTURAIS E ESTRUTURAIS. O desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos é de fundamental importância para expandir suas aplicabilidades e viabilizar um futuro sustentável. Para isso, a variação de parâmetros em sínteses desses catalisadores é um estudo fundamental que pode propiciar o melhor entendimento e controle das estruturas. Nesse cenário, após a grande descoberta de sílicas mesoporosas da família M41S, surgiu a peneira molecular tipo SBA-15, que apresentou diversas vantagens estruturais em relação aos materiais antecessores. A variação do precursor ácido nessa síntese é muito pouco estudada e introduz outra espécie de contraíon no meio reacional, logo, podendo gerar propriedades estruturais interessantes. A interação de ânions com moléculas anfifílicas é dada pela tendência Hofmeister dos ânions; sendo assim, o presente trabalho objetiva investigar o efeito do contraíon a partir das propriedades texturais e estruturais dos materiais tipo SBA-15. Os resultados demonstraram que a base conjugada do ácido utilizado afeta as estruturas de diferentes formas. De modo geral, notou-se que o maior efeito estrutural promovido por ácidos de ânion com caráter *salting-in* (NO_3^- , Br^-) foram as estruturas mais compactas, já ânions *salting-out* (HSO_4^- e Cl^-) promoveram poros maiores e materiais mais bem ordenados, possivelmente devido ao efeito do contraíon nas micelas conforme a série Hofmeister, seguindo a capacidade de cada ânion se hidratar. Foi observado que a síntese com HNO_3 possui maior potencial de funcionalização e que com HBr pode possuir maior resistência hidrotérmica, possibilitando possíveis aplicações mais direcionadas para essas sílicas mesoporosas. O efeito do contraíon em sínteses de materiais tipo [Al]-SBA-15 também foi investigado, sendo desenvolvido uma eficiente metodologia de síntese que demonstraram distinções apenas por algumas propriedades estruturais e texturais. Nesse sentido, como a atividade catalítica e os resultados preliminares de acidez não mostraram grandes diferenças entre os materiais, a síntese de materiais SBA-15 e [Al]-SBA-15 pode ser reformulada para utilização de H_2SO_4 , um ácido mais barato e que possui vantagens diante da síntese padrão com HCl , a qual apresentou cloreto residual na estrutura da SBA-15 pura.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SBA-15 AND [Al]-SBA-15 USING DIFFERENT ACIDS: EFFECT IN THE TEXTURAL AND STRUCTURAL PROPERTIES. The development of new heterogeneous catalysts is of fundamental importance to expand their applicability and enable a sustainable future. For this, varying synthesis parameters of those catalysts it is a fundamental study that can provide a better understanding and control of structures. In this scenario, after the great discovery of mesoporous silicas of the M41S family, the SBA-15 molecular sieve emerged, which presented several structural advantages over the predecessor materials. Only few studies do the variation of the acid source in this synthesis, and this introduces other species of counterion into the reaction medium, thus this could generate interesting's structural properties. The interaction of anions with amphiphilic molecules are given by the Hofmeister tendency of the anions. Therefore, the present work aims to investigate the effect of the counterion from the textural and structural properties of SBA-15 materials. The results showed that the conjugated base from the acid source affects the structural properties in diverse ways. In general, it was noted that the greatest structural effect promoted by salting-in anion acids (NO_3^- , Br^-) were the most compact structures, and salting-out anions (HSO_4^- and Cl^-) promoted larger pores and better ordered materials, possibly due to the effect of the counterion on the micelles according to the Hofmeister series, following the ability of each anion to hydrate. It was observed that the synthesis with HNO_3 has a greater potential for functionalization and that with HBr may have higher hydrothermal resistance, enabling more specific applications to these mesoporous silicas. The counterion effect on the synthesis of [Al]-SBA-15 were also investigated, and an efficient new synthesis methodology was developed. The materials demonstrated distinctions only by structural and textural properties. In this sense, as the catalytic activity and the preliminary results of acidity did not show great differences between the materials, the synthesis of SBA-15 and [Al]-SBA-15 can be reformulated for the use of H_2SO_4 , a cheaper acid that has advantages over the standard synthesis with HCl , which presented residual chloride in the structure of pure SBA-15.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - SÍNTESE DA SBA-15 COM DIFERENTES ÁCIDOS.....	1
1.1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	3
1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.3.1 - O surgimento de materiais mesoporosos com porosidade periódica.....	3
1.3.2 - Formação da família M41S: Mecanismo cooperativo e parâmetros micelares.....	5
1.3.3 - Materiais da família SBA: um novo horizonte para as sílicas mesoporosas.....	9
1.3.4 - Tendência Hofmeister de ânions.....	12
1.4 - METODOLOGIA.....	15
1.4.1 - Viscosimetria (proposta inicial do projeto, que foi redirecionada).....	15
1.4.2 - Síntese da SBA-15 com diferentes ácidos.....	18
1.4.3 - Caracterizações.....	18
1.5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
1.5.1 - Estudos de viscosidade: variação do ânion em surfactantes Pluronic.....	21
1.5.2 - Efeito do precursor ácido na síntese da SBA-15.....	26
1.5.3 - A interação dos ânions e a formação mesofásica.....	26
1.5.4 - Análises de ATG/DTG.....	28
1.5.5 - Ânions residuais.....	29
1.5.6 - Difração de raios-X (DRX) das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos.....	30
1.5.7 - Fisissorção de Nitrogênio à -196 °C das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos.....	38
1.5.8 - Coordenação do Silício e espécies de silanois.....	42
1.5.9 - Qual o melhor ácido para a síntese da SBA-15?.....	47
1.6 - CONCLUSÕES.....	49
CAPÍTULO 2 - SÍNTESE DE [AL]-SBA-15 COM DIFERENTES ÁCIDOS.....	51
2.1 - INTRODUÇÃO.....	51
2.1.1 - Síntese de materiais tipo [Al]-SBA-15.....	51
2.2 - OBJETIVOS.....	54
2.3 - METODOLOGIA.....	55
2.3.1 - Síntese de [Al]-SBA-15: rota hidrotérmica direta.....	55
2.3.2 - Síntese de [Al]-SBA-15: rota com ajuste de pH.....	55
2.3.3 - Caracterizações.....	55
2.3.4 - Testes catalíticos.....	57
2.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
2.4.1 - Aluminação da SBA-15, rota hidrotérmica direta.....	58
2.4.2 - Rota de ajuste do pH: uma nova promissora estratégia.....	62
2.5 - Testes catalíticos.....	74
2.5.1 - Esterificação do ácido oleico.....	74
2.5.2 - Desidratação de açúcares.....	76
2.6 - CONCLUSÕES.....	81

REFERÊNCIAS	82
APÊNDICE	93

CAPÍTULO 1 - SÍNTESE DA SBA-15 COM DIFERENTES ÁCIDOS

1.1 - INTRODUÇÃO

Diante os avanços acerca da evolução da humanidade, a globalização promoveu grandes aperfeiçoamentos industriais-tecnológicos que intensificaram práticas da sociedade como: o uso de meios de transporte, consumo de água e utilização combustíveis fósseis.¹ Nesse cenário, a utilização de catalisadores heterogêneos foi de fundamental importância, sendo os Zeólitos consideradas os sólidos ácidos mais aplicados na indústria, a qual foi essencial para o desenvolvimento científico-tecnológico.² Especificamente, a vasta aplicação desse material no processo de obtenção de gasolina de maior relevância (em conversão de milhões de barris/dia, FIGURA 1.1.1a), o craqueamento catalítico fluído (CCF), gerou o visível aumento da seletividade de produtos nas décadas de 70 e 80 (FIGURA 1.1.1b).³

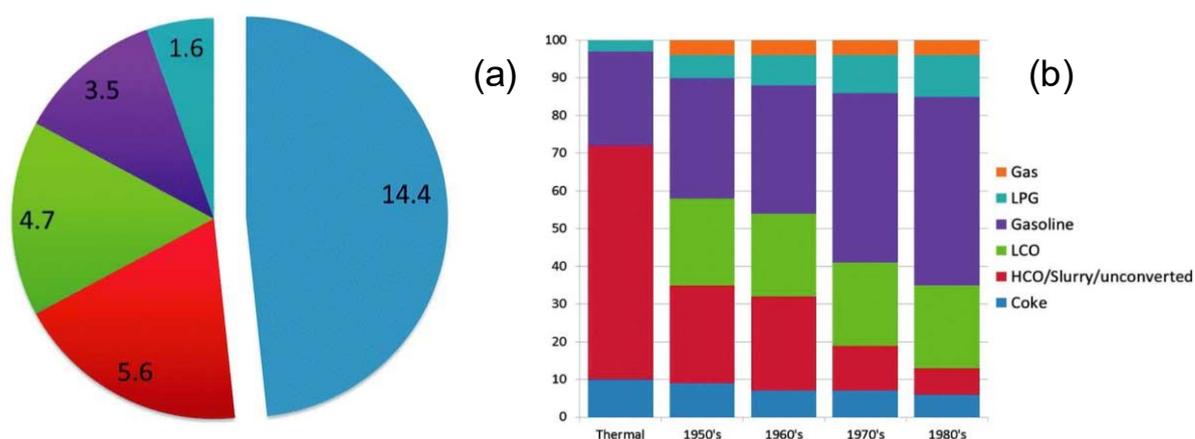


FIGURA 1.1.1 (a) Instalações de diferentes refinarias de processos de maiores conversões do mundo, sendo, em maior quantidade, o CCF. (b) Efeito de melhorias em reatores e catalisadores na seletividade de produtos no processo de CCF.

Esse sucesso, é diretamente associado as propriedades estruturais desses aluminossilicatos,² as quais justificam sua eficiência até os dias atuais.⁴⁻⁸ Propriedades como alta área superficial;⁴ controle da hidrofiliabilidade e hidrofobicidade;⁵ sítios ativos ácidos que podem ser modificados com alterações de parâmetros de sínteses;⁶ o tamanho dos canais e cavidades, permitindo a acessibilidade geométrica de moléculas de tamanho cinético menor que 1 nm;⁹ fortes campos eletrostáticos que permitem ao confinamento eletrônico para induzir ou ajudar a ativação de reagentes;⁷ e a característica intrínseca de sua rede complexa que permite

a seletividade de forma, sendo possível direcionar reagentes, produtos, e estados de transição que evitam reações laterais indesejáveis.⁸

Contudo, a microporosidade inerente desses materiais é o fator limitante em sistemas que envolvam ou formem moléculas maiores que seus poros.² Em revisões da literatura,^{10,11} novas metodologias de síntese e melhores performances catalíticas são possíveis com os Zeólitos hierarquicamente estruturadas, os quais possuem poros maiores e que permitem a aplicação em substratos mais volumosos, mas ainda é uma pesquisa em desenvolvimento. Nesse contexto, para a fuga da “prisão dos poros de 1 nm”,¹² houve uma incessante vertente de pesquisa direcionada ao desenvolvimento de materiais de poros maiores, no intuito principal de catalisar o craqueamento de frações mais pesadas e volumosas do petróleo.^{2,13}

Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram aluminossilicatos mesoporosos da família M41S, com estruturas de célula unitária lamelar (MCM-50), hexagonal (MCM-41) e cúbica (MCM-48).^{14,15} A síntese desses materiais utiliza surfactantes como agentes direcionadores de estrutura, de forma que o tamanho da cadeia carbônica dos detergentes permita o ajuste do diâmetro dos poros. Porém, diferente dos zeólitos, os aluminossilicatos da família M41S são amorfas, o que lhes confere acidez de Brønsted com forças inferiores à dos Zeólitos.¹⁶ Embora as sílicas e aluminossilicas mesoporosas não tenham encontrado aplicações na refinaria, abriu-se um novo horizonte para aplicações em catálise;¹⁷ adsorção;¹⁸ controle e liberação de drogas;¹⁹ sensores biológicos;²⁰ e aplicações de remediação ambiental.²¹

Com o advento da família M41S, outras famílias de materiais mesoporos foram desenvolvidas, mas nenhuma teve tanto sucesso quanto a SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*).²² Esse material apresentou estrutura dos poros similares à MCM-41, mas com grandes microporos (~1 nm) que interligam os mesoporos, o que gerou maior estabilidade térmica e hidrotérmica.²² Além disso, os mesoporos da SBA-15 são maiores, permitindo sua aplicação como catalisadores e adsorventes de moléculas mais volumosas.²³⁻²⁶

A síntese da SBA-15 ocorre em meio ácido (HCl 1,6 mol L⁻¹) e utiliza o copolímero não iônico Pluronic® P-123 como agente direcionador da estrutura. A proposta do mecanismo de síntese é descrita como “(S⁰H⁺)(X⁻I⁺)”, sendo S⁰H⁺ o template supramolecular protonado, e X⁻ o contraíon do ácido adicionado que intermedia a interação com a espécie catiônica de sílica I⁺, também protonada.^{22,27} Dessa forma, o íon cloreto, base conjugada do

ácido utilizado na síntese original,²⁷ possui um papel primordial de promover a interação entre surfactante e silicatos. Porém, a SBA-15 pode ser preparada na presença de diferentes ácidos,^{22,28,29} demonstrando que o cloreto pode ser substituído por outras bases de Lewis duras.³⁰

Na literatura, o efeito Hofmeister dos ânions foi uma tendência utilizada para descrever as interações entre o surfactante supramolecular utilizado na síntese da SBA-15 e eletrólitos.^{28,31-33} Portanto, a síntese com diferentes ácidos, pode ocasionar efeitos estruturais e texturais diversos, todavia, poucos estudos variaram esse parâmetro de síntese.^{28,29}

Com isso, o objetivo inicial desse trabalho de mestrado foi compreender como a natureza de diferentes bases conjugadas de ácidos influenciariam a formação das micelas em surfactantes não-iônicos do tipo Pluronic. Em estudos preliminares, utilizando as técnicas que tínhamos à disposição, não foi possível identificar modificações significativas na viscosidade das soluções. Dessa forma, o trabalho foi redirecionado para uma forma mais prática, buscando entender os efeitos de diferentes ácidos, como HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃ e p-toluenossulfônico (PTSA) nas propriedades estruturais e texturais da SBA-15.

1.2 - OBJETIVOS

Neste capítulo, o trabalho buscou entender o efeito de diferentes ácidos nas propriedades texturais e estruturais da SBA-15, com o propósito de identificar as vantagens de cada síntese.

1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 - O surgimento de materiais mesoporosos com porosidade periódica

Industrialmente, a presença de materiais porosos para a catálise foi historicamente dominado por materiais zeolíticos,^{2,34} e esse feito, foi possível diante das excelentes propriedades estruturais desses aluminossilicatos.⁴⁻⁸ Dessa forma, entender os zeólitos é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais baseados em suas características.

Os Zeólitos são estruturas de aluminossilicato tridimensionais abertas, que formam microporos distribuídos de maneira uniforme e ordenada, compostos essencialmente de tetraedros “TO₄”; os quais compartilham átomos de oxigênio.^{35,36} Majoritariamente, os átomos de Si e Al constituem a rede dos zeólitos, mas é razoável adotar essa nomenclatura para estruturas contendo outros elementos como: Ti, Co, Zn, entre outros^{35,37} expandindo o grande número de estruturas conhecidas, sendo até a data atual 254 topologias distintas.³⁶ Contudo, apesar da grande atratividade desses materiais, a microporosidade inerente da maioria dos zeólitos é o fator limitante para sua aplicação em substratos mais volumosos.²

A partir disso, cientistas da *Mobil Oil Corporation*, assim como outras grandes companhias de petróleo, dedicaram-se para superar o empecilho da “prisão de 1 nm” referente aos materiais zeolíticos.¹² Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram aluminossilicatos mesoporosos^{14,15} utilizando aminas quaternárias de cadeia longa como agentes direcionadores de estrutura, de forma que o tamanho da cadeia carbônica dos detergentes permita o ajuste do diâmetro dos poros. Porém, embora apresentassem porosidade periódica, essas matérias mesoporosas eram formados por estruturas amorfas.¹⁶ Essa nova classe foi identificada como M41S, dado que outras condições experimentais propiciaram a formação de diferentes conformações estruturais como: hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50), conforme explícito na FIGURA 1.3.1.²

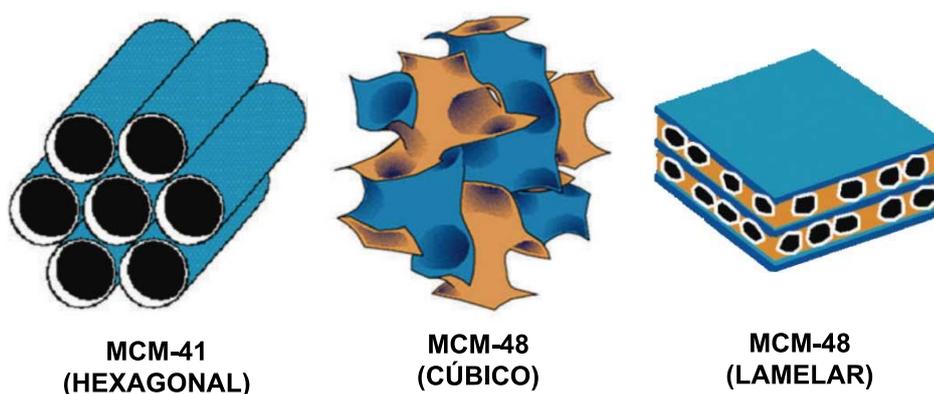


FIGURA 1.3.1. Principais configurações de célula unitária da família M41S. Reprodução da referência.¹²

1.3.2 - Formação da família M41S: Mecanismo cooperativo e parâmetros micelares

O primeiro mecanismo sugerido com o surgimento dos materiais M41S foi o “template de cristal líquido” (LTC), que, em sua versão aprimorada,³⁸ é denominado “cristal líquido iniciado”; esse, por sua vez, detalha a difusão dos silicatos na região aquosa do aglomerado micelar que mimetiza, no caso da MCM-41, a forma do cristal-líquido hexagonal. Em seguida, as espécies inorgânicas se organizam em uma estrutura ordenada de SiO₂ sob a “molde” criado pelo surfactante. Entretanto, posteriormente foi demonstrado que a síntese dos materiais M41S é possível em concentrações de surfactante muito abaixo da concentração necessária para a formação de cristal líquido, o que sugere a existência de outros mecanismos de formação da estrutura.¹²

Isso motivou novos estudos que mostraram que os silicatos aniônicos induzem a transformação do molde orgânico para estruturação dos poros dessas peneiras moleculares, processo denominado como auto-organização cooperativa das micelas.³⁹ Essa rota sintética é descrita da seguinte forma (FIGURA 1.3.2):^{12,15,38-41}

- (i) o surfactante, a amina quaternária brometo de cetiltrimetilamônio no caso da MCM-41, é adicionado ao meio aquoso alcalino (pH >11) em concentração e temperatura compatível com a Concentração Micelar Crítica 1 (CMC1), na qual são formadas micelas esféricas. As micelas se organizam de forma que a carga positiva da amina quaternária está disposta na superfície;
- (ii) em seguida, o precursor de sílica (como, por exemplo, o metassilicato de sódio ou tetraetil ortossilicato) é introduzido, sofrendo hidrólise e, visto que o pH é básico, são formados silicatos aniônicos (equações 1.1 e 1.2);
- (iii) esses silicatos, que são negativamente carregados e interagem eletrostaticamente com a superfície de carga positiva das micelas.^{39,41} Isso leva à uma redução na repulsão intermicelar, induzindo a formação de micelas cilíndricas (ou *rod-like*), favorecendo o início da polimerização da cadeia de siloxanos.
- (iv) Por fim, as micelas cilíndricas recobertas por silicatos, se empacotam formando um aglomerado mais complexo denominado Mesofase, cuja conformação, para a MCM-41, mimetiza a estrutura de cristal-líquido hexagonal. Com o aumento do tempo e temperatura da

reação, a sílica sob a superfície dos agregados micelares é completamente condensada (equação 1.3) e a sílica mesoporosa ordenada é formada.

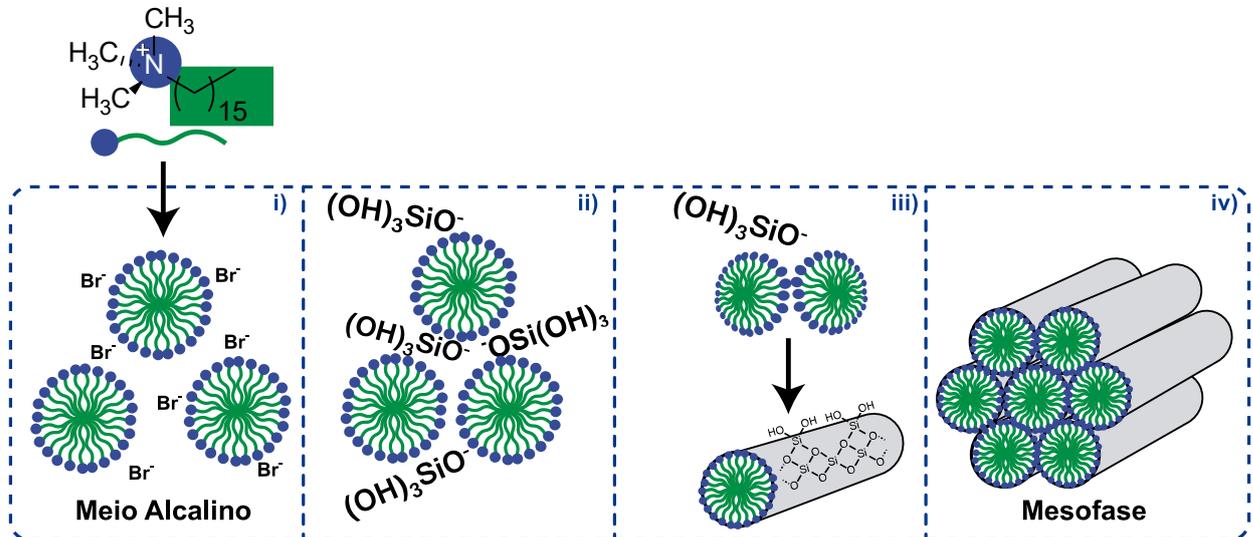
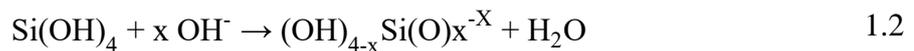
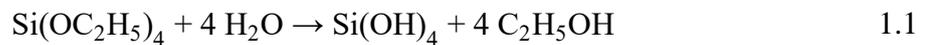
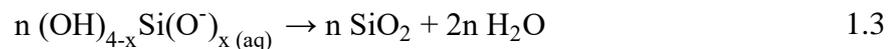


FIGURA 1.3.2. Ilustração do Mecanismo de síntese da MCM-41

Hidrólise do TEOS:



Condensação da sílica



Com base no mecanismo explícito, o silicato aniônico tem papel fundamental na auto-organização do sistema micelar para formação da mesofase. Outros mecanismos foram propostos, mas não tão populares como o mecanismo detalhado nos parágrafos anteriores.^{39,41,42} A partir de técnicas de caracterização *in-situ* da observação de soluções micelares isotrópicas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), notou-se as transformações da fase hexagonal ou lamelar em meio altamente básico,⁴⁰ reforçando as teorias mecanísticas da auto-organização induzida pelos silicatos.³⁹

No entanto, é fundamental considerar parâmetros termodinâmicos das micelas, as quais possuem restrições de empacotamento moleculares como consequência das interações entre os agregados micelares.

De maneira geral, há duas principais forças que atuam na superfície das micelas: interações hidrofóbicas e hidrofílicas. A primeira, conforme indicado na FIGURA 1.3.3, contribui para o aumento da área de contato da interface micelar “ a ” da cabeça polar do tensoativo; já a hidrofílica contribui para a diminuição. Em suma, essas forças de atração e repulsão indicam matematicamente o valor total energético ou de “interação total” do sistema, mensurado pela energia livre por molécula dos agregados. Com isso, é possível determinar o parâmetro denominado de área ótima “ a_0 ”; ou melhor, o limitante aproximado (em área de interface) necessário para que as estruturas micelares se agreguem.⁴³

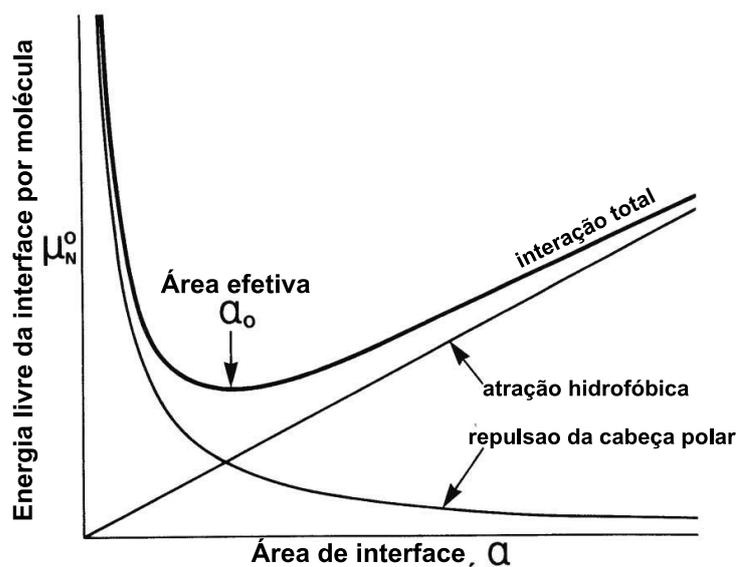


FIGURA 1.3.3. Interações atrativas e repulsivas ocorrendo na área de interface, traduzido da referência.⁴³

Com isso, é notável que a observação de sistemas liotrópicos surfactante-água foram de grande importância para deslumbrar as etapas de formação mesofásica de materiais de arranjo hexagonal, a qual é fundamentada no efeito de empacotamento de micelas.⁴⁴ Esse efeito não considera as espécies de contraíon explicitamente, mas é dado por uma equação

adimensional (equação 1.4), sendo “ V ” é o volume total da cadeia de hidrocarbonetos, com a contribuição de moléculas que podem se localizar entre as cadeias; e “ l ” o tamanho cinético da cadeia apolar, como ilustrado na FIGURA 1.3.4. O valor numérico resultante da equação, representa a transição entre mesofases à medida que “ g ” ultrapassa valores críticos. Dessa forma, para mesofase cúbica do grupo de ponto $Pm\bar{3}n$ é dado o valor “ $1/3$ ”; analogamente, a hexagonal ($P6mm$) é “ $1/2$ ”; o seguinte intervalo para cúbica do tipo $Ia\bar{3}d$ “ $1/2 > x > 2/3$ ”; e, por fim, “ 1 ” para mesofase lamelar.^{38,45}

Parâmetro de empacotamento do surfactante

$$g = \frac{V}{a_0 l} \quad 1.4$$

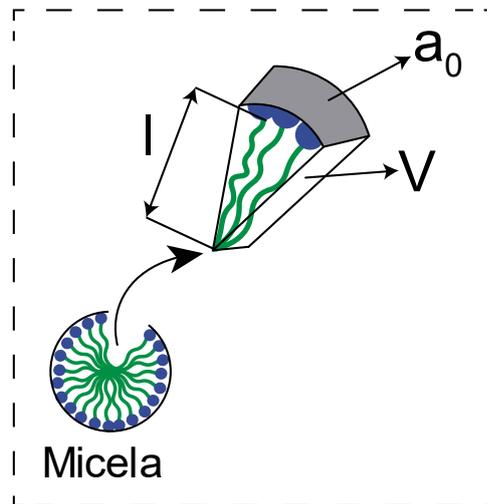


FIGURA 1.3.4. Ilustração geométrica das variáveis do parâmetro de empacotamento “ g ”, adaptado da referência.⁴⁶

Isto posto, em sistemas sílica/surfactante, percebe-se que as interações que dominam a morfologia do material depende tanto das espécies de silicato do meio como o empacotamento das moléculas orgânicas.⁴⁴ Nesse cenário, a adição de aditivos inorgânicos pode afetar as interações do meio reacional e, conseqüentemente, as propriedades texturais e estruturais do material resultante.

Pastore *et al.* avaliou o efeito de diferentes contraíons nos materiais do tipo MCM-41,⁴⁷ relacionando a força ou especificidade da interação de um ânion com o surfactante CTA⁺ ser condizente com a magnitude da constante de troca entre a espécie negativa e o contraíon brometo oriundo do surfactante. Ou seja, quanto mais o ânion compensar a carga positiva das partes polares das micelas (alta interação com o surfactante), 'a₀' irá diminuir e as partes hidrofílicas da molécula anfifílica irão se aproximar tendendo a formar mesofases orgânicas do tipo lamelar. Por outro lado, caso o ânion não interaja efetivamente com as cabeças polares, as forças repulsivas entre as partes hidrofílicas do surfactante são predominantes, levando há um grande valor de 'a₀' e induzindo a repulsão das partes polares.⁴⁷

Sendo assim, a possibilidade de controle de estrutural pelos materiais tipo MCM não só expandiu sua aplicabilidade, mas como inspirou o surgimento de outras sílicas mesoporosas. Em destaque, o surgimento da SBA-15 trouxe vantagens estruturais interessantes,^{22,27} e baseado nos fenômenos micelares que ocorrem na síntese da MCM-41, o presente projeto procurou avaliar o efeito de diferentes contraíons nas propriedades estruturais e texturais dos materiais resultantes.

1.3.3 - Materiais da família SBA: um novo horizonte para as sílicas mesoporosas

Em 1998, surge a classe de materiais denominada SBA (Santa Barbara Amorphous) por pesquisadores da Universidade da Califórnia, Santa Bárbara.^{22,27} Diferente dos materiais M41S, as SBA são preparadas utilizando como agentes direcionadores copolímeros não iônicos tribloco [poli(etileno glicol) - poli(propileno glicol) - poli(etileno glicol)] em meio ácido. No caso da SBA-15, que apresenta o arranjo de poros hexagonais, como a MCM-41, usa-se o copolímero Pluronic P123, de composição [PEG]₂₀[PPG]₇₀[PEG]₂₀ em solução de HCl 1,6 mol L⁻¹. Ademais, comparado a MCM-41, a SBA-15 apresenta células unitárias muito maiores (12 – 32 nm), grande tamanho de poros uniformes (4,7 – 30 nm) e maior volume de poros (cerca de 1,0 cm³ g⁻¹).²⁷ Embora a SBA-15 seja o material de maior destaque na família SBA, a SBA-16 também tem despertado interesse na literatura. Suas respectivas células unitárias são ilustradas na FIGURA 1.3.5 abaixo.

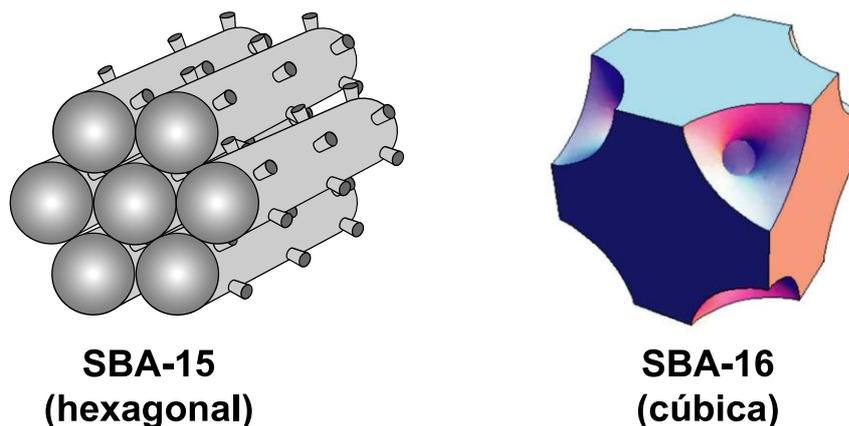


FIGURA 1.3.5. SBA-15 e SBA-16 e as representações de célula unitária. SBA-16 retirado da referência.⁴⁸

Devido à suas características estruturais, esses materiais ganharam grande interesse da comunidade científica de diversas áreas de concentração como: a catálise,⁴⁸ nanomedicina em *drug delivery*,^{19,48} e processos de separação.⁴⁹ Além disso, a composição do surfactante também se destaca em relação a suas propriedades inerentes de estabilização superficial, baixo custo, não toxicidade e biodegradação;²⁷ adequando-se as exigências dos materiais a serem utilizados nas citadas áreas de aplicação. Desse modo, é possível enxergar essas sílicas mesoporosas como um avanço em relação à MCM-41.⁵⁰

O mecanismo de síntese da SBA-15 difere consideravelmente da MCM-41 diante ao surfactante já mencionado que é utilizado e o ambiente químico do meio reacional. Conforme ilustrado na FIGURA 1.3.6, a síntese segue os seguintes passos:^{22,27,51}

- i) solubilização do copolímero tribloco Pluronic P123 em HCl (1,6 mol L⁻¹), propiciando a protonação dos átomos de oxigênio do bloco PEG, gerando cargas positivas na superfície das micelas formadas (S⁰H⁺);
- ii) em seguida, é adicionado o tetraetilortosilicato (TEOS), precursor de SiO₂, que sofre reações consecutivas de hidrólise e protonação (equações 1.1 e 1.5, respectivamente), gerando espécies catiônicas de silanol do tipo Si(OH)_{4-x}(H₂O)_x^{+x} (I⁺);
- iii) sendo agente direcionador e silanois ambos catiônicos, a interação entre eles é mediada pelo cloreto, contraíons do ácido (S⁰H⁺)(X⁻). Esse fenômeno é chamado de interações

Coulombicas de longa distância. Dessa forma, a partir da interação entre as espécies, há o alongamento das micelas, transformando as micelas esféricas em micelas cilíndricas ou *rod-like*.⁴¹

iv e v) Em seguida, os cilindros micelares começam a se empacotar até a mesofase hexagonal ser estabelecida para o sistema atingir o estado energético de menor energia. Com isso a sílica é completamente condensada, precipitando o material de arranjo hexagonal (equação 1.6). Antecedendo a etapa hidrotérmica, a maioria das cadeias de PEG se inserem entre as matrizes de siloxanos, resultando em microporos após a retirada do template.⁴⁰

vi) Por fim, a matéria orgânica é retirada em calcinação à 550°C ou através da extração por solvente, e a síntese é finalizada.

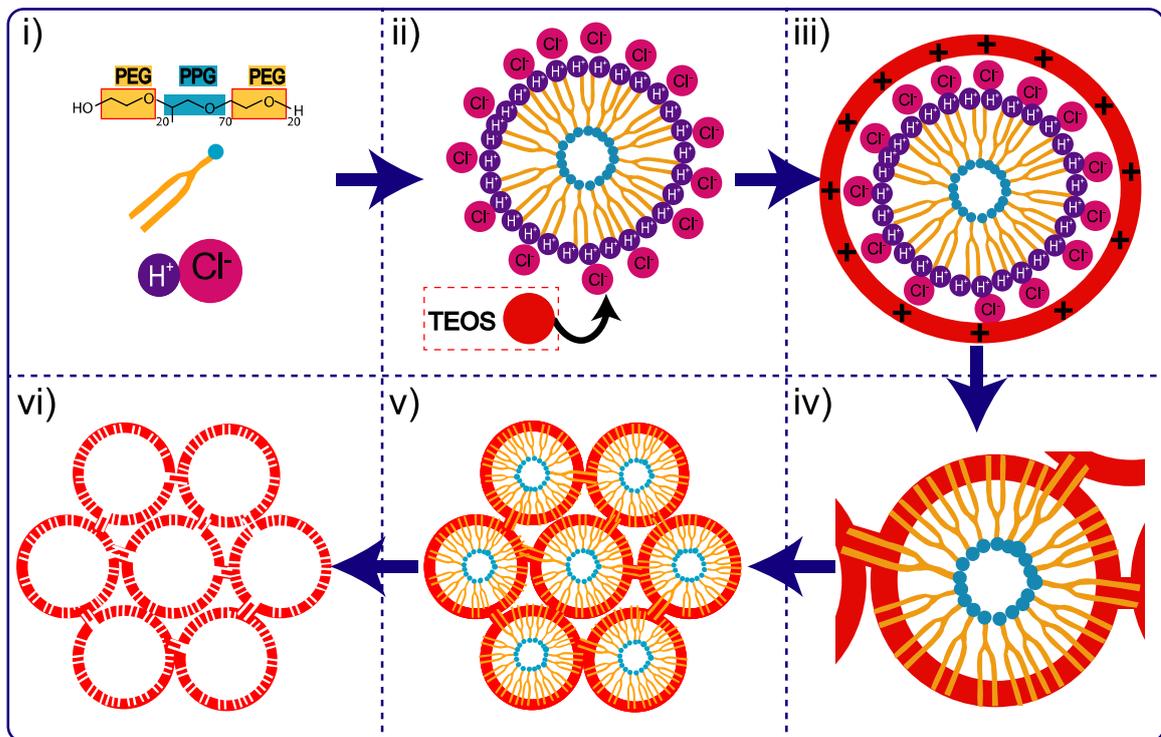
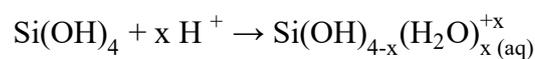


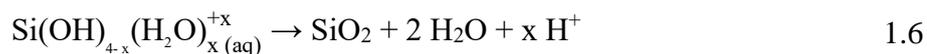
FIGURA 1.3.6. Ilustração do mecanismo da SBA-15, adaptado da referência.⁵¹

Protonação do precursor de silício



1.5

Condensação das espécies catiônicas de sílica



Sumarizando o mecanismo de síntese da SBA-15, de representação $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^- \text{I}^+)$, é constatado que as espécies inorgânicas-orgânicas interagem entre si pela combinação de forças eletrostáticas, pontes de hidrogênio e interações de van der Waals.²⁷ Em literaturas mais recentes, esse mecanismo cooperativo de auto-organização para materiais SBA-15 foi confirmado e mais detalhado por técnicas de caracterização *in situ*.^{52,53} Dessa forma, visando o controle estrutural, surgiram diversos estudos de variação de parâmetros como: temperatura, copolímero tribloco, adição de cossolventes, outros surfactantes, aditivos orgânicos e eletrólitos.⁵⁴⁻⁵⁶ Entretanto, apenas poucos trabalhos discutem o efeito do tipo de ácido utilizado.^{28,29}

As bases conjugadas dos ácidos podem influenciar nas propriedades da micela, bem como na efetividade da interação entre o surfactante protonado (S^0H^+) e os silanois catiônicos (I^+), acarretando diferenças estruturais e de superfície nos materiais resultantes. É evidente que a morfologia da SBA-15 depende diretamente da energia local de curvatura presente entre a interface das espécies inorgânicas de sílica e as anfifílicas do copolímero tribloco,⁵⁷ assim como discutido na seção “1.3.2” em parâmetros de empacotamento das micelas. Logo, para entender como essas transformações possam ocorrer, é necessário entender as propriedades intrínsecas de cada ânion em contato com as espécies anfifílicas, dado pela série Hofmeister dos ânions.

1.3.4 - Tendência Hofmeister de ânions

A série Hofmeister de íons é uma ciência centenária que foi fundamentada em experimentos em sistemas com proteínas.⁵⁸ Os ensaios revelaram que soluções contendo eletrólitos geram diferentes curvas de solubilidade, as quais dependem linearmente do tipo de eletrólito.⁵⁹ Como os ânions possuem o efeito mais pronunciado que cátions, são mais estudados. De maneira geral, os íons são classificados em duas classes: Cosmotrópicos e Caotrópicos (FIGURA 1.3.7)



FIGURA 1.3.7. Alguns ânions Cosmotrópicos e Caotrópicos.

O critério adotado para a classificação dessa série de ânions, nos primeiros estudos, relacionou a mera interação desses eletrólitos com moléculas de água e os respectivos efeitos na rede de ligação de hidrogênio entre essas moléculas. Sendo assim, os ânions à esquerda do Cl^- na (FIGURA 1.3.7) foram classificados como “*water-structure-makers*”, Cosmotrópicos, ou ânions *salting-out*. Essas espécies, em água, por definição, são íons pequenos e são facilmente polarizáveis; logo, tendem a interagir fortemente com moléculas de água adjacentes, enrijecendo a mobilidade das moléculas do solvente. Já os ânions denominados “*water-structure-breakers*”, Caotrópicos, ou ânions *salting-in*; são ânions volumosos de baixa carga superficial que possuem baixa interação com a água, forçando a reorganização das moléculas do solvente e, conseqüentemente, permitindo maior mobilidade dos contraíons no sistema.^{58,59}

Diversos estudos foram realizados para avaliar o efeito desses eletrólitos em *templates* catiônicos (S^+), como os surfactantes brometo ou cloreto de alquiltrimetilamônio; os quais são utilizados em sínteses de sílicas mesoporosas ordenadas em meio ácido e básico.^{44,59–61} A partir dos resultados das sínteses em condições ácidas dessas sílicas ($\text{pH} < 2$, mecanismo S^+X^+), foi demonstrado que as micelas interagem mais fortemente com ânions Caotrópicos, e isso foi relacionado ao tempo necessário de cada eletrólito em formar a mesofase. Com isso, percebeu-se que quanto maior a interação do contraíon, mais rápido foi a polimerização da cadeia de siloxanos.^{44,60} Além disso, confirmando esse pressuposto em meio básico, a sequência dos ânions foi inversa, pois conforme detalhado no mecanismo anteriormente, o ânion passou a competir pelas micelas bem como as espécies de silicato aniônicas (mecanismo S^+T^-), as quais

induzem a formação da mesofase.⁴⁴ Portanto, pode-se perceber que a tendência se mantém independentemente do pH, sendo a mesma análoga à sistemas micelares isolados.⁶¹

As interações conhecidas entre o surfactante neutro de composição PEG-PPG-PEG e espécies inorgânicas em meio aquoso também são essencialmente controladas pela tendência Hofmeister dos ânions.^{28,31–33,62} Isso foi avaliado tanto em pH neutro monitorando as variações da tensão superficial;³³ quanto em pH ácido, utilizando caracterizações de SAXS/SANS in-situ para os estudos de modelagem de micelas.^{28,32} Não obstante, a adição de sais e outros aditivos também foi associado a tendência Hofmeister.^{31,62}

De modo geral, essa tendência é diretamente relacionada com a capacidade de hidratação desses eletrólitos. Ânions pouco hidratados, os caotrópicos (FIGURA 1.3.7, a direita de Cl^-), tendem a interagir com a fração hidrofóbica do surfactante (PPG), diminuindo o tamanho e aumentando a polidispersão das micelas.^{32,33} Em contraste, ânions hidratados ou cosmotrópicos (FIGURA 1.3.7, a esquerda de Cl^-), são capazes de interagir com a água em volta das frações hidrofílicas (PEG), gerando uma camada sob as micelas através da mudança da entropia de hidratação das moléculas de água que circundam o copolímero. Assim, essa interação leva ao aumento das micelas e a redução de sua polidispersidade, induzindo a formação de grandes aglomerados de micelas esféricas.^{32,33,63} Ambos efeitos são representados na FIGURA 1.3.8 abaixo.

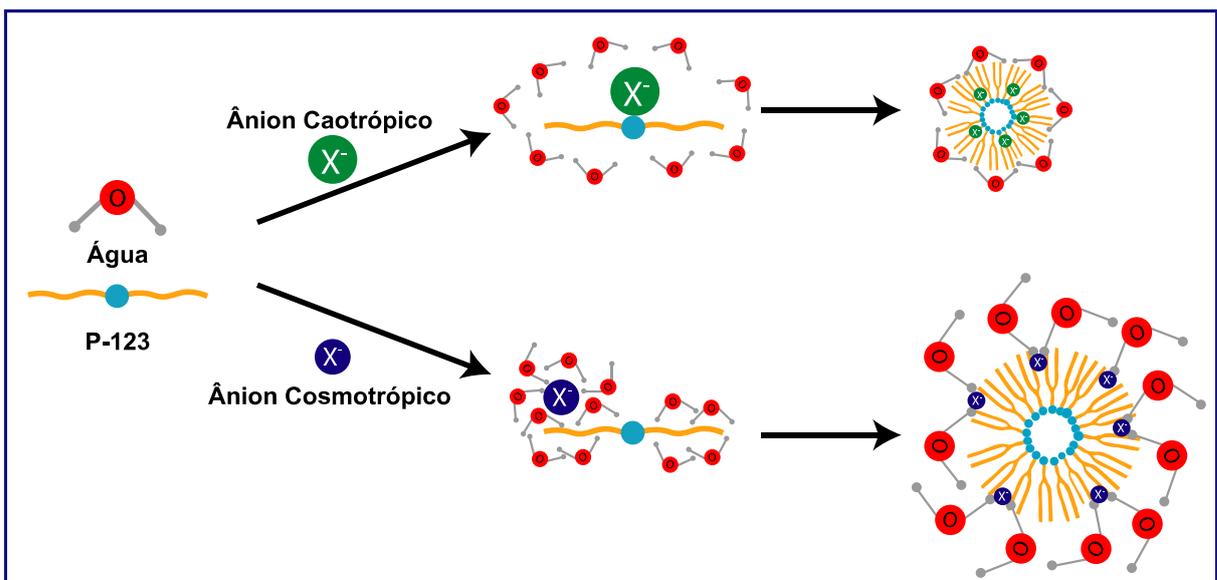


FIGURA 1.3.8. Esquema representando o efeito de ânions caotrópicos e cosmotrópicos.

Vale ressaltar, no entanto, que nos estudos dos efeitos de ânions Cosmotrópicos na síntese da SBA-15,^{28,32} utilizou-se diferentes concentrações ácidas, tornando a investigação não conclusiva. Como exemplo, não foi possível utilizar uma maior concentração de ácido fosfórico para atingir o mesmo pH da síntese padrão com HCl. Dessa forma, os resultados obtidos podem ser imprecisos, pois duas variáveis estão presentes: o tipo do ânion e sua concentração. Nesse contexto, como a taxa de hidrólise do TEOS depende do pH de síntese,⁴⁴ em uma síntese de lenta nucleação, realizada em pH = 2 (ponto isoelétrico da sílica) e com experimentos de longa duração, concluiu-se que o efeito do contraíon existe apenas para intermediar a morfologia nos estágios iniciais das sínteses, efeito claramente observável por experimentos de microscopia eletrônica de varredura (SEM).^{28,29} Porém, os materiais finais sintetizados apresentaram as mesmas propriedades estruturais. Segundo os autores,²⁹ o mecanismo de síntese dessa reação foi via $S^{0}I^{0}$;²⁹ e isso motiva a investigação nas condições de síntese originais da SBA-15 para avaliar o efeito do ânion em altas taxas de hidrólise do precursor de silício.

1.4 - METODOLOGIA

1.4.1 - Viscosimetria (proposta inicial do projeto, que foi redirecionada)

Os experimentos foram conduzidos no viscosímetro Cannon-Fenske Routine Viscometer – Schott, acoplado no controlador de temperatura CT 52, e o capilar Cannon-Fenske 520 00 (FIGURA 1.4.1). A prática experimental consistiu na adição primordial de 10 mL do solvente ao capilar, seguido pelo mergulho da vidraria ao banho de temperatura controlada e acoplamento da borracha ao tubo de maior diâmetro. Após o período de ambientação de temperatura, o equipamento é ligado e uma pressão é aplicada levando o líquido ao segundo bulbo superior. Por fim o equipamento retira a pressão aplicada e o líquido começa a escorrer; a partir do momento que o menisco atinge à primeira marcação da janela de escoamento, o próprio equipamento inicia a cronometragem do tempo até a segunda marcação, em segundos. Esse tempo então é caracterizado como “ t_{solvente} ”.

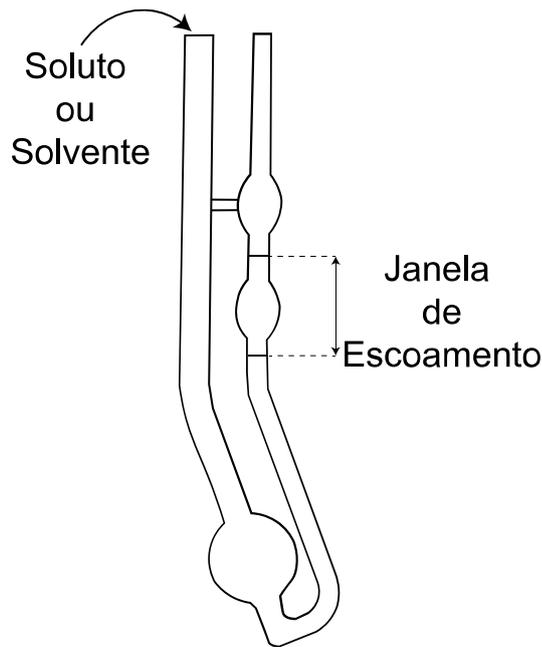


FIGURA 1.4.1. Capilar do tipo Canon Fenske utilizado nos experimentos de viscosimetria.

Posteriormente, após o descarte do solvente, a vidraria é enxaguada com água destilada, seguida pela adição do soluto contendo o copolímero e o solvente, para ambientar o sistema. Após o descarte, 10 mL do soluto é adicionado ao capilar e o mesmo procedimento operacional do solvente é realizado. O tempo de escoamento mensurado pelo equipamento é denominado “t”. Análises do solvente e do soluto foram realizadas em duplicata, e esses dados possibilitam a obtenção da viscosidade relativa “ η_{rel} ” (equação 1.7), a qual também pode ser manipulada matematicamente para os valores de viscosidade específica “ η_{esp} ” (equação 1.8) e reduzida “ η_{red} ” (equação 1.9), consecutivamente, sendo “C” a concentração do copolímero.⁶⁴

Viscosidade relativa

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_{solvente}} \quad 1.7$$

Viscosidade específica

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad 1.8$$

Viscosidade reduzida

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad 1.9$$

Com isso, feito as devidas manipulações, é possível traçar o gráfico de Huggins, relacionando a viscosidade reduzida pela concentração do copolímero. O coeficiente linear desse gráfico “ η ” é denominado de viscosidade intrínseca, e é dado pela equação da reta adquirida comumente para surfactantes não carregados (equação 1.10).⁶⁵ A constante de Huggins “ k_H ” está implícita no coeficiente angular dessa equação, a qual é utilizada para determinação da massa molar de polímeros.

Viscosidade Intrínseca

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot C \quad 1.10$$

Estudos preliminares envolveram ensaios com o surfactante utilizado nas sínteses das sílicas mesoporosas deste projeto de pesquisa. Entretanto, como a faixa da concentração micelar crítica (CMC) do surfactante Pluronic P123 (massa molar ≈ 5800) de composição [PEG]₂₀[PPG]₇₀[PEG]₂₀ é muito baixa,⁶⁶ a sensibilidade da técnica e o capilar disponível para os ensaios de viscosidade não foram eficazes em determinar a viscosidade relativa. Portanto, outro copolímero tribloco de mesma composição química, mas maior peso molecular e caráter polar foi escolhido, o qual é utilizado para síntese da sílica mesoporosa cúbica SBA-16, o surfactante Pluronic F127 (massa molar $\approx 12500 \text{ g mol}^{-1}$) [PEG]₉₉[PPG]₆₅[PEG]₉₉.

Os experimentos foram planejados para avaliar o efeito do ácido na faixa de concentração de copolímero de $0,48 \text{ mmol L}^{-1}$ à $1,84 \text{ mmol L}^{-1}$, adequando-se a faixa da concentração micelar crítica (CMC) de F-127;⁶⁶ e as condições ácidas equivalentes à síntese de SBA-15 ($\approx 1,6 \text{ mol L}^{-1}$), no intuito de manter uma alta concentração de contraíons. A temperatura utilizada foi de $25^\circ\text{C} (\pm 0,01)$, pois na temperatura de síntese, a 40°C , a CMC do material iria reduzir em valores não interessantes para técnica utilizada. 100 mL da concentração ácida foi preparada com a desejada concentração do surfactante para a análise, cada ponto foi coletado em duplicata.

1.4.2 - Síntese da SBA-15 com diferentes ácidos

As sínteses se basearam nas condições realizadas de acordo com a síntese original,²⁷ e os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio. Logo, em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 4,00 g do agente direcionador Pluronic-123 (Aldrich, massa molar $\approx 5800 \text{ g mol}^{-1}$), seguido por 30,0 g de H₂O deionizada e 116,5 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ de ácido (HCl, HBr, HNO₃, HI, HClO₄ ou ácido p-toluenossulfônico) ou ácido sulfúrico 1,98 mol L⁻¹. A mistura reacional foi agitada até a solubilização do surfactante à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura reacional foi aquecida em um banho de silicone com agitação à 35°C. Após o período de 1 hora de aquecimento, adicionou-se 8,5 g de TEOS (Aldrich 98%) e mantida nas condições de agitação e aquecimento de 35 °C por 24 horas. Posteriormente, a mistura reacional foi vertida um copo de Teflon de 250 mL que é introduzido em uma autoclave de aço, seguido para o tratamento térmico em uma estufa a 100 °C, permanecendo por 24 h. Nessa etapa, para a síntese com HClO₄, por motivos de segurança, a reação foi realizada em refluxo.

Por fim, após o tratamento hidrotérmico, os sólidos resultantes foram filtrados em um funil de Buchner e lavados com 4 L de água destilada. Os produtos foram secos ar por 24 horas e então calcinados à 550 °C por 10 h.

Vale ressaltar, que o K_a do segundo próton do H₂SO₄ é de apenas $1,2 \times 10^{-2}$ e, portanto, praticamente não ioniza nas condições da reação. De qualquer forma, calculamos a ionização desse próton, e para se obter 2 mol L⁻¹ de próton (mesma concentração dos outros ácidos) é necessário preparar uma solução 1,98 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

1.4.3 - Caracterizações

1.4.3.1 - Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)

Análise termogravimétrica das amostras não calcinadas foram conduzidas no equipamento SDT Q650, TA Instruments. O experimento foi realizado em atmosfera de ar sintético, com a rampa de 10 °C min⁻¹

1.4.3.2 - Fluorescência de Raios – X (FRX)

A fim de analisar a presença de ânions residuais nas sílicas mesoporosas, as amostras calcinadas foram caracterizadas por fluorescência de raios - x no equipamento EDX-720.

1.4.3.3 - Difração de raios - X

As análises de difração de raios - X foram realizadas no equipamento Rigaku Multiflex, com a amostra calcinada em forma de pó, empregando radiação $K\alpha Cu$ ao passo de $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$. A análise foi realizada a baixo ângulo de $0,85$ a $3,5^\circ$ (2θ). O cálculo de células unitárias, foi feito a partir da fórmula de espaçamento hexagonal de estruturas (equação 1.11), a qual foi substituída pelos índices de Miller h, k, l (100). Em seguida, aplicando a Lei de Bragg nessa fórmula (equação 1.12), é possível obter a equação utilizada para determinar a célula unitária “ a_0 ” de materiais SBA-15 (equação 1.13).

Espaçamento hexagonal de estruturas

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad 1.11$$

Lei de Bragg

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad 1.12$$

Cálculo de célula unitária

$$a_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \text{ sen } \theta} \quad 1.13$$

1.4.3.4 - Fisissorção de N_2 à $-196^\circ C$

Os experimentos de fisissorção de nitrogênio à $-196^\circ C$ foram realizados no equipamento Micromeritics ASAP 2020. Primeiramente, as amostras foram submetidas ao

processo de pré-tratamento, com uma rampa de $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 150° C , mantida por 600 minutos. A obtenção dos pontos se deu no intervalo de pressão relativa P/P_0 de 10^{-3} a 0,98.

Partindo do princípio de que a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é considerada uma ferramenta matemática inadequada para calcular a área superficial de sólidos que contenham microporos⁶⁷⁻⁶⁹ como a SBA-15,^{70,71} optamos por calcular apenas a área externa por t-plot ou *statistical film thickness*, bem como o volume de microporos em função da equação de Harkins e Jura, no intervalo de 0,4 a 0,6 nm de espessura de filme que apresentou uma linha reta.^{72,73} O volume total de mesoporos foi determinado pelo volume adsorvido na pressão parcial próxima a 0,95. Para o cálculo de diâmetro e a respectiva avaliação da distribuição de poros, a equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi utilizada com a correção de espessura de Kruk-Jaroniec-Sayari, assim como é tipicamente feito para materiais tipo SBA-15.⁷⁴⁻⁷⁶

1.4.3.5 - Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (MAS-RMN)

As análises foram realizadas com amostras calcinadas no espectrômetro Bruker Avance III 400. Ao preencher o rotor de zircônia (80 μL), ele é submetido ao campo magnético e rotacionado no ângulo mágico de $54,74^{\circ}$.

Os experimentos de ^{29}Si foram realizados pelo método HPDEC (High-power decoupled) na frequência de 5 kHz, com intervalo de obtenção (D_1) de 400 s e o número de scans foi de $N_s = 256$. O padrão de ^{29}Si utilizado foi o DSS (Trimetilsililpropanossulfonato de sódio). A deconvolução dos sinais de Si foi realizada no software PeakFit v4.12 em que fora aplicado a equação “Voigt Area G/L” para identificação das bandas Q_2 , Q_3 e Q_4 . Além disso, a linha base utilizada foi “constante, D2”. Com esses valores é possível determinar a taxa de condensação dos materiais pela equação abaixo.

Taxa de condensação

$$\frac{Q^4}{Q^3+Q^2} \quad 1.14$$

1.4.3.6 - Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e controle de temperatura de dessorção

O estudo da superfície do material foi realizado por infravermelho com transformada de Fourier no espectrofotômetro do modelo Nicolet 4700 Nexus FTIR, Thermo Fischer Scientific, com detector MCT criogênico e uma cela de Transmissão. Os espectros foram obtidos no método de 64 varreduras, e, em uma janela de CaF₂, a aquisição foi realizada no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com a resolução de 4 cm⁻¹.

O experimento consistiu em avaliar a intensidade da banda referente ao silanol em diversas temperaturas, sendo elas: temperatura ambiente, 100, 200, 300 e 400°C. Com uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, as amostras calcinadas foram mantidas por 30 min em cada temperatura para atingir o equilíbrio antes da coleta dos dados. Todos os experimentos utilizaram He como gás de arraste com a vazão de 40 mL min⁻¹. As amostras foram compactadas em formato de *pellets* cilíndricos autossuportados e abalançadas, para que, a partir da densidade das pastilhas (massa/área), fosse possível normalizar os espectros.

1.5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.5.1 - Estudos de viscosidade: variação do ânion em surfactantes Pluronic

Técnicas de observação *in situ* são análises de alto custo e geralmente de baixa disponibilidade, por isso, o presente projeto procurou avaliar o efeito do contraíon a partir de parâmetros de viscosidade com o surfactante utilizado na síntese materiais do tipo SBA. Esse tipo de análise convém como um alicerce para identificar transformações físico-químicas reafirmadas por outras técnicas de caracterização.⁷⁷⁻⁷⁹ Porém, os resultados adquiridos não foram promissores para conclusões precisas do efeito do ânions nas micelas de surfactantes Pluronic P123 e F127, sendo necessário o redirecionamento do projeto. De toda forma, nesta seção é descrita a trajetória traçada.

O comportamento do copolímero interagindo com diferentes contraíons, em meio aquoso, pode dar indícios sobre a transição de micelas esféricas para cilíndricas (*sphere-to-rod*); e esse fenômeno resulta no aumento da viscosidade dada as mudanças das propriedades físico-químicas da solução.^{77,80}

Com isso, a taxa de crescimento micelar avaliada por viscosimetria através da adição de sais foi condizente com a série Hofmeister de ânions para o agente direcionador de estrutura P-123 utilizado na SBA-15; sendo os ânions cosmotrópicos (F^- e PO_4^{3-}) responsáveis em induzir esse crescimento.⁷⁷ Outra característica que pode ser avaliada é a viscosidade intrínseca, a qual é derivada da viscosidade relativa a partir das equações 1.8 e 1.9. A diminuição do coeficiente linear do gráfico traçado por concentração de Pluronic F127 e a viscosidade reduzida, em contato com distintos ânions, pode ser atribuído a desidratação das frações de polietileno glicol (PPG) do copolímero tribloco.⁷⁸ E essa diminuição foi observada na presença de líquidos-iônicos catiônicos, e os resultados foram atrelados à tendência Hofmeister de ânions caotrópicos (FIGURA 1.3.7), ou seja, quanto maior a caotropicidade do ânion, menor foi a micela.⁷⁸

Contudo, nos ensaios preliminares, como a faixa da concentração micelar crítica (CMC) do surfactante Pluronic P123 de composição $[PEG]_{20}[PPG]_{70}[PEG]_{20}$ é muito baixa,⁶⁶ a sensibilidade da técnica e o capilar disponível para os ensaios de viscosidade não foram eficazes em determinar a viscosidade relativa, pois o tempo de escoamento “t” foi equivalente ao “ $t_{solvente}$ ” na faixa de concentração escolhida. Portanto, outro copolímero tribloco de mesma estrutura, mas maior peso molecular e caráter polar foi escolhido, o qual é utilizado para síntese da sílica mesoporosa cúbica SBA-16, o surfactante Pluronic F127 $[PEG]_{99}[PPG]_{65}[PEG]_{99}$.

Então, para fins comparativos, os testes de viscosidade foram realizados sem aditivos, constando somente com a solução aquosa do copolímero F127. O comportamento do copolímero em água na medida que há aumento do log da concentração, assim como visto em outros trabalhos, aumenta exponencialmente.⁸⁰ Entretanto, no sistema com o ácido utilizado na síntese convencional da SBA-15, esperava-se que fosse possível avaliar a desidratação da cadeia hidrofóbica do surfactante, observado em outros sistemas com a adição de sais de ânions com caráter cosmotrópico à solução,⁷⁸ de acordo com a propriedade intrínseca do cloreto.³² Os experimentos com HCl foram interrompidos ao não notar diferenças em relação a tendência de $F127 + H_2O$, e o efeito discutido é explícito na FIGURA 1.5.1 abaixo.

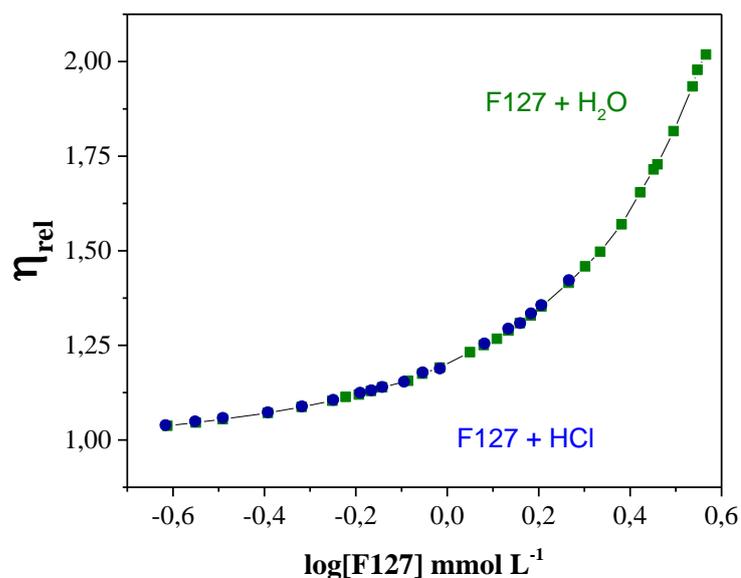


FIGURA 1.5.1. Viscosidade relativa com o aumento do log da concentração do copolímero nos sistemas F-127 + H₂O e F-127 + HCl.

Analogamente, ambos experimentos não apresentaram diferenças de viscosidade intrínseca, efeito expresso pelo coeficiente linear da equação da reta dada pelo gráfico de viscosidade reduzida pela concentração de F127 (FIGURA 1.5.2). A diferença entre os coeficientes poderia ser atrelada ao parâmetro de empacotamento das micelas “g” (equação 1.4), dado pela desidratação da cadeia hidrofóbica, e, como consequência, a alteração da morfologia das micelas. Entretanto, não foi possível observar nenhum efeito, pois as retas geradas foram muito semelhantes, de acordo com os pontos adquiridos por duplicata na TABELA 1.1 abaixo.

TABELA 1.1. Dados coletados e tratados com as equações 1.7,1.8 e 1.9, consecutivamente, para obtenção do gráfico de viscosidade intrínseca pela concentração do copolímero nos sistemas F-127 + H₂O e F-127 + HCl.

H₂O + [F127] (mmol L⁻¹)	η_{red} L mol⁻¹	HCl + [F127] (mmol L⁻¹)	η_{red} L mol⁻¹
0,48	181,65	0,48	184,14
0,56	184,62	0,56	188,61
0,60	189,99	0,64	193,56
0,64	187,01	-	-
0,68	190,18	0,68	192,07
0,72	192,62	0,72	194,37
0,82	190,51	0,80	191,12
0,88	198,58	0,88	202,18
0,96	198,74	0,96	195,92
1,12	207,10	-	-
1,20	208,73	1,21	211,58
1,28	208,19	-	-
1,36	212,30	1,36	216,31
1,44	214,18	1,44	213,88
1,52	215,85	1,52	219,37
1,61	219,47	1,61	222,01
1,84	225,23	1,85	228,67

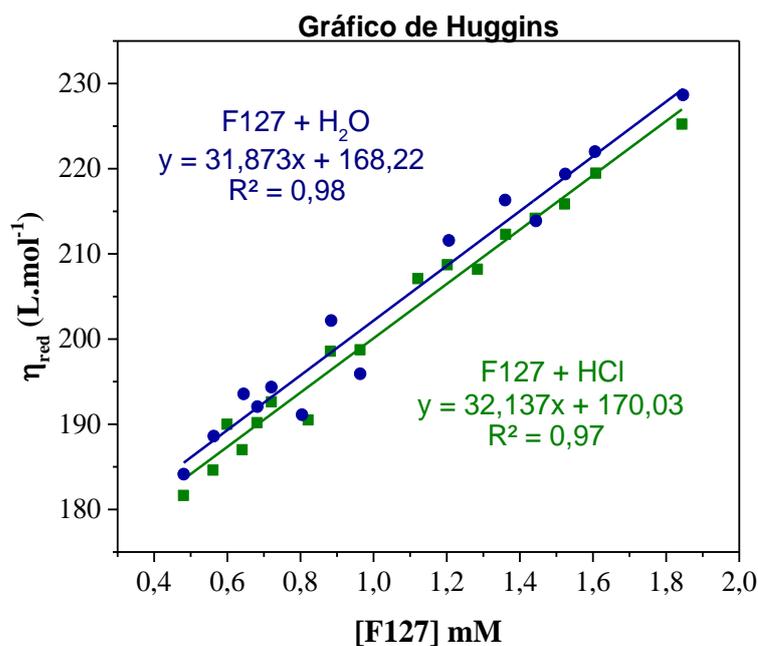


FIGURA 1.5.2. Comparação dos gráficos de Huggins entre o sistema H₂O + F-127 e HCl 2M + F-127.

Outro fator não menos importante, foi a formação de uma reta, tipicamente de surfactantes não carregados.⁶⁵ Isso entra em contradição a literatura,²² pois o meio que o copolímero foi submetido ([HCl] = 1,6 mol L⁻¹), propicia a protonação das partições de polietileno glicol, gerando cargas positivas que participam ativamente do mecanismo cooperativo de auto-organização de micelas.

O fator que pode ter sido definitivo para a baixa sensibilidade do sistema proposto foi a escolha do capilar dos experimentos de viscosimetria. O baixo tempo de escoamento leva a praticidade, mas para avaliar efeitos minuciosos (possivelmente associados ao cloreto),⁷⁹ pode-se exigir de outras técnicas ou metodologias específicas. Dessa forma, diante das informações não conclusivas adquiridas através dessa etapa inicial do projeto de mestrado, optou-se pelo redirecionamento da pesquisa para aspecto mais prático, buscando avaliar o efeito do ânion a partir das propriedades estruturais e texturais da sílica mesoporosa SBA-15 sintetizada com diferentes ácidos.

1.5.2 - Efeito do precursor ácido na síntese da SBA-15

1.5.3 - A interação dos ânions e a formação mesofásica

Estudos da literatura indicam que a força de interação dos ânions na formação de sílicas mesoporosas, para sistemas com surfactantes catiônicos, é relacionado ao tempo de precipitação de sílicas mesoporosas,^{44,59,60,81} ou seja, quanto mais forte a interação, melhor será a blindagem da repulsão entre as micelas e mais rápido será a formação das cadeias de siloxanos.^{44,59,60} No entanto, a síntese da SBA-15 ocorre em diferentes passos dado pelas seguintes transições: micelas esféricas, micelas esferas-cilindros, micelas cilíndricas ou *rod-like* e, por fim, a formação do material 2D hexagonal.²⁸ Essa evolução em função do tempo é evidenciado pela FIGURA 1.5.3. Na figura, é interessante observar que a velocidade de formação das micelas esféricas até o início da formação das micelas na forma de bastão (início da barra vermelha) ocorre seguindo a tendência de Hofmeister inversa, ou seja, na ordem SO_4^{2-} ; Cl^- ; Br^- , NO_3^- . Porém, a formação final do material 2D (barra verde), segue a ordem direta. Apesar desse estudo ser bem detalhado, a concentração de H_2SO_4 utilizada foi metade da dos outros ácidos, de forma que os autores consideraram o ácido como diprótico, o que está incorreto no pH utilizado.⁸²

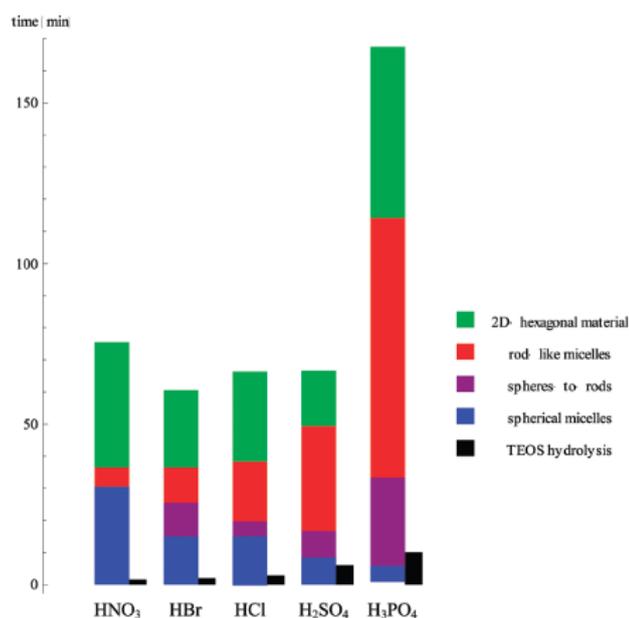


FIGURA 1.5.3. Evolução da síntese com diferentes ácidos em função do tempo. Resultados da modelagem dos valores obtidos por estudos de SAXS in-situ. Retirado da referência.²⁸

Em nossos estudos observamos o tempo de formação do sólido na síntese da SBA-15 com diferentes ácidos e os dados são mostrados na TABELA 1.2. É claro que a formação do sólido não significa que houve a formação da estrutura SBA-15, porém indica a velocidade de nucleação da sílica em torno da micela. No entanto, observou-se a ordem inversa da tendência Hofmeister, indicando que o ácido sulfúrico promove a mais rápida formação da sílica, inclusive, sendo a metade do tempo observado para o HCl. Não obstante, essa nova sequência traz um conflito dos pressupostos utilizados nos estudos *in situ*,²⁸ pois os ânions de mais fraca interação, os cosmotrópicos, parecem estar beneficiando a polimerização da cadeia de siloxanos. Contudo, esse tipo de observação, pode ser referente a transição de micelas esféricas para micelas em bastões, que, segundo o mecanismo de síntese detalhado na seção “1.3.3”, é relacionado ao início da parcial polimerização dos oligômeros de sílica.

TABELA 1.2. Tempo de precipitação de sínteses de SBA-15 com diferentes ácidos

Precursor ácido	Tempo de precipitação (min)
H ₂ SO ₄	18
HCl	32
HBr	39
HNO ₃	42
HI	180
HClO ₄	240

Vale ressaltar, que apenas a evidência visual não é o suficiente para determinar esse tipo de transição. Portanto, mais estudos são necessários para conjecturar o verdadeiro efeito do ânion no processo de formação mesofásica, pois como há uma grande quantidade de variáveis envolvidas nesse processo,²⁸ isso foge do escopo do presente projeto. Nesse sentido, pode-se citar que além das interações entre os ânions, micelas e silicatos, o etanol oriundo da hidrólise do precursor de silício pode afetar o processo de organização de maneira distinta para cada ânion de diferente natureza, pois assim como esse composto pode ser considerado como um cossolvente, ele também atua como perturbador do sistema.⁸¹

1.5.4 - Análises de ATG/DTG

Os materiais recém-sintetizados foram submetidos às análises termogravimétricas visando avaliar a porcentagem de matéria orgânica que restaram nos poros após a filtração (FIGURA 1.5.4a). Os resultados indicam que, com exceção da síntese com H_2SO_4 , o teor de matéria orgânica final foi similar para os materiais sintetizados com HCl, HNO_3 e HBr (55~58%).

Durante o processo de síntese, é de conhecimento comum que ocorra a hidrólise das frações de éteres do surfactante que é catalisado pelo meio ácido (equação 1.13).^{63,83,84} Sendo assim, percebe-se, por algum motivo desconhecido, que para a síntese com o ácido diprótico a degradação pode ser de certa forma mais efetiva, mas o fenômeno requer um estudo mais aprofundado para confirmar esse pressuposto. Essa característica oferece uma possível vantagem ao material, pois a síntese realizada com H_2SO_4 poderá ser submetido a processos menos agressivos de retirada de template, os quais induzem o encolhimento da célula unitária e a redução da população de silanóis. Esse fenômeno é relacionado a altas temperaturas de calcinação, que ocasionam eliminação de moléculas de água e condensação dos silanóis.^{40,75}

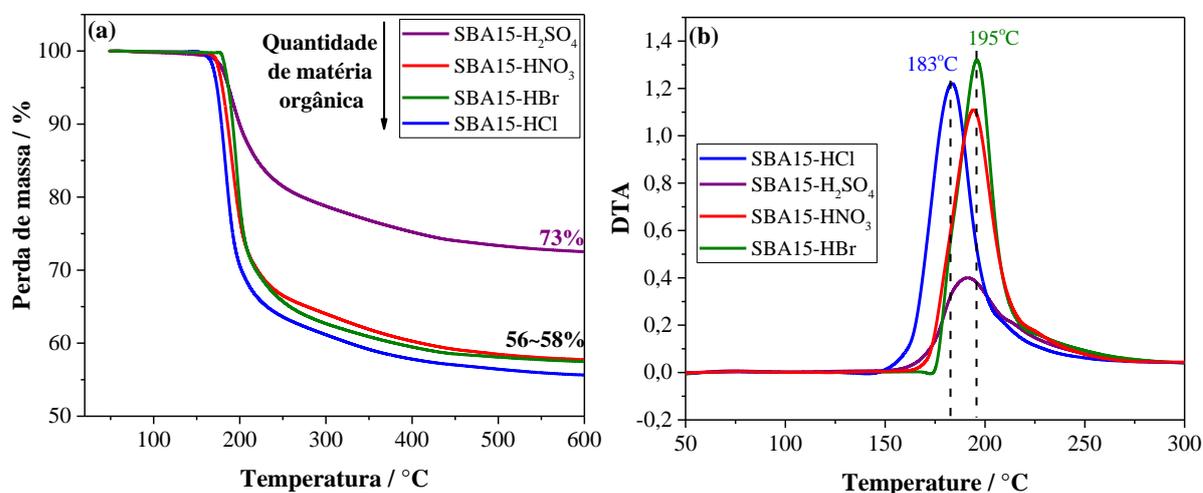
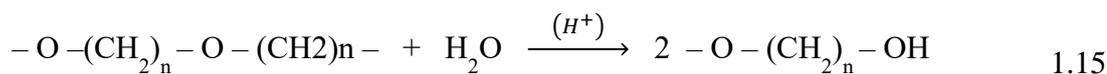


FIGURA 1.5.4. (a) Perda de massa em função da temperatura por ATG e (b) sua derivada DTG.

Hidrólise do éter do surfactante catalisado em meio ácido



Interessantemente, ao observar o gráfico de DTG para síntese padrão da SBA-15 com HCl (FIGURA 1.5.4b), é perceptível a menor temperatura necessária (183°C) para calcinação da matéria orgânica em comparação aos outros materiais (195°C). Essa menor temperatura, em estudos de extração de template, é relacionada com a maior acessibilidade da matéria orgânica nos poros do material.⁸⁵ Logo, isso pode ser diretamente relacionado com a presença de cloreto residual na estrutura da SBA-15, pois conforme reportado pela literatura,⁸⁶ durante a combustão da matéria orgânica acompanhada com um espectrômetro de massas, percebeu-se a presença de HCl, o qual pode estar catalisando a degradação do copolímero para álcoois (equação 1.15), os quais são moléculas menores e, portanto mais acessíveis para a degradação.

1.5.5 - Ânions residuais

Havendo a possibilidade de que ânions residuais estejam presentes no material final na síntese padrão da SBA-15 com HCl,^{83,86} uma questão que nos pareceu importante foi avaliar se em sínteses com diferentes ácidos possam ocasionar no mesmo efeito de impregnação indesejável desses ânions nos materiais calcinados. No caso da SBA-15-HNO₃, a análise é desnecessária, pois nitrato decompõe até aproximadamente 300 °C,⁸⁷ e todas as sínteses são calcinadas por 550°C por 10 horas. Portanto, realizamos a quantificação Cl, S e B por fluorescência de raios-X (FRX), conforme explícito na TABELA 1.3.

Os resultados demonstram que a SBA-15-HCl, de fato, apresentou uma quantidade significativa de cloreto residual, o que pode ser uma questão importante para a aplicação catalítica desses materiais. Como exemplo, estudos anteriores revelam que Cl residual podem atuar no processo de desativação de catalisadores.^{88,89} Em nanopartículas de cobre suportadas, baixas concentrações de cloreto geram a formação de Cu(I)Cl, uma espécie química altamente móvel sob a superfície, que acelera o processo indesejável de coalescência das nanopartículas de cobre.⁹⁰

No caso da SBA-15-H₂SO₄, mínimos traços de sulfato também foram identificados, enquanto para a SBA-15-HBr, nenhum traço de brometo remanesceu no material final. Com isso, estabelecendo um panorama com a literatura, apenas um estudo avaliou a presença de ânions residuais na síntese de SBA-15 com diferentes ânions,²⁹ a partir de análises de raios-X por dispersão de energia (EDX). Nesse caso, a concentração de Cl e S foram muito baixas para serem detectadas. Já ao elemento N, sua detecção não foi constatada por análise elemental; bem como Br não foi identificado tanto por EDX como por titulação do material recém-sintetizado com AgNO₃ (não houve precipitação de AgBr).²⁹ É importante mencionar que EDX acoplado à SEM é uma técnica muito menos sensível que FRX e, portanto, nossos estudos confirmam a presença de ânions residuais. Nesse contexto, percebe-se que a substituição do HCl por outro precursor ácido pode contornar esse empecilho para síntese da SBA-15.

TABELA 1.3. Ânions residuais de diferentes sínteses por FRX e razão molar entre silício e contraíon (Si/X⁻).

Precursor ácido utilizado na síntese	Porcentagem molar de X⁻ em relação a SiO₂	Razão molar Si/X⁻	[X⁻] mmol g⁻¹
HCl	0,43%	76,5	0,216
H ₂ SO ₄	0,01%	23037,8	0,004
HBr	0,00%	-	-

1.5.6 - Difração de raios-X (DRX) das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos

As sínteses dos materiais tipo SBA-15 seguiram a metodologia da síntese original,²⁷ e os parâmetros de síntese foram padronizados da maneira mais restrita possível, para garantir a reprodutibilidade. Para tanto, construímos autoclaves idênticas, utilizamos chapas de agitação com controle digital de temperatura, além de balões e barras magnéticas adequadas para o volume da solução.

Como esperávamos pequenas alterações nos parâmetros estruturais e texturais dos materiais, buscamos garantir que nossa metodologia era finamente reprodutível e, portanto,

as sínteses e caracterizações foram realizadas em triplicata. De fato, a reprodutibilidade na síntese de sílicas mesoporosas constantemente vem à tona em discussões e em respostas de revisores de revistas científicas. Os difratogramas de raios-X (DRX) das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos são mostrados na FIGURA 1.5.5.

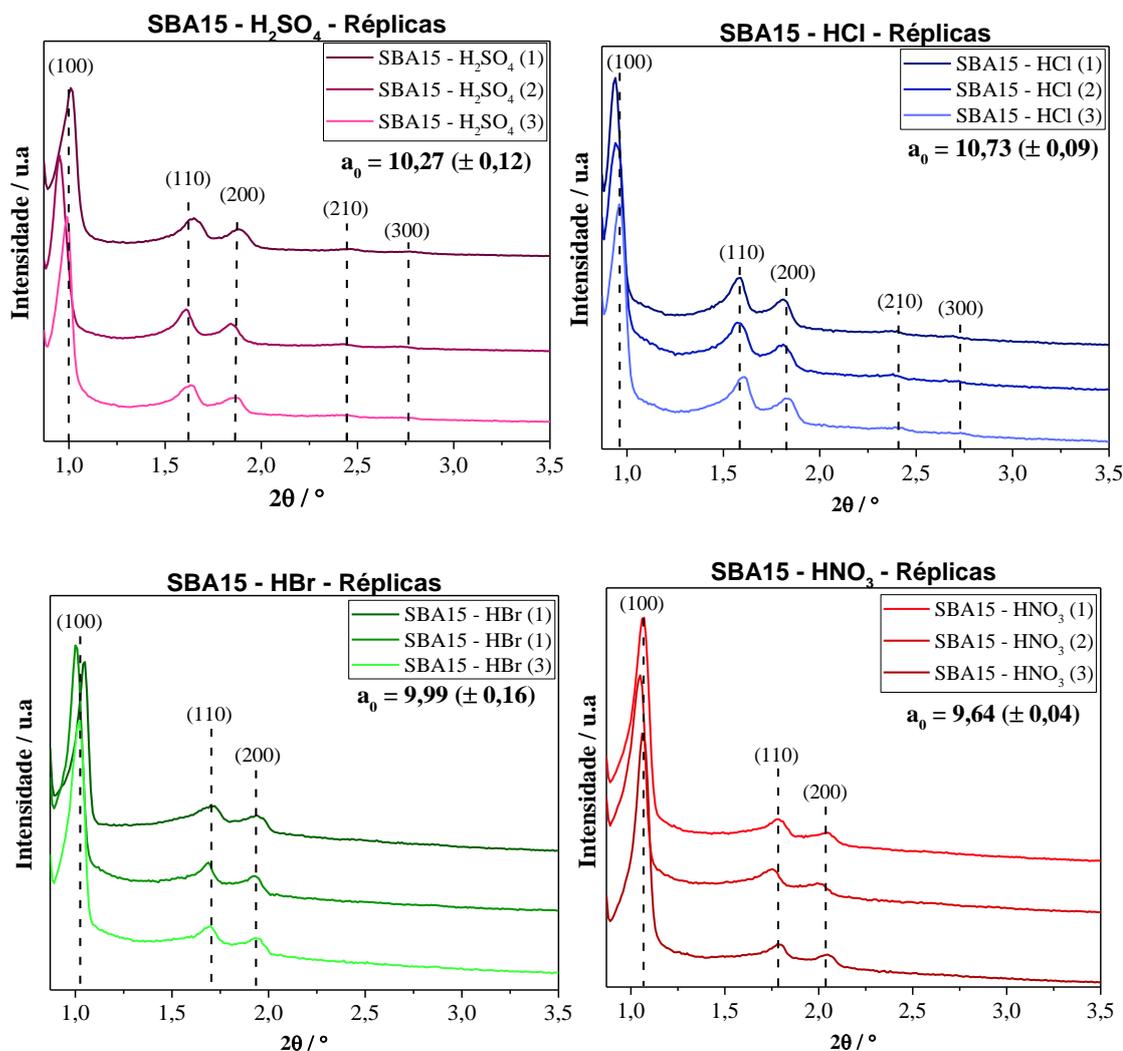


FIGURA 1.5.5. Difratogramas de raios-X das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos.

Materiais do tipo SBA-15 apresentam até 5 picos bem definidos por análises de DRX na região de baixo ângulo ($2\theta > 3,5^\circ$). Tais picos são denominados, em ordem crescente de sua aparição em 2θ °, de (100), (110), (200), (210) e (300),²² porém, tipicamente, apenas os 3 primeiros são observados. Esses índices de difração correspondem a distância entre planos,

possibilitando o cálculo de célula unitária. Os picos devem ser matematicamente relacionados para corresponder ao arranjo hexagonal resultante do empacotamento de cilindros micelares.⁹¹ Sendo assim, a posição dos picos devem seguir: $(100) 2\theta = x$; $(110) 2\theta = \sqrt{3}x$; $(200) 2\theta = 2x$; e $(210) 2\theta = \sqrt{7}x$; como ilustrado abaixo (FIGURA 1.5.6).

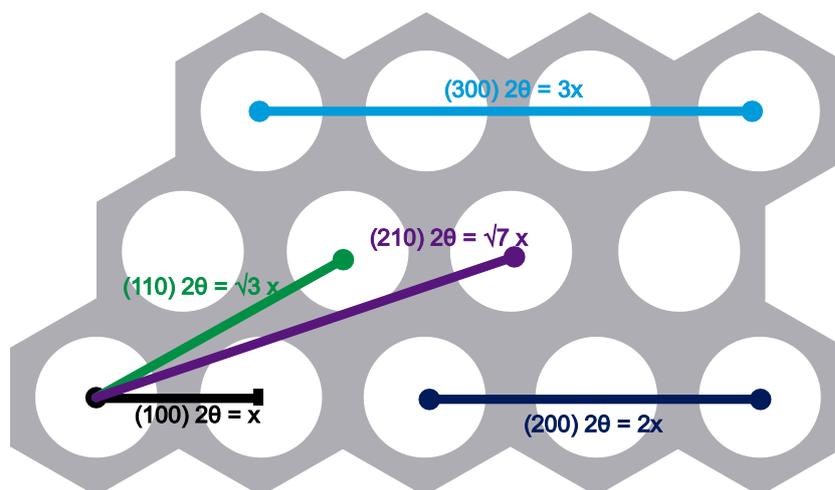


FIGURA 1.5.6. Organização hexagonal dos poros: relação matemática entre os planos.

Diante disso, ao observar os difratogramas de DRX dos materiais sintetizados com H_2SO_4 , HCl , HBr e HNO_3 ; é possível identificar a formação de estruturas hexagonais devido a presença dos picos característicos da SBA-15. Embora todos os materiais sejam ordenados, é bastante notável que os sintetizados com HCl e H_2SO_4 apresentam também os picos referentes aos índices de Miller (210) e (300) , indicando uma excelente organização à longa distância.

Essa maior ordenação pode ser referente ao efeito dos contraíons hidrogenossulfato e cloreto, ânions de maior caráter cosmotrópico dentre os estudados. Por definição, eles possuem a tendência em organizar a estrutura da água a partir do fortalecimento das interações de hidrogênio, dado a afinidade dos eletrólitos com o solvente em questão.³³ Dessa forma, a sílica pode substituir a água de hidratação do ânion e se condensa sob um “molde” mais bem organizado. Em experimentos de microscopia eletrônica de varredura (SEM),^{28,59} observa-se grãos de sílica alongados resultantes da síntese com ânions

cosmotrópicos, os quais, analogamente aos resultados do presente projeto por DRX, apresentam uma ordenação bem definida.

Em particular, as vantagens atreladas aos materiais mais bem ordenados é dado, principalmente, pela menor limitação difusional,⁵¹ permitindo o ótimo acesso de reagentes à sítios catalíticos na catálise, e uma boa superfície de difusão para aplicação em eletroquímica, por exemplo.^{51,92}

Os valores do parâmetro de célula unitária foram calculados pela equação 1.13 e os valores médios com desvio padrão são mostrados na FIGURA 1.5.5. Pode-se observar que houve um valor muito baixo do desvio nos valores das triplicatas, confirmando a alta reprodutibilidade das sínteses e que todas as variações observadas são, de fato, relacionadas ao efeito do ácido utilizado.

Esses dados de célula unitária aumentam na seguinte ordem em relação ao ânion existente no meio reacional: $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{HSO}_4^- < \text{Cl}^-$. A tendência observada é condizente com a série Hofmeister dos ânions que, no entanto, deve ser complementada com o ânion hidrogenossulfato. Para isso, os valores de energia livre de Gibbs de hidratação desses ânions (TABELA 1.4) deve ser levado em conta, pois pode ser um dos parâmetros determinantes da série.^{33,59} Ou seja, é possível conjecturar que os valores de célula unitária dependem da interação desses ânions com o solvente, já que esse efeito estrutural também foi relatado por outros autores.⁶²

TABELA 1.4. Energia livre de Gibbs de hidratação

Ânion	$\Delta G_{\text{hidratação}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
SO_4^{2-} ^(a)	-975
Cl^- ^(a)	-344
HSO_4^- ^(a)	-330
Br^- ^(b)	-314
NO_3^- ^(a)	-286
ClO_4^- ^(a)	-229

^(a) Referência,⁹³ ^(b) Referência.⁵⁹

Ademais, percebe-se que esse fenômeno poderia estar atrelado com o tamanho das micelas, assim como observado em outro trabalho de estudo *in-situ* com SAXS.³² Então, já que o surfactante forma micelas que variam de tamanho com o ácido, é razoável admitir que a célula unitária também seja menor de acordo com o ácido utilizado na síntese da SBA-15.

Apesar que em meio neutro seja discutido que há um efeito pronunciado do ânion em relação a camada de hidratação do copolímero tribloco, dado as característica *salting-out* e *salting-in* dos ânions (estudo com adição de sais);³³ em meio ácido foi observado que há o fortalecimento entre as ligações de hidrogênio entre as micelas dado resultados de fluorescência em estado estacionário com pireno, e do deslocamento das bandas de estiramento C-H por FTIR para regiões de mais alta energia em um sistema de P-123 + HCl.⁶³ Nesse sentido, os ânions caotrópicos Br⁻ e NO₃⁻ ainda mantiveram uma boa ordenação estrutural da SBA-15 possivelmente pelo fato do meio ácido permitir a formação de suficientes agregados micelares para a precipitação do material com periodicidade de poros; logo, o efeito de desidratação das micelas não é efetivo diante a alta interação de hidrogênio nos agregados, suportando a não perda de água da camada de hidratação das micelas apontada no estudo *in-situ*.³² Essa observação indica que as propriedades estruturais dos materiais não são essencialmente controladas pela capacidade de hidratação dos ânions. No entanto, vale ressaltar que diferenças no parâmetro de célula unitária não representam necessariamente uma vantagem ou desvantagem para a SBA-15, mas fica claro que esse parâmetro pode ser controlado, dentro de um limite, variando o ácido utilizado.

Em relação às sínteses, outro fator que precisa ser levantado é a periculosidade de se usar ácido nítrico. Esse ácido, decompõe-se com temperatura, levando a formação de gases NO_x que aumentam a pressão durante o tratamento hidrotérmico. De fato, após a síntese observamos deformação no copo de teflon, que também ficou manchado de marrom. A Equação 5.1 ilustra uma das reações de decomposição do HNO₃.



Esse tipo de característica dificulta a aplicação dessa síntese em grandes escalas, devido a periculosidade das espécies de NO_x liberadas e o potencial oxidante dos radicais formados.^{94,95} Com isso, tentamos adaptar a síntese para realizar a etapa hidrotérmica em

refluxo, usando um balão de fundo redondo, assim como explícito na metodologia de síntese com o HClO_4 na seção “1.4.2”. Entretanto, as sínteses não apresentaram boa reprodutibilidade por análises de DRX (FIGURA 1.5.7). Desse modo, conclui-se que essa síntese exige uma vedação hermética para uma boa condensação e estruturação hexagonal.

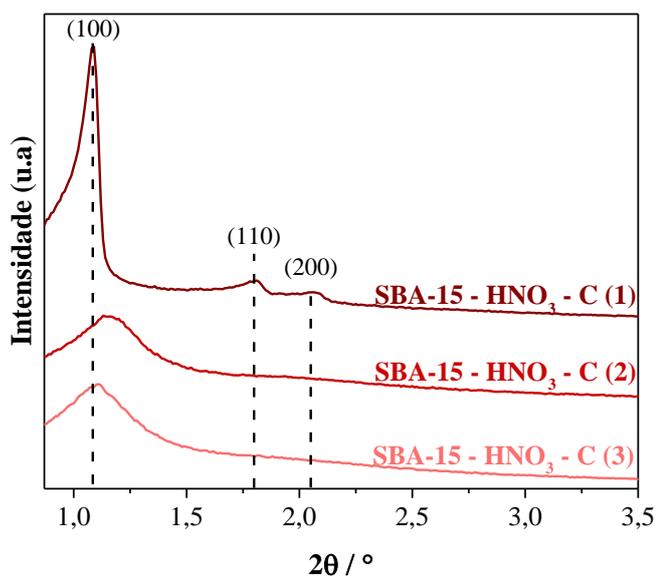


FIGURA 1.5.7. Sínteses de SBA-15 com HNO_3 adaptadas: tratamento hidrotérmico no banho de silicone com a acoplagem de condensador.

Com o sucesso das sínteses da SBA-15 utilizando diferentes ácidos, decidimos expandir nossos estudos para utilização de ácidos menos convencionais, como HI, HClO_4 e o ácido p-toluenossulfônico (PTSA). Conforme observado nos DRX da FIGURA 1.5.8, essas sínteses não levaram a formação de SBA-15 bem estruturadas, muito embora o pico referente ao índice de Miller (100) tenha sido observado. Em todos os casos, o pico foi largo, indicando uma larga distribuição de célula unitária, o que impossibilita o cálculo do parâmetro a_0 . Para os ácidos inorgânicos, a má formação periódica dos materiais pode estar correlacionada com o caráter caotrópico dos ânions I^- e ClO_4^- .^{44,59} Manet et al.,^{28,32} qualitativamente, apoiado nos experimentos *in-situ* de SAXS, correlacionou a tendência desses eletrólitos em interagir mais fortemente com as espécies de silicato catiônicas (competindo ou impedindo a interação com o surfactante), com a presença de micelas cilíndricas livres e polidispersas, as quais coexistem

com a sílica formada com alta heterogeneidade de tamanhos de célula unitária,²⁸ possivelmente resultando na larga distribuição observada por DRX.

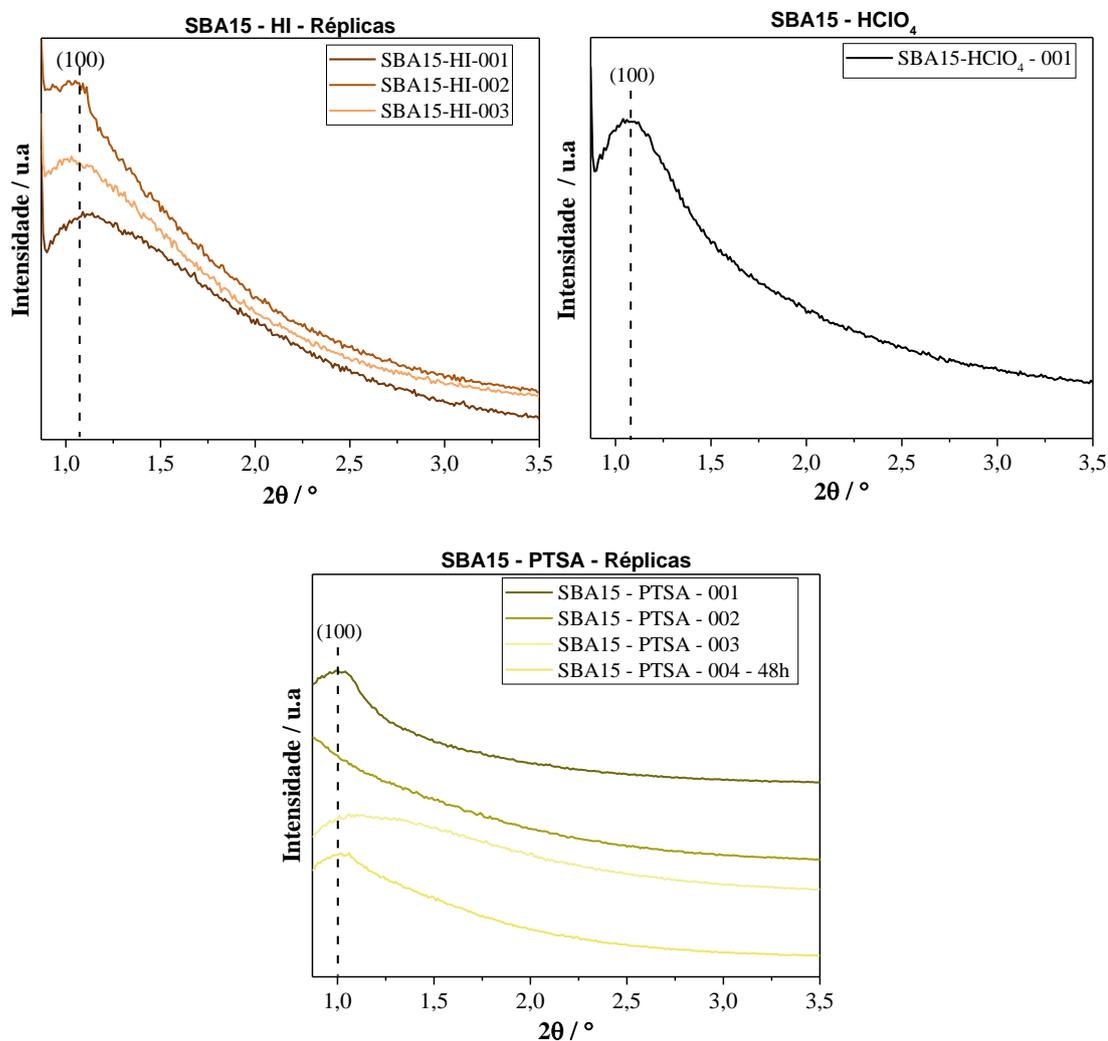


FIGURA 1.5.8. Difratomogramas de difração de raios-X das SBA-15 calcinadas preparadas com HI, HClO₄ e ácido p-toluenossulfônico

Contudo, a baixa ordenação também pode ser vinculada à instabilidade dos ácidos HClO₄ e HI. O primeiro, é altamente instável e teve que ser preparado em refluxo, que não é ideal, como discutido para o HNO₃. Já o segundo, durante o procedimento de síntese, notou-se a mudança de cor (FIGURA 1.5.9), possivelmente pela formação de espécies fotossensíveis de iodo (equação 5.2);⁹⁶ sendo assim, mesmo a síntese sendo realizada em um

ambiente isolado da luz, outros estudos são necessários para detectar a espécie predominante do meio reacional.

Equilíbrio da interação de iodeto-iodo

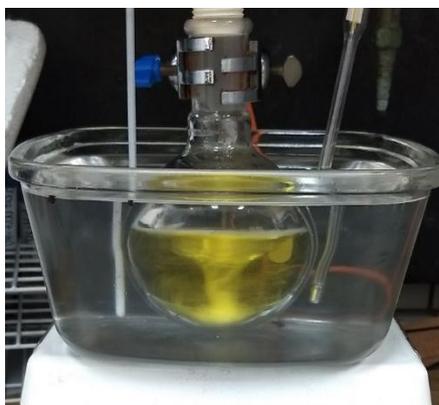


FIGURA 1.5.9. Síntese com HI com a interferência da luz ambiente: mudança de coloração.

No caso da SBA-15 sintetizada com PTSA, é possível que a cadeia orgânica desse ácido interaja com a cadeia hidrofóbica das micelas, modificando sua estruturação. Por exemplo, estudos anteriores^{31,97} mostraram que a adição de aditivos apolares em concentrações específicas levou ao intumescimento das micelas, gerando propriedades estruturais interessantes para reações de substratos mais volumosos, mas a alta concentração dessas espécies levaram a não formação de estruturas.^{31,97} Não obstante, o primeiro efeito observável desse ácido é lenta cinética de formação mesofásica (< 6 h). A fim de investigar se a dificuldade de nucleação constava com a baixa velocidade de reação, no experimento “SBA15-PTSA-004-48h”, dobrou-se o tempo de condensação à 35°C e o tratamento hidrotérmico, ambos para 48 h. Entretanto, nenhuma alteração estrutural foi observada no difratograma.

Assim, de modo geral, percebe-se que a maior diferença entre os materiais que formaram boa organização mesoscópica é o deslocamento da célula unitária. Especificamente, em ordem decrescente, observa-se a seguinte tendência dos ânions em relação aos valores de célula unitária: $\text{Cl}^- > \text{HSO}_4^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$. Essa ordem, segue a magnitude da energia livre de Gibbs de hidratação dos ânions, mas, apesar do tamanho das micelas variar com o contração, vale ressaltar que as micelas não se desidratam efetivamente nas condições de síntese da SBA-15.³² Portanto, cabe a comparação com outras propriedades estruturais para avaliar se esse

efeito é predominante para a formação dos materiais mesoporosos. A FIGURA 1.5.10 abaixo permite a visualização geral da má formação de mesoestruturas e o deslocamento das células unitárias discutidas.

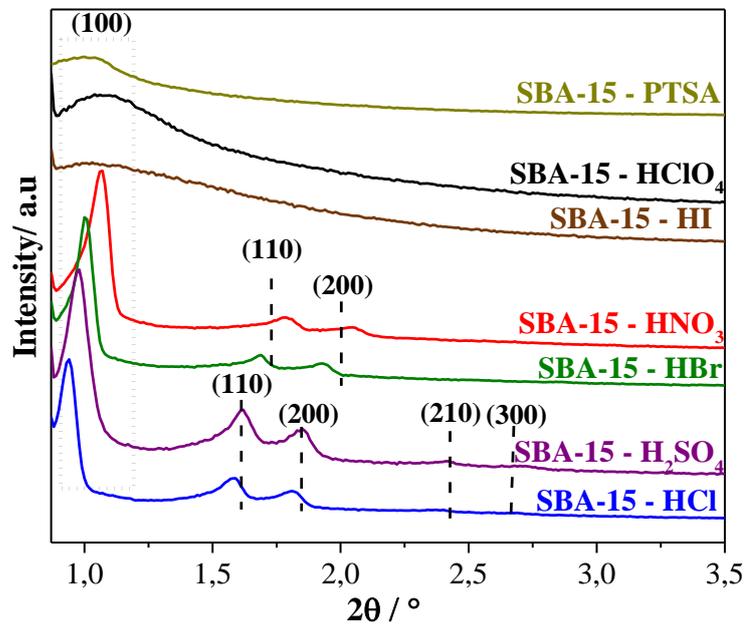


FIGURA 1.5.10. Comparação dos difratogramas das sínteses de SBA-15 com diferentes ácidos.

1.5.7 - Fisissorção de Nitrogênio à -196 °C das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos

As propriedades texturais das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos foram estudadas por fisissorção de nitrogênio à -196 °C. Os materiais provenientes das sínteses com HCl, HNO₃, HBr e H₂SO₄ foram analisados em triplicata. Conforme mostrado na FIGURA 1.5.11, esses materiais apresentaram isotermas do Tipo IVa acompanhada de histerese tipo H1, típico de materiais mesoporosos da classe SBA-15.⁶⁹

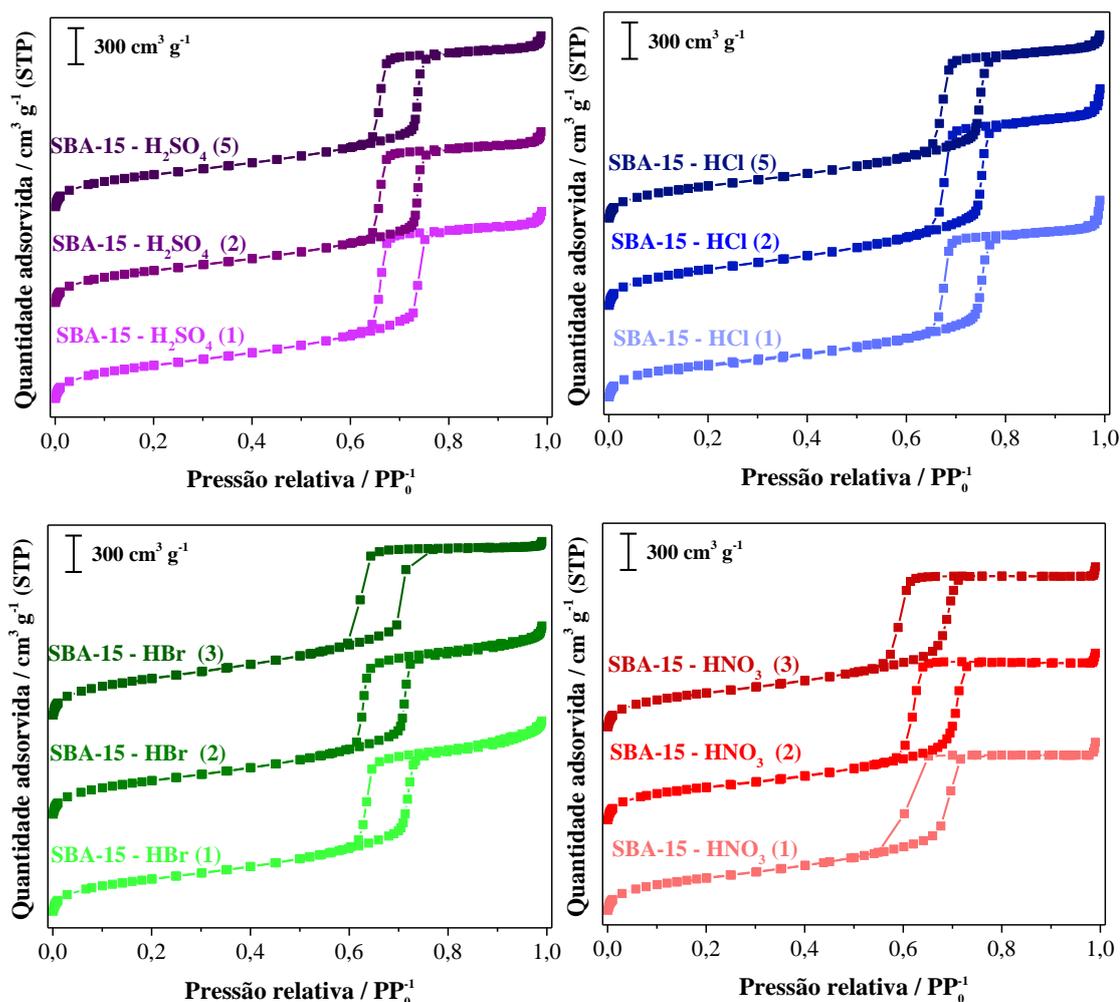


FIGURA 1.5.11. Isothermas de Nitrogênio à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das SBA-15 sintetizadas com diferentes ácidos.

A distribuição dos mesoporos foi calculado pela equação Barrett-Joyner-Halenda (BJH) dos pontos de adsorção e são apresentadas na FIGURA 1.5.12a. Uma vez que as isothermas foram obtidas em triplicata, a média dos diâmetros de poros e o desvio padrão de cada são mostrados na TABELA 1.5. É bastante interessante observar que o diâmetro dos poros segue uma tendência linear com o parâmetro de célula unitária, indicando que o tamanho da micela³² é, provavelmente, o fator mais relevante da determinação do a_0 , bem como a energia livre de hidratação de cada ânion (TABELA 1.4). Embora a SBA-15-HCl seja o material com maior diâmetro de poros, é evidente que as SBA-15-H₂SO₄ e HBr tem uma distribuição mais estreita dos poros, sendo materiais mais regulares. A SBA-15-HNO₃, por outro lado, tem uma

larga destruição do tamanho dos poros, o que não é desejável em peneiras moleculares periódicas.

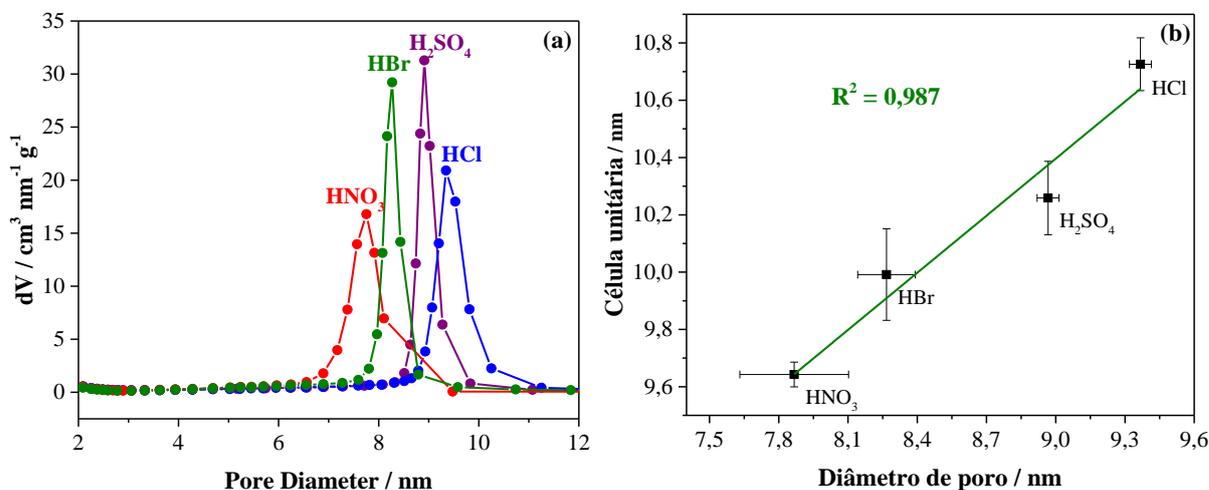


FIGURA 1.5.12. (a) Isotermas de fisissorção de N_2 à -196°C de SBA-15 sintetizadas com diferentes ácidos. (b) Relação entre célula unitária e diâmetro de poros, propriedades estruturais das sínteses com diferentes ácidos.

Mais uma vez, é relevante mencionar que, há uma relação com a tendência Hofmeister reajustada, ou seja, conforme já discutido, ânions com maior caráter caotrópico geram micelas mais compactas e ânions com caráter cosmotrópico geram micelas maiores,^{32,63} e isso possivelmente está afetando as propriedades estruturais. Portanto, de acordo com a tendência do ânion em interagir com o solvente, os efeitos estruturais podem ser previstos em um certo intervalo nanométrico (FIGURA 1.5.12b), observando-se uma tendência linear dessas propriedades em relação ao ácido utilizado, a qual, em magnitude, é comparável a energia livre de hidratação dos ânions (TABELA 1.5).

Ainda utilizando a isoterma de fisissorção de nitrogênio, foram calculados valores de área superficial, volume de poros e espessura de parede (considerando o a_0 obtido pelo DRX). Como mencionado anteriormente, a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é considerada uma ferramenta matemática inadequada para calcular a área superficial de sólidos que contenham microporos,⁶⁷⁻⁶⁹ dessa forma calculamos apenas a área externa por t-plot, bem como o volume de microporos. Os valores calculados dessas e outras propriedades são

explícitas na TABELA 1.5 abaixo, sendo exibido a média das triplicatas e, entre parênteses, o desvio padrão populacional.

TABELA 1.5. Propriedades estruturais calculadas a partir das isotermas de fisissorção

Ácido utilizado	$S_{ext}^{(a)}$ ($m^2 g^{-1}$)	$V_p^{(b)}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$D_p^{(c)}$ (nm)	$a_0^{(d)}$ (nm)	$E_p^{(e)}$ (nm)	$V_{\mu p}^{(a)}$ ($cm^3 g^{-1}$)
HNO₃	478 (± 20)	0,9 (± 0,02)	7,9 (± 0,3)	9,6 (± 0,04)	1,8 (± 0,2)	0,05 (± 0,01)
HBr	477 (± 26)	0,9 (± 0,01)	8,3 (± 0,2)	10,0 (± 0,16)	1,7 (± 0,2)	0,04 (± 0,00)
HCl	490 (± 36)	1,0 (± 0,08)	9,4 (± 0,1)	10,7 (± 0,1)	1,3 (± 0,3)	0,05 (± 0,01)
H₂SO₄	434 (± 24)	0,9 (± 0,03)	9,0 (± 0,05)	10,3 (± 0,13)	1,3 (± 0,2)	0,06 (± 0,00)

^(a) Área externa e volume de microporos calculados pelo método t-plot (**APÊNDICE A**); ^(b) Volume total de poros $P/P \approx 0,95$; ^(c) Diâmetro de poros calculado por BJH de adsorção; ^(d) Célula unitária = $2d_{100} (\sqrt{3})^{-1}$; ^(e) Espessura de parede = $a_0 - D_p$;

Diante desses resultados, percebe-se que os valores de área externa entre os materiais não possuem variação expressiva. Os valores se sobrepõem ao considerar o erro oriundo do desvio padrão dos dados obtidos por triplicata, mas é possível distinguir os valores da síntese com H₂SO₄ em relação aos demais, sendo a síntese que apresentou os menores valores. De maneira similar, observamos que o volume total dos poros também foi praticamente o mesmo entre os materiais; isso é um fenômeno curioso, pois é possível traçar a hipótese que o efeito estrutural gerado por diferentes ácidos no diâmetro de poros e célula unitária, parece não ser o suficiente para alterar a quantidade total de N₂ fisissorvido nos poros.

Em contrapartida, um parâmetro que sofre diretamente o efeito do diâmetro dos poros é a espessura de parede. Os resultados demonstram que ânions de maior caráter caotrópico resultam não só em estruturas mais compactas, mas também de paredes mais espessas. Já as sínteses que envolvem ânions de propriedades cosmotrópicas, nota-se baixa espessuras de parede. O motivo desse fenômeno pode ser novamente correlacionado com a

capacidade dos ânions em se hidratar (TABELA 1.5), pois mesmo a camada de hidratação não ser efetivamente afetada, como os ânions caotrópicos possuem certa hidrofobicidade, a água próxima ao eletrólito pode ser deslocada, favorecendo que várias unidades de sílica se polimerizem ao redor do ânion e, conseqüentemente, da micela. Isso irá propiciar uma maior espessura de parede pelo empacotamento de várias camadas de sílica. Já em sistemas com contraíons cosmotrópicos, a estrutura da água não será efetivamente perturbada e a sílica irá se condensar sob as estruturas bem-organizadas, assim como discutido na seção “1.5.6”.

Ao analisar a área de microporos, identifica-se que os valores atrelados à síntese com H₂SO₄ em relação a HBr, materiais que possuíram os mesmos valores entre sua triplicata, não são comparáveis dada a diferença de 0,02 cm³ g⁻¹. Já as outras sínteses parecem flutuar entre os valores observados para esses dois ácidos em específico.

Em suma, foi discutido nessa seção o efeito do ácido em algumas propriedades estruturais e texturais de materiais tipo SBA-15. A informação mais importante obtida por essa caracterização foi a correlação dos dados de diâmetro de poros com a célula unitária obtida por DRX, demonstrando que o efeito do ânion nas micelas³² está provavelmente influenciando esses dois parâmetros mutuamente, sendo isso relacionado com a energia livre de hidratação do contraíon existente no meio reacional. Já outras propriedades não demonstram se alterar consideravelmente. Portanto, é evidente o impacto disso na espessura de parede, parâmetro que pode garantir a SBA-15 sintetizada com HNO₃ e HBr maior estabilidade hidrotérmica.⁷⁶ Para avaliar se essa propriedade está relacionada com a condensação do material, experimentos de MAS-RMN de ²⁹Si foram realizados.

1.5.8 - Coordenação do Silício e espécies de silanois

As análises de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (MAS-RMN) propiciam um bom parâmetro para avaliar a taxa de condensação dos materiais sintetizados com diferentes ácidos. O núcleo de ²⁹Si rotacionado a 5 kHz, evidencia como os átomos de silício estão coordenados no material. Contudo, como se trata de sílicas amorfas, há uma grande variação das distâncias Si-O e/ou Si-O-Si, ocasionando em sinais de baixa resolução e difícil deconvolução.⁹⁸ Isto posto, a análise comparativa foi realizada a partir da deconvolução dos sinais Q⁴, Q³ e Q² de cada material, pela equação de “Voigt Area, G/L” no software PeakFit v4.12; a fim de determinar a porcentagem relativa entre as espécies de silicato no material.

As espécies de sílica no estado de máxima condensação é representado pelo sinal Q^4 (111 ppm), ou melhor, cada átomo de silício que se encontra nessa região de deslocamento químico, está ligado com quatro oxigênios em uma cadeia de repetição “–Si–O–Si–”. Já os sinais Q^3 e Q^2 (102 e 91 ppm, respectivamente) representam os átomos de silício vicinais e germinais que estão ligados a três e dois oxigênios nessa mesma cadeia de repetição, respectivamente.^{27,99,100} Diante disso, é possível determinar a taxa de condensação pela equação 1.14, a qual utiliza a razão das áreas obtidas através da deconvolução dos sinais (FIGURA 1.5.13). Os resultados obtidos, por sua vez, demonstram valores esperados para a sílicas tipo SBA-15.²⁷

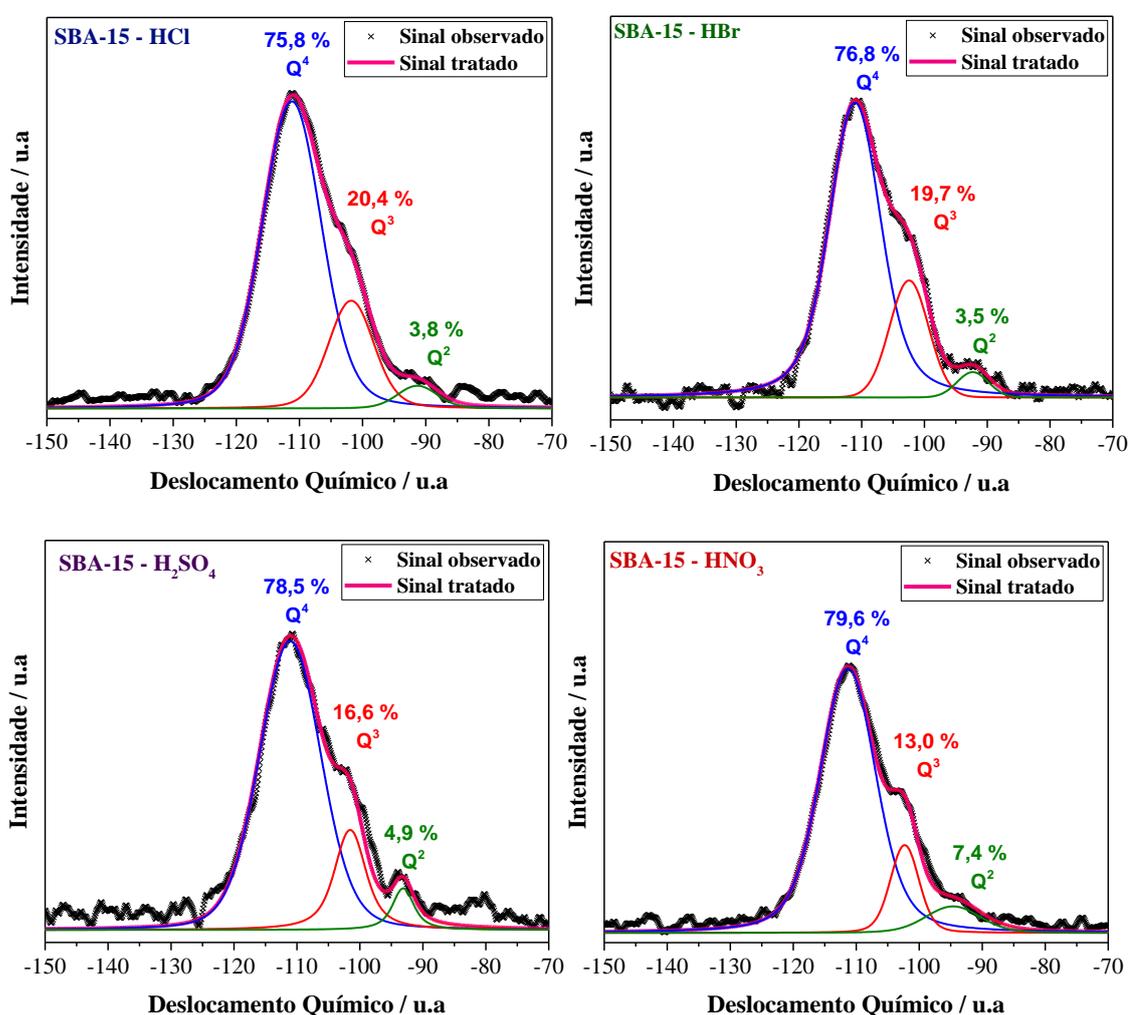


FIGURA 1.5.13. Deconvolução dos sinais de RMN tratados de ^{29}Si no estado sólido pelo método HPDEC.

TABELA 1.6. Taxa de condensação dado pela razão das áreas obtidas.

Ácido utilizado	Área Q^2	Área Q^3	Área Q^4	Taxa de condensação ^(a)
HCl	175	937	3492	3,1
HBr	277	1589	6187	3,3
H ₂ SO ₄	172	580	2744	3,6
HNO ₃	482	837	5136	3,9

^(a) Calculado pela equação 1.14

Portanto, observando a taxa de condensação dos materiais (TABELA 1.6), percebe-se que o ânion nitrato favorece a formação de uma SBA-15 com uma superfície mais condensada, corroborando ao estudo com surfactante catiônico em meio ácido; o qual relaciona a tendência de dados cinéticos de hidrólise promovida através do nitrato com a taxa de condensação da sílica, gerando menor concentração de espécies de superfície.⁶⁰ No entanto, para a síntese com HBr também deveria ser observado altos valores, correlacionando a sua espessura de parede. Além disso, corroborando com a inconsistência dos resultados, a síntese com H₂SO₄ possuiu altos valores, mesmo que a espessura de sua parede se iguale à síntese com HCl, cuja taxa de condensação possui o menor valor.

Dessa forma, é perceptível que os resultados não apresentem uma clara tendência conforme observado por caracterizações anteriores; e os valores obtidos são muito próximos entre sínteses de diferentes ânions, em divergência com a série liotrópica. No entanto, há uma certa disparidade em relação ao material sintetizado com HNO₃, podendo, de fato, ser o material mais condensado.

Para melhor entender esse efeito que pode ser relacionado com a superfície das SBA-15, realizamos análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o controle de temperatura de dessorção que, por sua vez, possibilita a avaliação dos grupos hidroxila. Especificamente, a banda localizada em 3745 cm⁻¹ é atribuído a espécie de silanol isolada, enquanto a banda localizada na faixa de 3710 ~ 3520 cm⁻¹ representa as interações de hidrogênio entre grupos de silanois vicinais e outros mais internos.¹⁰¹ Não obstante, esse estudo pode avaliar o material relativamente mais propício à funcionalização com bases orgânicas

nitrogenadas, relacionando a concentração de silanois isolados como facilitadores para a ancoragem desses grupos.¹⁰²

Como esse tipo de análise é sujeito a interferência de moléculas de água, o aumento de temperatura tem o propósito de refinar a definição da banda referente ao grupo de silanol isolado, permitindo que haja dessorção da água presente nos materiais.¹⁰¹

Ao analisar a intensidade dos espectros normalizados pela densidade da pastilha (FIGURA 1.5.14), desde 100 até 400°C, o material que possui a maior intensidade referente ao silanois isolados foi o sintetizado com HNO₃. Embora isso represente uma contradição com os valores obtidos por RMN, poderia indicar uma maior contribuição da microporosidade. Isso demonstra que, além da sílica possuir a condensação mais efetiva dentre os outros, em contradição, também consta com a maior concentração relativa de silanois isolados, destacando-se entre os outros materiais no possível quesito de ancoragem de grupos orgânicos.

A SBA-15-HBr apresenta um comportamento bastante interessante em relação à concentração de silanois. Quando analisada à 100°C, apresenta a segunda maior concentração de silanois, porém, com o aumento da temperatura, observa-se uma intensa desidratação do material, e a partir de 300°C, apresenta uma concentração de silanol muito mais baixa que as outras SBA-15. As SBA-15-HCl e SBA-15-H₂SO₄ apresentam concentrações comparáveis de silanois à 100 °C, porém com o aumento da temperatura, observa-se uma desidratação ligeiramente superior para SBA-15-H₂SO₄.

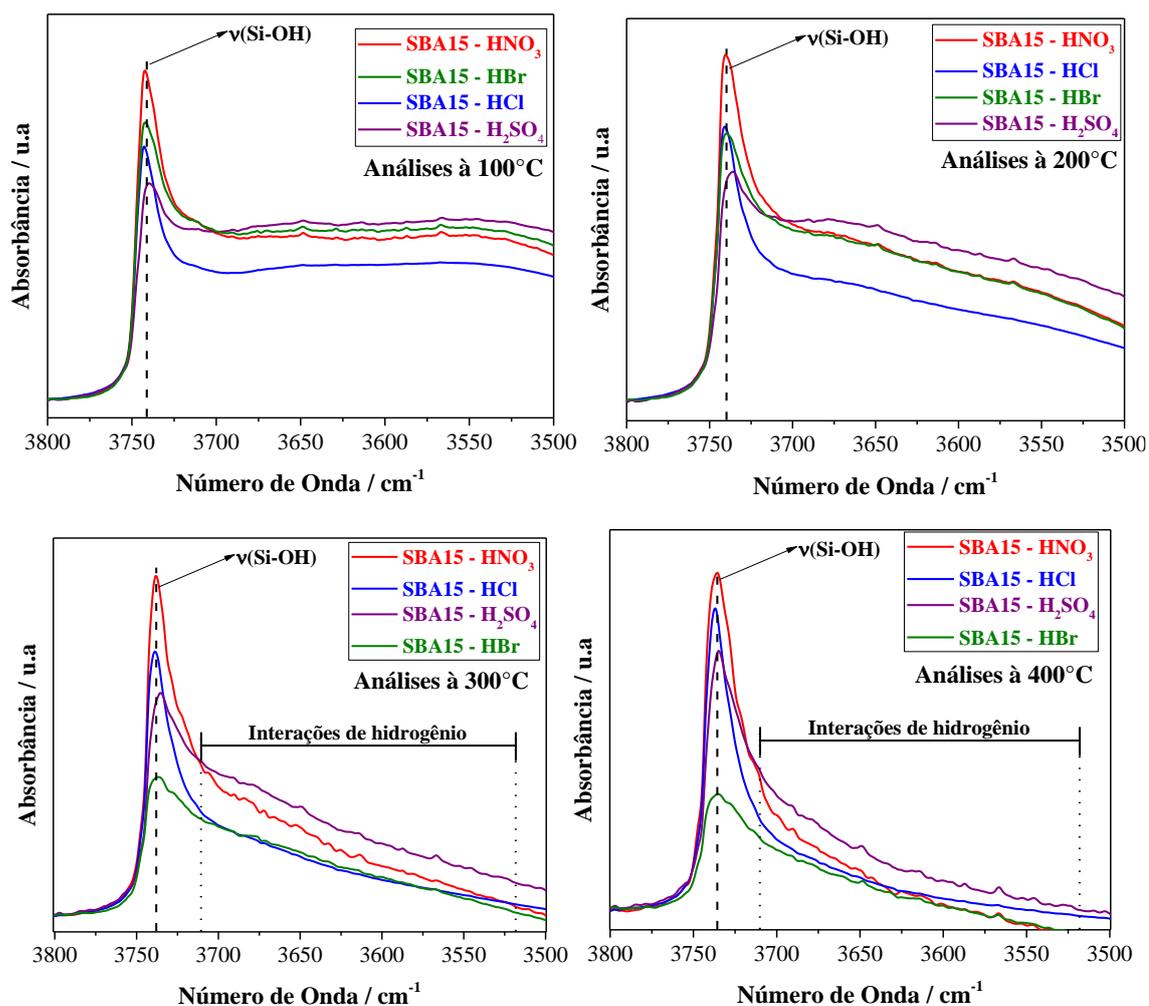


FIGURA 1.5.14. FTIR com o aumento de temperatura das sínteses de SBA-15 com diferentes ácidos.

Outra característica importante da análise dos materiais por FTIR com aumento de temperatura, é observar a desidratação das bandas de 3710 a 3520 cm⁻¹ que representam os silanóis vicinais, internos e terminais contidas no material.¹⁰¹ Entre as análises, desde a primeira temperatura utilizada, percebe-se a grande contribuição dessas bandas no material sintetizado com H₂SO₄, o qual se destaca entre os demais materiais. Porém outras investigações são necessárias para averiguar se são referentes a espécies originárias de defeitos, concentração de silanóis internos, entre outras possibilidades.¹⁶

Os dados obtidos por FTIR são particularmente interessantes para entender o potencial de funcionalização das SBA-15 preparadas com diferentes ácidos. Em aplicações nas quais o silanol é importante, como por exemplo, para realização de *grafting* ou adsorção de moléculas,¹⁰³ a SBA-15-HNO₃ seria o material mais interessante por apresentar mais

silanois. Por outro lado, a SBA-15-HBr em alta temperatura apresenta uma baixa quantidade de silanois, o que poderia lhe conferir uma maior estabilidade hidrotérmica nessas condições.¹⁰⁴ Por exemplo, esse material poderia ser interessante como suporte para metais ou óxidos em reações de desidratação ou reforma, nas quais água está presente.^{23,105}

1.5.9 - Qual o melhor ácido para a síntese da SBA-15?

A resposta para essa pergunta depende muito da aplicação desejada para a SBA-15. A SBA-15-HCl apresenta o maior diâmetro de poro $9,4 \pm 0,1$ nm, porém, é importante mencionar que o tamanho dos poros da SBA-15-H₂SO₄ não é muito inferior, alcançando $9,0 \pm 0,05$ nm. Além disso, a SBA-15-H₂SO₄ apresenta uma distribuição do tamanho dos poros mais estreita, sendo um material mais homogêneo. A área externa da SBA-15-H₂SO₄ é ligeiramente menor, porém comparável 434 ± 24 m² g⁻¹ contra 490 ± 24 m² g⁻¹ da SBA-15-HCl. A espessura da parede desses materiais é similar. Dessa forma, ambas as amostras encontrariam vasta aplicação como adsorventes ou suportes de catalisadores para moléculas volumosas.

Não obstante a SBA-15-H₂SO₄ apresenta quatro vantagens significativas sobre a SBA-15-HCl.

- (i) Em primeiro lugar, a SBA-15-H₂SO₄ pode ser submetido a processos menos agressivos de extração de template;
- (ii) Não apresenta uma taxa de ânions residuais considerável em sua superfície, enquanto a concentração de cloreto na SBA-15-HCl pode afetar suas propriedades de superfície e sua aplicação como suporte para metais.
- (iii) Outra questão, de viés mais aplicado é o valor de mercado desses ácidos, o que afetaria a viabilidade econômica de um processo químico de escala industrial.¹⁰⁶ O valor de exportação como *commodities* do H₂SO₄ em 2017 foi de US\$ 37 por tonelada, quanto que o HCl custa custou no mesmo ano US\$ 109 por tonelada.^{107,108}
- (iv) Ainda no âmbito mais prático, o ácido sulfúrico tem um potencial de corrosão ao aço menor que o HCl, de forma que para a produção em escala industrial da SBA-15, o ácido sulfúrico seria mais adequado.¹⁰⁹

A SBA-15-HBr e a SBA-15-HNO₃ apresentam a maior espessura de parede dentre os materiais estudados, o que lhes confere, potencialmente, maior estabilidade hidrotérmica. Porém, análises de FTIR, mostraram que SBA-15-HBr tem uma baixa concentração de silanois, o que traz ainda mais vantagem em relação à estabilidade, visto que o silanol é o ponto de hidrólise da superfície.¹⁰⁴ Por outro lado, a SBA-15-HNO₃ apresenta a maior quantidade de silanois dentre todos os materiais, o que torna esse material interessante quando o objetivo é a funcionalização da superfície, visto que apresenta mais grupos de ancoragem.

Embora essas conclusões sejam de extrema importância para síntese de novos materiais, do ponto de vista industrial, seria mais vantajoso observar o efeito do ácido em materiais ativos, pois a SBA-15 silícica é considerada inerte em aplicações catalíticas.¹¹⁰ Com essa motivação, o presente projeto traçou uma linha de raciocínio para síntese de catalisadores tipo [Al]-SBA-15 sintetizado com diferentes ácidos, buscando: avaliar rotas sintéticas, propriedades estruturais geradas e atividade catalítica dos materiais.

1.6 - CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou avaliar o efeito de distintos ácidos nas propriedades estruturais e texturais da sílica mesoporosa tipo SBA-15.

No primeiro momento, foram realizados estudos de viscosimetria a fim de investigar o efeito do contraíon em sistemas micelares. Contudo, percebeu-se que a técnica apresentou ser pouco sensível para as condições experimentais testadas, ou seja, não foi possível observar variações da viscosidade intrínseca entre os sistemas do surfactante Pluronic® F-127 + solvente em relação copolímero + HCl (ácido utilizado na síntese padrão da SBA-15). A partir disso, o projeto foi redirecionado para avaliação das propriedades texturais e estruturais dos materiais formados.

Analisando o tempo de precipitação da síntese da SBA-15 com diferentes ácidos, o primeiro indício da tendência Hofmeister dos ânions foi observada. No entanto, contrário a literatura, a ordem a tendência foi inversa, levando à correlação sobre a percepção visual dos precipitados em relação à formação de micelas cilíndricas ou *rod-like*.

Os resultados de ATG demonstraram que a SBA-15 sintetizada com HCl, HBr e HNO₃ apresentaram teores muito próximos de matéria orgânica (42-44%) dos materiais recém-sintetizados. A síntese com H₂SO₄, por sua vez, demonstrou a menor concentração de orgânicos e mais estudos são necessários para investigar esse fenômeno. Observando a derivada das curvas de degradação do copolímero (DTG), percebe-se que a síntese com HCl necessitou de uma temperatura menor para degradação dos compostos orgânicos, e isso foi diretamente relacionado com a presença de cloreto residual contido na estrutura da SBA-15, identificado por análises de FRX.

Por difração de raios – X e fisissorção de N₂ à -196 °C, percebemos boa correlação entre o efeito base conjugada do ácido nos parâmetros de célula unitária e o diâmetro de poro dos materiais sintetizados. Sendo assim, alinhado a literatura, os resultados demonstram que ânions caotrópicos geram micelas menores e estruturas mais compactas com maiores espessuras de parede. Já ânions cosmotrópicos formam micelas maiores, ocasionando em estruturas mais bem ordenadas mas com parede mais finas. Essas tendências seguem, em ordem de magnitude, a energia livre de hidratação de cada contraíon no sistema.

Ademais, através da técnica de MAS-RMN, observou-se que a sílica mais condensada foi a realizada com a síntese de HNO_3 , em concordância com os dados estruturais de espessura de parede; no entanto, as outras sílicas não seguiram nenhuma tendência. Sendo assim, com auxílio da técnica de FTIR com aumento de temperatura de dessorção, concluiu-se que as características de superfície do suporte podem viabilizar aplicações específicas, como em processos de adsorção para síntese com HNO_3 , dado a maior concentração de silanois isolados; e, para síntese com HBr , em aplicações que exigem maior resistência hidrotérmica.

Em suma, foi perceptível que a síntese padrão da SBA-15 realizada com HCl não é viável por conta do cloreto residual. Nesse sentido, foi discutido a viabilidade da síntese da SBA-15 com outros ácidos, logo, além de especificar a aplicações específicas para as sínteses com ânions caotrópicos, destacamos a utilização de H_2SO_4 devido ao material apresentar as seguintes características: possui propriedades estruturais e texturais semelhantes a síntese com HCl ; pode ser submetido a condições menos agressivas de extração do template; não possui altas taxas de ânion residual em sua estrutura; ter o menor valor de exportação como *commodities* e mais baixo potencial de corrosão.

CAPÍTULO 2 - SÍNTESE DE [Al]-SBA-15 COM DIFERENTES ÁCIDOS

2.1 - INTRODUÇÃO

2.1.1 - Síntese de materiais tipo [Al]-SBA-15

Desde o início de 1940, surgiu a tendência em substituir catalisadores homogêneos ácidos por sólidos que apresentam acidez dado as seguintes vantagens: facilidade no manuseio; simplicidade e versatilidade na engenharia de processos; possibilidade de regeneração de catalisadores, diminuindo problemas de corrosão em plantas e reatores; e o descarte ambientalmente seguro.¹¹¹ Com isso, apesar de catalisadores homogêneos oferecerem alta atividade e seletividade em baixas temperaturas,¹¹² partindo do conceito que uma nova postura se faz necessário, do ponto de vista econômico-tecnológico, visando o desenvolvimento alinhado as exigências ambientais;^{113,114} a síntese de novos catalisadores heterogêneos é de grande interesse.

Em 2018, a receita de catalisadores heterogêneos chegou a cerca de 18 bilhões de dólares americanos,¹¹⁵ sendo os zeólitos e as sílica-alumina amorfas os principais sólidos que possuem propriedades ácidas de Brønsted que são resistentes a processos de regeneração e a altas temperaturas.^{111,116} Assim, como a SBA-15 possui potencial em catálise química,¹¹⁷ dado suas propriedades estruturais discutidas na seção “1.3.3”; a inserção de alumínio nesse material pode gerar catalisadores/suportes ácidos análogos aos materiais de sílica-alumina amorfas,^{118,119} e com grande periodicidade de mesoporos, superando as limitações difusionais dos zeólitos.⁵¹

Porém, a introdução de alumínio na rede da sílica por síntese direta ou *one-pot* é dificultado pelo baixo pH de síntese da SBA-15, pois no meio altamente ácido, forma-se Al^{+3} hexahidratado (FIGURA 2.1.1), que permanece em solução devido a dissociação facilitada das ligações “Al-O-Si” em condições hidrotérmicas ácida, não é inserido na rede da sílica durante o processo de condensação.^{117,120}

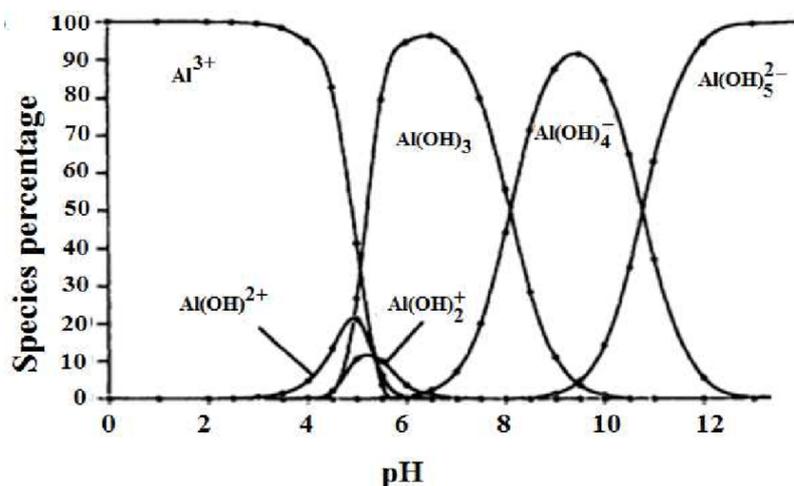


FIGURA 2.1.1. Espécies da hidrólise do alumínio em função do pH. Retirado da referência.¹²¹

Para contornar essa problemática, existem rotas sintéticas que lidam ou evitam o empecilho do meio ácido para incorporar o metal na rede da sílica. Os métodos mais conhecidos (com algumas variações de parâmetros) são: pós síntese,¹²²⁻¹²⁵ pré-hidrólise,^{120,126,127} e ajuste de pH.^{117,128} Todavia, como observado por Gallo *et. al.*,¹⁶ algumas propriedades estruturais do suporte podem ser comprometidas dependendo do método de síntese, observado via diminuição da área superficial e volume de poros pelo método de ajuste de pH, efeito o qual pode ser relacionado às duas etapas hidrotérmicas que a amostra é submetida.¹¹⁷ Outros autores também observaram diminuições significativas de área superficial e espessura de parede na [Al]-SBA-15 em relação as respectivas SBA-15,^{125,128,129} ou seja, a aluminação acarreta o detrimento de propriedades altamente desejáveis dos catalisadores.

As propriedades ácidas da superfície da [Al]-SBA-15 podem ser afetadas pela metodologia de síntese empregada.¹⁶ Como exemplo, os parâmetros de síntese podem levar a variações na quantidade de sítios ácidos, na razão entre os sítios de Brønsted e de Lewis,^{16,125,128} bem como na força dos sítios ácidos.¹⁶ A adsorção de CO à -173 °C monitorada por FTIR, mostrou-se que [Al]-SBA-15 preparada pelo método de ajuste de pH apresentava uma pequena contribuição de sítios fortes, similares aos observados em Zeólitos, enquanto esses sítios não estavam presentes em materiais preparados pelo método de pré-hidrólise.¹⁶

Contudo, dado a acidez moderada de outros aluminossilicatos, a origem dos sítios ácidos em aluminossilicas mesoporosas e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ainda é motivo de discussão na academia, principalmente quando comparados à forte acidez de Brønsted de zeólitos

diferentes contrações podem afetar nas propriedades estruturais de materiais tipo [Al]-SBA-15 pela síntese direta. As sínteses foram realizadas por dois métodos distintos: o primeiro, baseado na síntese padrão;²⁷ e o segundo com o tratamento de pH antecedendo a etapa hidrotérmica.

Com isso, o presente projeto irá verificar a atividade dos catalisadores sintetizados com diferentes ácidos na esterificação do ácido oleico, uma reação modelo para produção de biodiesel; e desidratação de açúcares provenientes da fração de celulose e hemicelulose para moléculas plataformas, conforme explícito na FIGURA 2.1.3 abaixo.

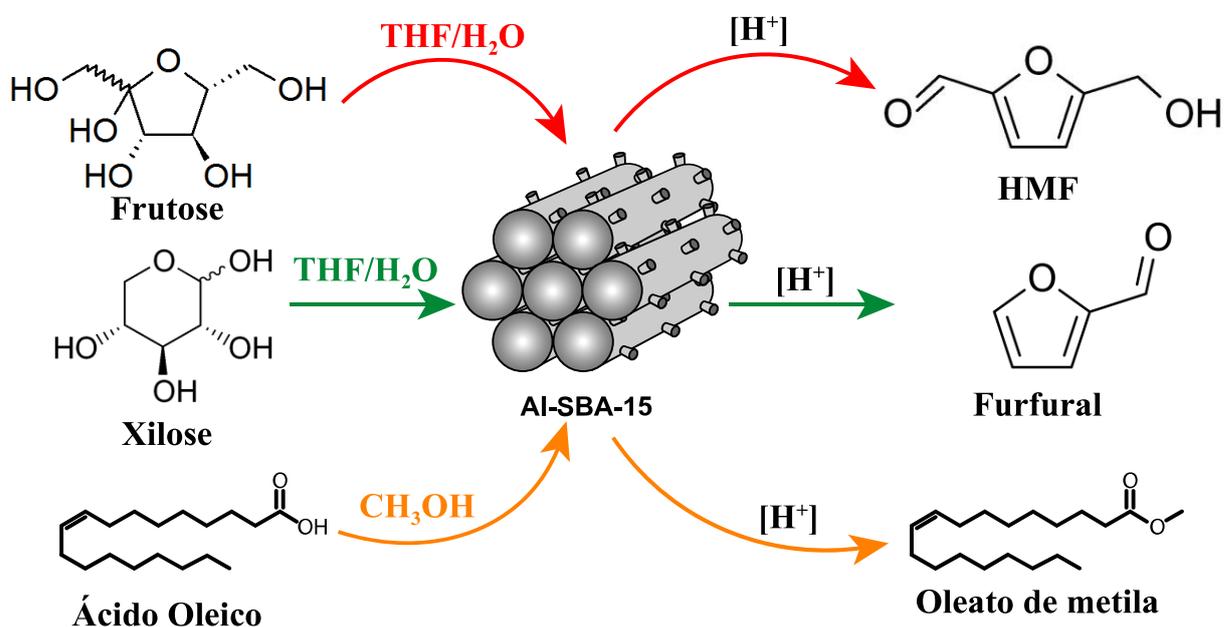


FIGURA 2.1.3. Reações que serão exploradas para [Al]-SBA-15.

2.2 - OBJETIVOS

Neste capítulo foi investigado como diferentes ácidos afetam a inserção do heteroátomo Al³⁺ no material tipo SBA-15. Foi desenvolvida uma metodologia eficiente para incorporação do alumínio e os materiais tipo [Al]-SBA-15 foram sintetizados com sucesso, apresentando vantagens estruturais e texturais em relação ao material silícico. Para comprovar a eficiência da metodologia de síntese, a atividade catalítica das [Al]-SBA-15 foi avaliada em reações de esterificação do ácido oleico e desidratação de frutose e xilose.

2.3 - METODOLOGIA

2.3.1 - Síntese de [Al]-SBA-15: rota hidrotérmica direta

A síntese hidrotérmica direta de [Al]-SBA-15 também foi baseada na síntese padrão.²⁷ Em um balão de fundo redondo de 250 mL se adicionou 4,00 g de Pluronic-123, seguido por 30 g de H₂O deionizada e 116,5 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ do ácido HCl, HBr, HNO₃ ou 1,98 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Após a solubilização do copolímero, a vidraria foi levada ao banho de silicone à 35°C e aquecida com agitação por 1 hora. Posteriormente, adicionou-se 0,5444 g de isopropóxido de alumínio (Aldrich MM = 204,24 g mol⁻¹, 98%) e, imediatamente em seguida, adicionou-se 8,5 g de TEOS a fim de atingir a razão Si/Al da mistura reacional igual a 15. A solução foi mantida nas condições de aquecimento e agitação por 24 horas. Em seguida, a mistura foi vertida um copo de Teflon de 250 mL, que foi introduzido em uma autoclave composta por aço inoxidável para o tratamento hidrotérmico em uma estufa durante 24 h à 100 °C. Por fim, o material resultante foi filtrado e enxaguado com 4 L de água destilada e o produto sintetizado foi seco ao ar por 24 horas. Todas as amostras foram calcinadas à 550 °C por 10 horas.

2.3.2 - Síntese de [Al]-SBA-15: rota com ajuste de pH

A rota com ajuste de pH foi realizada da mesma forma da qual explícita na seção “2.3.1”. Entretanto, após as primeiras 24 horas de síntese à 35 °C, antecedendo a etapa em autoclave, o pH da mistura reacional foi ajustado para 5 com uma solução de hidróxido de amônio concentrado (Synth). Em seguida, a mistura reacional foi vertida em um copo de Teflon de 250 mL, seguindo tratamento hidrotérmico em estufa durante 24 h à 100 °C. Por fim, o material resultante foi filtrado e lavado com 4 L de água destilada. O produto sintetizado é seco ao ar por 24 horas e calcinado à 550 °C por 10 horas.

2.3.3 - Caracterizações

Para avaliar a inserção de alumínio, análises de MAS-RMN do núcleo de ²⁷Al foram realizadas no espectrômetro Bruker Avance III 400, com as amostras empacotadas em um rotor de zircônia (80 µL) que foi submetido ao campo magnético e rotacionado no ângulo

mágico de $54,74^\circ$. A solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizada como referência de ^{27}Al . O método utilizado foi de HPDEC e as amostras foram rotacionadas à 10 kHz. Para os materiais de [Al]-SBA-15 sintetizados pela rota hidrotérmica direta, o intervalo D_1 utilizado foi de 2 s, $N_s = 1024$ scans, e o pulso de $\pi/4$ ($P_1 = 2,5 \mu\text{s}$). Já as amostras sintetizadas pela rota com ajuste de pH, visando uma análise mais quantitativa, utilizou-se o intervalo D_1 de 1 s, $N_s = 2048$ e o pulso de $\pi/20$ ($P_1 = 0,5 \mu\text{s}$). A quantificação das áreas relativas de alumínio tetracoordenado e hexacoordenado foi realizado a partir da integração dos sinais através do software “OriginPro 2016”.

Para quantificação do teor de alumínio nas [Al]-SBA-15, foram realizadas análises de ICP-OES no equipamento iCAP 7000, Thermo. A digestão total das amostras foi realizada por radiação de micro-ondas do modelo MarsXpress, CEM, utilizando $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ como meio reacional. Cada análise foi realizada em triplicata e o valor relatado nos resultados é dado pela média dos valores entre as réplicas.

As análises de difração de raios - X foram realizadas no equipamento Rigaku Multiflex, com a amostra calcinada em forma de pó, empregando radiação $K\alpha\text{Cu}$ ao passo de $0,01^\circ \text{min}^{-1}$. A análise foi realizada a baixo ângulo de $0,85$ a $3,5^\circ$ (2θ).

Os experimentos de fisissorção de nitrogênio à -196°C foram realizados no equipamento Micromeritics ASAP 2020. Primeiramente, as amostras foram submetidas ao processo de pré-tratamento, com uma rampa de 10°min^{-1} até atingir a temperatura de 150°C , mantida por 600 minutos. A obtenção dos pontos se deu no intervalo de pressão relativa P/P_0^{-1} de 10^{-3} a 0,98. O método de cálculo de área externa e volume de microporos foi t-plot ou *statistical film thickness*, em função da equação de Harkins e Jura, no intervalo de 0,4 a 0,6 nm de espessura de filme. O volume total de mesoporos foi determinado pelo volume adsorvido na pressão parcial próxima a 0,95. Para o cálculo de diâmetro e a respectiva avaliação da distribuição de poros, a equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi utilizada com a correção de espessura de Kruk-Jaroniec-Sayari.

A titulação potenciométrica foi conduzida com o pHmetro Metrohn 827 pH Lab. Como titulante, utilizou-se uma solução de NaOH (Synth) que foi padronizado com o padrão primário Biftalato de Potássio (Aldrich) em duplicata. Além disso, uma solução de NaNO_3 foi utilizada para manter a força iônica do meio, ou seja, a concentração desse sal foi a mesma tanto no titulante como no titulado em todos os experimentos. As análises dos materiais tipo [Al]-

SBA-15, foram realizadas a partir da prévia estabilização do meio, com a agitação vigorosa, da solução contendo 40 mg da amostra em suspensão na solução de NaNO_3 por 5 minutos. Em seguida, a bureta com o titulante foi aberta em um fluxo constante e os valores de pH foram anotados no intervalo de 0,2 mL. O experimento foi encerrado assim que o pH atingisse o valor aproximado de 10. Já para a análise das SBA-15, como material de referência, a massa de 200 mg foi utilizada para cada experimento. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. O método para identificar o volume das inflexões observadas foi o de primeira derivada.

2.3.4 - Testes catalíticos

2.3.4.1 - Desidratação de frutose ou xilose

Em um reator de vidro, foram adicionados 50 mg do catalisador e 2 g de uma solução 2 % em massa de frutose ou xilose em tetraidrofurano (THF)/água (80% de THF e 20 % de água). A reação foi mantida sob agitação por 1h à 130 °C para a frutose e 160 °C para a xilose. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) em um Shimadzu modelo LC-10AD, utilizando uma coluna Bio-rad Aminex® HPX-87H de 300,0 mm por 7,8 mm e detectores de índice de refração (Shimadzu RID-20A) e arranjo de diodo (Shimadzu SPD-10A). A quantificação foi realizada utilizando curvas de calibração preparadas com padrões comerciais (Aldrich) dos reagentes e produtos.

2.3.4.2 - Esterificação do ácido graxo

Em um reator de batelada, foram adicionados 1,5 mL de uma mistura reacional composta por 0,4 molL⁻¹ de ácido oleico em metanol, e com 50 mg de catalisador. A reação foi realizada à 150 °C por 3h.

O rendimento para o oleato de metila foi quantificado por RMN de ¹H no espectrofotômetro Bruker Avance III 400MHz. Cerca de 50 µL da mistura reacional sem catalisador foi dissolvida em 550 µL de clorofórmio deuterado em um tubo de RMN de 5 mm. O método de quantificação seguiu a equação abaixo, sendo A1 dado pela integração da área de hidrogênio do grupo metila do éster e A2 a área de hidrogênio α da carbonila CH_2 tanto de éster como do ácido.

$$\text{Rendimento}_{\text{oleato de metila}} = \frac{2 A1}{3 A2} \times 100 \quad 2.1$$

2.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 - Aluminação da SBA-15, rota hidrotérmica direta

Nessa etapa adaptamos a síntese padrão da SBA-15,²⁷ variando os ácidos que obtiveram o arranjo hexagonal dos poros (H₂SO₄, HCl, HBr e HNO₃) conforme explícito no capítulo anterior; e adicionando isopropóxido de alumínio como precursor do heteroátomo. É bem conhecido e estabelecido que no pH da síntese da SBA-15, o alumínio não é incorporado à rede da sílica.¹⁶ Porém, uma vez que estamos estudando a variação dos ácidos, decidimos utilizar a síntese original como ponto de partida.

Realizando análises de MAS-RMN para o núcleo de ²⁷Al, não nos surpreendeu quando não observamos nenhum sinal referente ao núcleo de Al no caso das SBA-15 preparadas com H₂SO₄, HCl e HBr. A surpresa foi observar a introdução de Al na rede da SBA-15 quando utilizamos HNO₃. Conforme mostrado na FIGURA 2.4.1, um sinal com deslocamento químico próximo de 50 ppm foi observado, confirmando a presença de Al⁺³ de coordenação tetraédrica na rede da sílica.¹¹⁹ Também se observou um pico mal definido e pouco intenso em aproximadamente 0 ppm, que é referente à óxido de alumínio disperso ou então à alumínio na rede, porém hexacoordenado devido à hidratação.¹⁴⁰ Para confirmar essa observação inesperada, repetimos a síntese ([Al]-SBA15-HNO₃-2M), confirmando a reprodutibilidade.

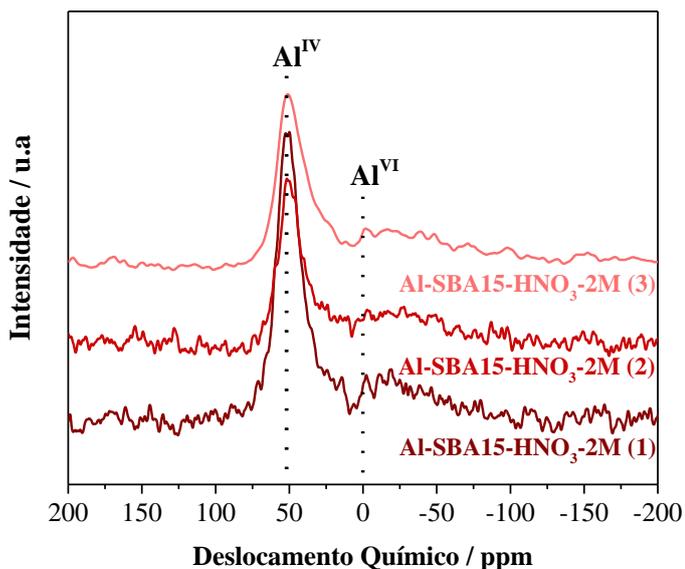


FIGURA 2.4.1. MAS-RMN de ^{27}Al da síntese realizada com HNO_3 2 mol L^{-1} pela síntese hidrotérmica direta

O teor metálico desses materiais foi aferido a partir da técnica de ICP-OES (TABELA 2.1), à vista disso, percebeu-se que a inserção não foi eficiente; pois as amostras apresentaram baixa concentração de Al em relação ao esperado teórico (Razão Si/Al = 15).

TABELA 2.1. ICP-OES dos materiais aluminados na síntese hidrotérmica direta.

Material	Razão Si/Al	Alumínio incorporado (%) ^(a)
[Al]-SBA15- HNO_3 -2M (1)	79,9	19%
[Al]-SBA15- HNO_3 -2M (2)	75,3	20%
[Al]-SBA15- HNO_3 -2M (3)	73,9	21%

^(a)Considerando a razão Si/Al = 15 a 100 %;

Buscando entender a razão do sucesso parcial da introdução de Al na rede da [Al]-SBA15- HNO_3 -2M buscamos investigar o que ocorria com o ácido durante a síntese. Assim, monitoramos o pH da reação utilizando HCl e HNO_3 . Observamos que na primeira etapa da síntese, que ocorre à 35 °C, o pH da reação era muito similar utilizando os ácidos em questão.

Porém, após o tratamento hidrotérmico à 100 °C observou-se um aumento considerável no pH da reação utilizando HNO_3 , o que não acontecia com a reação utilizando HCl . Dessa forma, ficou evidente que estava ocorrendo a degradação térmica do HNO_3 (equação 1.16), levando ao aumento do pH.⁹⁴ Assim, ao final da síntese, quando utilizávamos HCl , a concentração do ácido era de $1,49 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto para o HNO_3 , a concentração final era de $0,08 \text{ mol L}^{-1}$. Com isso, o aumento do pH no caso da $[\text{Al}]\text{-SBA15-HNO}_3\text{-2M}$ favoreceu a introdução parcial do alumínio.

É importante mencionar mais uma vez que essa síntese apresenta riscos devido ao aumento da pressão e deve ser feita com precaução. Além disso, a baixa incorporação de Al na rede da sílica torna essa síntese inadequada. De qualquer forma, caracterizamos o material para entender suas propriedades estruturais e texturais.

A partir da caracterização de DRX a baixo ângulo (FIGURA 2.4.2), evidenciou-se alta reprodutibilidade dos difratogramas, os quais, comparados com a síntese sem o heteroátomo, obtiveram um pequeno deslocamento para menores ângulos, indicando um sutil aumento da célula unitária obtida pela inserção do metal. Esse resultado foi esperado e está alinhado a outras aluminações da literatura.^{126,128}

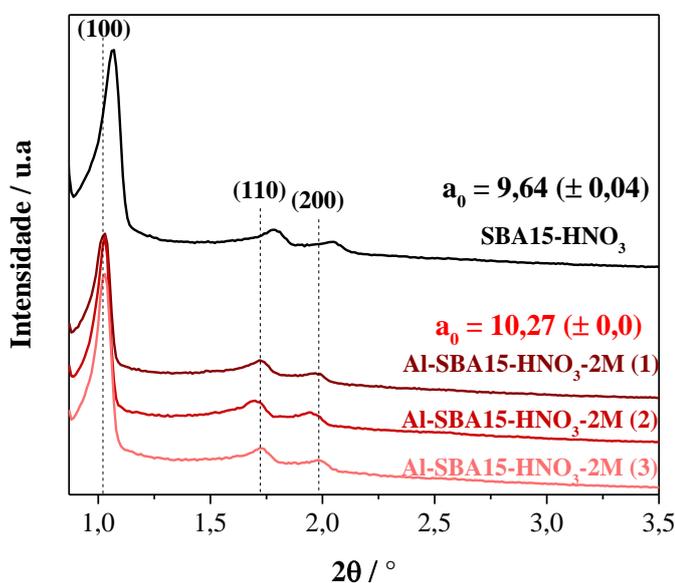


FIGURA 2.4.2. Difratogramas de raios - X da síntese do suporte realizada com HNO_3 em comparação a mesma síntese com alumínio.

Concomitantemente, análises de Fisissorção de N_2 à $-196^\circ C$, para o material com alumínio, demonstram que assim como a célula unitária, houve um pequeno aumento dos poros, mas tanto o tipo de isoterma (IVa) como a histerese (H1) foram mantidas (FIGURA 2.4.3a e FIGURA 2.4.3b), demonstrando materiais com boa uniformidade de poros típicos de SBA-15.⁶⁹

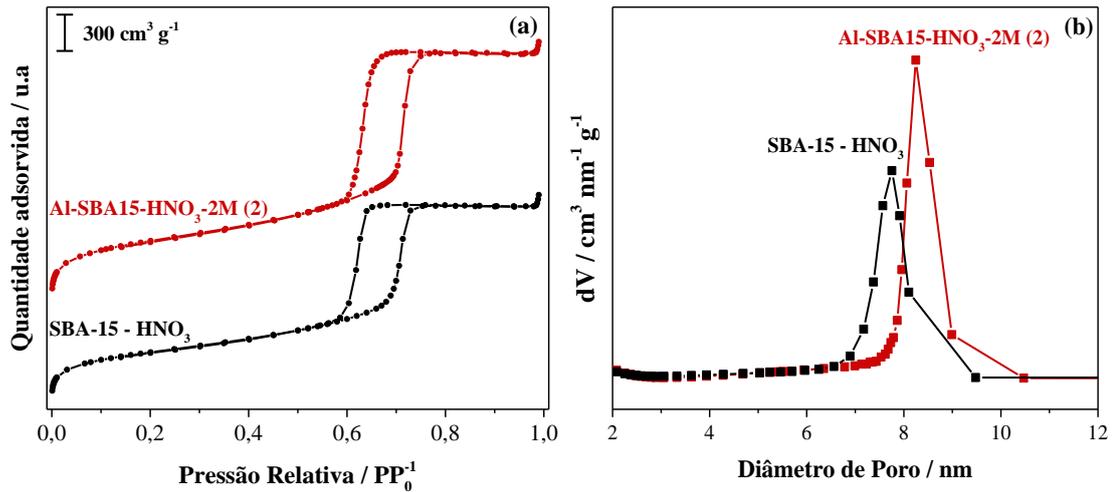


FIGURA 2.4.3. (a) Isotermas de fisissorção de N_2 à $-196^\circ C$ do suporte em comparação com o material com adição de alumínio. (b) Distribuição de poros do suporte e do material aluminado.

Logo, avaliando outras propriedades estruturais e texturais adquiridas (TABELA 2.2), percebe-se que outras mudanças além das quais discutidas são negligenciáveis.

TABELA 2.2. Propriedades estruturais da síntese direta de [Al]-SBA-15.

Material	$S_{\text{ext}}^{(a)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_p^{(b)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_p^{(c)}$ (nm)	$a_0^{(d)}$ (nm)	$E_p^{(e)}$ (nm)	$V_{\mu\text{p}}^{(a)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
[Al]-SBA-15- HNO₃-2M	541	1,1	8,2	9,9 ($\pm 0,0$)	1,7	0,04
SBA15-HNO₃	478 (± 20)	0,9 ($\pm 0,02$)	7,9 ($\pm 0,3$)	9,6 ($\pm 0,04$)	1,8 ($\pm 0,2$)	0,05 ($\pm 0,01$)

^(a) Área externa e volume de microporos calculados pelo método t-plot; ^(b) Volume total de poros $P P^{-1} \approx 0,95$; ^(c) Diâmetro de poros calculado por BJH de adsorção; ^(d) Célula unitária = $2d_{100} (\sqrt{3})^{-1}$; ^(e) Espessura de parede = $a_0 - D_p$;

Esses resultados permitiram a reflexão que o autoajuste de pH, que ocorreu durante a etapa hidrotérmica, não comprometeu a estruturação da SBA-15, mas promoveu sutilmente algumas propriedades como área externa e volume total de poros. Portanto, uma nova rota sintética foi racionalizada, visando realizar o ajuste de pH na etapa antecedente ao tratamento hidrotérmico, ou seja, aumentando o pH de síntese para que espécies “oxo” do precursor metálico estejam presentes em solução,¹¹⁷ a fim para atingir altas taxas de inserção do metal e, conseqüentemente, maior acidez para aplicações catalíticas.

2.4.2 - Rota de ajuste do pH: uma nova promissora estratégia

Na literatura, uma das metodologias eficientes para síntese de materiais tipo [Al]-SBA-15, envolve o ajuste de pH.¹¹⁷ Esse procedimento é bastante longo, e necessita de 120 h de tratamento hidrotérmico e utiliza de sulfato de alumínio como precursor do heteroátomo. De um modo mais descritivo, inicialmente, o processo consta com a mesma concentração ácida da síntese original da SBA-15 (1.6 mol L^{-1}), seguido por 24 h de reação à 40 °C e 48 h de tratamento hidrotérmico à 100 °C. Posteriormente, o pH é ajustado à 7.5, seguido de mais 48 h de tratamento hidrotérmico à 100 °C.

Esse procedimento nos pareceu inadequado, primeiro pelo tempo de síntese, mas também por utilizar sulfato de alumínio. Visto que estamos estudando o efeito do contraíon na síntese, o sulfato do precursor de alumínio poderia influenciar na reação.

Dessa forma, desenvolvemos uma síntese com ajuste de pH utilizando isopropóxido de alumínio como precursor do heteroátomo e reduzimos o tempo de tratamento hidrotérmico de 120 para 24 h. Para tanto, iniciamos com condições similares à síntese da SBA-15 original, porém adicionando o isopropóxido de alumínio antecedendo o precursor de sílica. Após 24 h de reação a 35 °C, o pH foi ajustado à 5.0 e a mistura reacional foi submetida à tratamento hidrotérmico a 100 °C por outras 24 h.

Conforme mostrado na FIGURA 2.5.3, todas as [Al]-SBA-15 obtiveram XRD típicos para SBA-15 com os picos referentes aos índices de Miller (100), (110) e (200). Surpreendentemente, a [Al]-SBA-15-H₂SO₄ também apresentou os picos referentes os índices de Miller (210) e (300), demonstrando uma excelente organização à longa distância incomum para SBA-15 contendo heteroátomos.

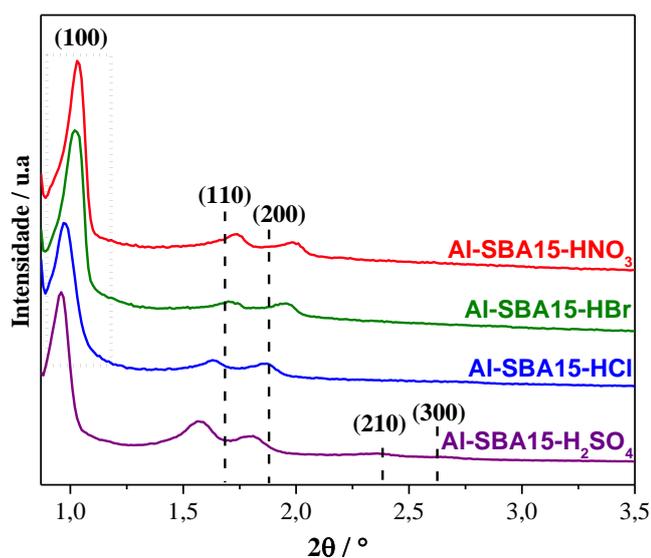


FIGURA 2.4.4. Difrátogramas das sínteses pelo novo método desenvolvido com diferentes ácidos

Especificamente, percebeu-se que o tamanho das células unitárias seguiu a tendência Hofmeister dos ânions (FIGURA 1.3.7).⁵⁹ Esse fenômeno, como já discutido, é relacionado ao efeito do ânion sob as micelas.^{28,32} Contudo, na síntese com ajuste de pH para aproximadamente 5, a espécie predominante do pH de síntese passa a ser o íon SO₄²⁻ e não HSO₄⁻,⁸² como na síntese do suporte. Isso propicia ao possível efeito mais pronunciado de sua

característica *salting-out*, ao gerar micelas maiores acompanhada de maiores células unitárias e estruturas bem ordenadas.²⁸ Nesse contexto, percebe-se que a síntese padrão com HCl demonstra perda da excelente estruturação à longa distância, apresentando somente os 3 índices de refração iniciais (100),(110) e (200), referentes a estruturação hexagonal assim como os ânions caotrópicos.

O teor de alumínio incorporado no material foi avaliado por ICP-OES (TABELA 2.3), e os resultados indicam diferenças sutis na incorporação do alumínio entre os materiais. O ácido clorídrico, utilizado na síntese padrão, foi o ácido com a menor incorporação de heteroátomo observada. Já os ânions caotrópicos, possuíram praticamente o mesmo teor metálico, com cerca de 10% a mais do que a síntese padrão. Por fim, em destaque, a síntese que possuiu a maior incorporação de alumínio, comparável a taxa observada na literatura pelo método de duas etapas hidrotérmicas e ajuste de pH (94%),¹¹⁷ foi a síntese realizada com H₂SO₄; a qual obteve 92,3% de alumínio no material.

TABELA 2.3. Dados de DRX, ICP-OES e RMN CP-MAS das sínteses com alumínio e diferentes ácidos.

Material	a_0 (nm)	Razão Si/Al	Porcentagem de Al incorporado ^(a)	Razão de Al ^{IV} /Al ^{VI} ^(b)
[Al]-SBA15-HCl	10,6	21,0	71,9%	2,3
[Al]-SBA15-H ₂ SO ₄	10,4	16,3	92,3 %	2,4
[Al]-SBA15-HBr	10,0	18,5	81,5 %	2,5
[Al]-SBA15-HNO ₃	9,9	18,5	81,4 %	2,2

^(a) Considerando a razão Si/Al = 15 a 100 %; ^(b) Dado pela integração das áreas obtidas por RMN CP-MAS, áreas disponíveis no e detalhes sobre a integração no **APÊNDICE C**.

As espécies de alumínio observadas por MAS-RMN do núcleo de ²⁷Al indicam que o alumínio foi inserido na rede de forma efetiva através dos sinais característicos de Al^{IV} tetracoordenado; e Al^{VI} hexacoordenado respectivo ao alumínio extra-rede (FIGURA 2.5.5), que podem garantir ao material prováveis acidez de Brønsted e Lewis, conforme observado em

outros trabalhos.^{16,125,128} A razão entre as áreas de Al^{IV} e Al^{VI} (TABELA 2.3), dado pela integração dos sinais de MAS-RMN, apresentaram resultados semelhantes entre os materiais relativo aos outros materiais. Essa característica pode fornecer ao material maior acidez de Lewis ao material,^{16,136} mas a caracterização com moléculas sonda se faz necessário para uma conclusão mais assertiva.

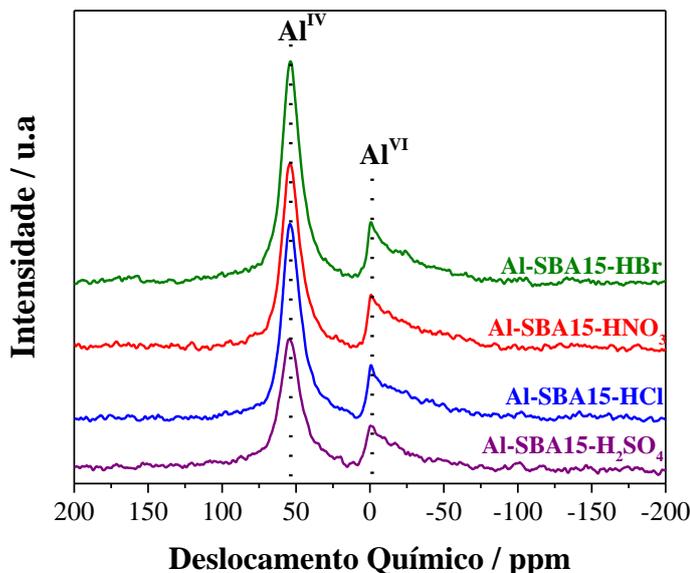


FIGURA 2.4.5. RMN CP-MAS de ^{27}Al das sínteses de [Al]-SBA-15 com diferentes pelo método de ajuste de pH desenvolvido.

As isotermas de fisissorção à -196°C obtidas pelos materiais sintetizados são explícitas na FIGURA 2.4.6a. Os materiais apresentaram isotermas do tipo IVa e histerese H1,⁶⁹ e isso indica que os materiais não foram comprometidos em relação a uniformidade de poros. Porém, o diâmetro de poros se altera significativamente em relação as SBA-15 silícicas (FIGURA 2.4.6b). Apesar de ser esperado um aumento no diâmetro de poros para síntese com H_2SO_4 pelo mesmo motivo do aumento da célula unitária (sulfato como espécie predominante), a síntese com HBr diminui o seu diâmetro de poros para valores menores do qual observado para HNO_3 , cujo suporte possuía a estrutura mais compacta (FIGURA 1.5.12b). Portanto, para esse material, a diminuição não é justificável, sendo necessário estudos mais aprofundados para avaliar a evolução do material com o tempo e a análise de réplicas para constatar se esse efeito não é relacionado a erros experimentais.

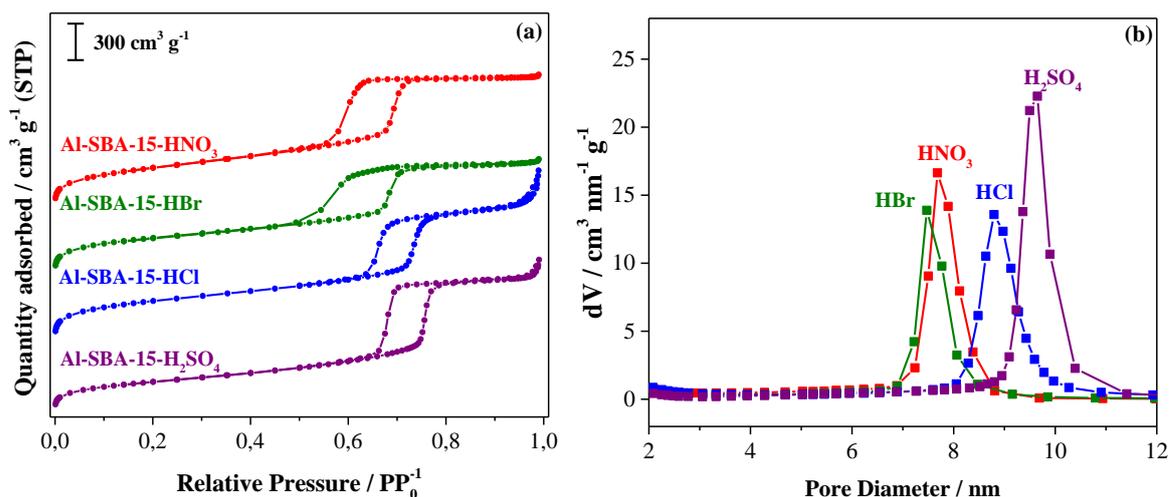


FIGURA 2.4.6. (a) Isothermas de fisissorção de N_2 de SBA-15 sintetizada com diferentes ácidos aluminadas. (b) Distribuição de poros dessas sínteses.

Os valores calculados dos pontos obtidos através das isothermas são apresentados na TABELA 2.4. A partir dos resultados, percebe-se que área externa dos materiais não aumenta consideravelmente comparado aos valores obtidos na síntese dos materiais sem heteroátomo (TABELA 1.5) e entre si. Já o volume dos mesoporos, por sua vez, é observado uma diminuição de $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ apenas para síntese com HBr; parâmetro que também não é possível de ser racionalizado com as ferramentas disponíveis. Por outro lado, a espessura de parede aumenta consideravelmente com a introdução de Al nos materiais, mas para a síntese com H_2SO_4 não foi possível observar tal aumento. Esse efeito pode ser relacionado ao grande diâmetro de poros ocasionado pelo efeito do ânion sulfato (predominante com o ajuste de pH⁸²), o qual gera micelas maiores,^{32,33} que, conseqüentemente, origina paredes mais estreitas conforme observado em outro estudo com a adição de Na_2SO_4 (FIGURA 2.4.7).³¹

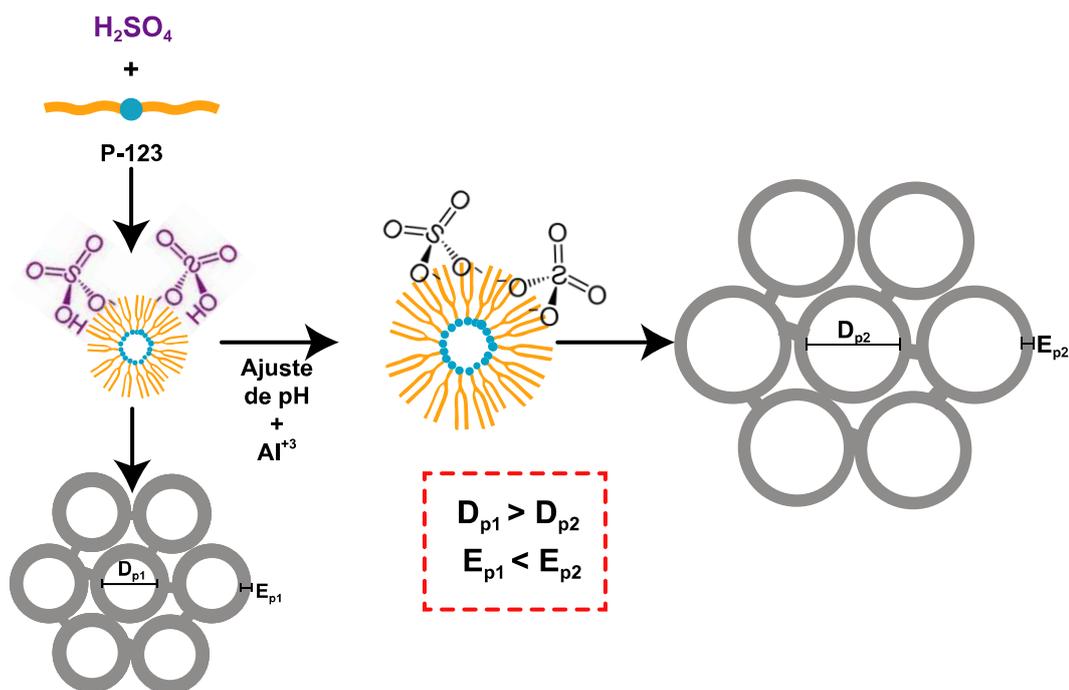


FIGURA 2.4.7. Esquema dos efeitos estruturais gerados na síntese de SBA-15 e [Al]-SBA-15 com H_2SO_4 em relação ao tipo de ânion predominante no meio reacional.

TABELA 2.4. Propriedades estruturais das sínteses de [Al]-SBA-15 com diferentes ácidos pelo método de ajuste de pH.

Ácido utilizado	$S_{\text{ext}}^{(a)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_p^{(b)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_p^{(c)}$ (nm)	$a_0^{(d)}$ (nm)	$E_p^{(e)}$ (nm)	$V_{\mu p}^{(a)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HNO_3	615	1,0	7,7	9,9	2,2	0,06
HBr	485	0,8	7,5	10	2,5	0,09
HCl	528	1,0	8,8	10,4	1,6	0,1
H_2SO_4	464	1,0	9,6	10,6	1,0	0,04

^(a) Área externa e volume de microporos calculados pelo método t-plot; ^(b) Volume total de poros $P P^{-1} \approx 0,95$; ^(c) Diâmetro de poros calculado por BJH de adsorção; ^(d) Célula unitária = $2d_{100} (\sqrt{3})^{-1}$; ^(e) Espessura de parede = $a_0 - D_p$;

Por fim, vale ressaltar que houve um considerável aumento do volume de microporos para os materiais de HBr, HCl e HNO₃. Essa característica pode garantir aos materiais maior estabilidade hidrotérmica assim como constatado por experimentos em vapor de materiais SBA-15⁷⁶ e [Al]-SBA-15.¹²³

Ademais, mesmo que não seja correto a utilização da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para quantificar a área superficial de materiais microporosos,⁶⁷⁻⁶⁹ esse método é o único possível para fins comparativos com a literatura. Portanto, esse parâmetro foi calculado para as SBA-15 com e sem alumínio, buscando ressaltar as propriedades adquiridas com a inserção do heteroátomo. Como cada autor pode utilizar de diferentes métodos ou intervalos de pressão para os cálculos, esse estudo tem o intuito de avaliar apenas se houve ou não promoção de propriedades estruturais em relação a SBA-15 pura.

Ao analisar a TABELA 2.5, percebe-se que, assim como para volume de microporos, esses ácidos possuem um considerável aumento da área superficial de microporos. Enquanto em estudo da literatura, os materiais aluminados sofrem a diminuição dessa propriedade.^{16,129} Todavia, mais caracterizações são necessária para identificar a razão desse fenômeno ser associada com esses ácidos em específico.

TABELA 2.5. Comparação das propriedades de área superficial calculada por BET e área dos microporos por t-plot da SBA-15 e [Al]-SBA-15. Os valores em negrito representam as altas vantagens estruturais.

Precursor ácido utilizado ou material da referência em destaque	SBA-15		[Al]-SBA-15	
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\mu\text{p}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\mu\text{p}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
$\text{HNO}_3^{(a)}$	602 (± 33)	124 (± 31)	760	145
$\text{HBr}^{(a)}$	581 (± 36)	104 (± 11)	709	224
$\text{HCl}^{(a)}$	627 (± 36)	137 (± 17)	785	256
$\text{H}_2\text{SO}_4^{(a)}$	573 (± 14)	139 (± 11)	565	101
[Al]-SBA-15(2) ¹⁶	815	188	662	107
H-[Al]SBA-15-ht ¹²⁵	700	-	340	-
[Al]-SBA-15 (SA) ¹²⁸	715	-	482	-
[Al]-SBA-15 ¹²⁹	889	156	790	131
[Al]-SBA-15 (11.4) ¹²⁷	696	-	968	-

^(a) Cálculos de BET entre o intervalo de P/P_0 de 0,05 a 0,2⁷⁵ e área de microporos calculada pelo método t-plot.

Outra característica importante é o aumento da área superficial calculada por BET para sínteses com HNO_3 , HBr e HCl . Essa propriedade atrai muito o interesse de pesquisadores para o suporte de nanopartículas,⁵¹ pois a alta dispersão desses metais diminuem a taxa de desativação do catalisador.¹⁴¹ Ademais, isso não foi observado para metodologias recentes de pré-hidrólise adaptadas, a qual é considerada o método mais eficiente de inserção de alumínio.^{125,128,129} Todavia, também há relatos de aumento dessa propriedade com o mesmo tipo de metodologia.¹²⁷

Além das propriedades estruturais, é imprescindível avaliar a acidez do catalisador/suporte ácido sintetizado. Como não foi possível a caracterização de sítios ácidos

por moléculas sonda, um método preliminar por titulação potenciométrica foi realizado para quantificar a acidez de Brønsted dos catalisadores sintetizados.

Essa metodologia, também reportada para zeólitos,¹⁴² foi realizada com NaOH como titulante e utilizando um pHmetro de bancada. Os resultados apresentados demonstram um padrão interessante de interação com os materiais tipo SBA-15 (**APÊNDICE D**) e [Al]-SBA-15. À medida que a base forte é titulada, percebeu-se um aumento gradual do pH, traçando um gráfico duas visíveis inflexões. As curvas de titulação dos catalisadores sintetizados com diferentes ácidos em suspensão podem ser observadas na FIGURA 2.4.8 abaixo.

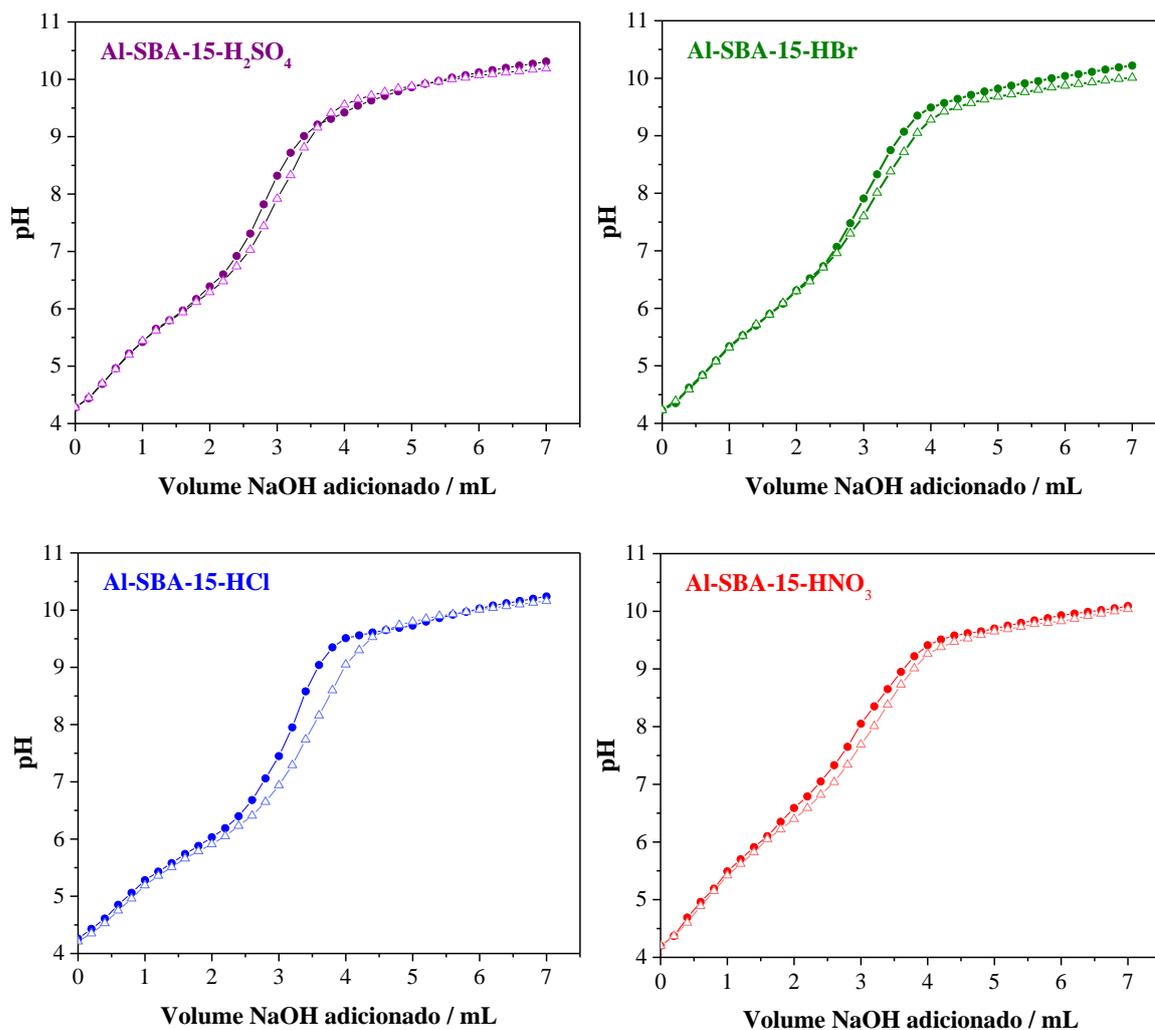


FIGURA 2.4.8. Volume de NaOH em função do pH das titulações potenciométrica de [Al]-SBA-15 sintetizada com diferentes ácidos em duplicata.

No trabalho referenciado,¹⁴² percebe-se que a titulação potenciométrica identifica vários tipos de sítios ácidos com diferentes forças. Nesse sentido, cada tipo de inflexão apresentada nas curvas de titulação potenciométrica pode ser referente a sítios de diferentes forças; dado pela equação química 2.2, sendo “R_nH⁺” denominado como o tipo de sítio ácido, “R” a parte aniônica de cada sítio e “n” a ordem de força relativa entre os sítios em ordem crescente, ou seja, quanto menor o valor de “n”, maior a concentração de base necessária para neutralizá-lo. A quantificação de cada sítio se deu pela concentração da base forte adicionada para neutralizar os sítios, valor que foi calculado a partir dos volumes identificados através da primeira derivada das curvas de titulação. Para fins comparativos, os sítios das SBA-15 silícicas foram quantificados de acordo com a quantidade de base e massa dos materiais. Os

resultados de um único experimento para cada material obtiveram valores muito baixos e próximos entre os materiais (APÊNDICE E). Já os materiais com alumínio, os valores obtidos através das inflexões (APÊNDICE F) foram de maior magnitude e os resultados são indicados na TABELA 2.6.

Equação de equilíbrio que caracteriza o sítio ácido



TABELA 2.6. Quantificação dos sítios ácidos por titulação potenciométrica para [Al]-SBA-15 sintetizada por diferentes ácidos.

Catalisador	Sítios ácidos		
	[R ₁ H ⁺] (μmol g ⁻¹) (mais fortes)	[R ₂ H ⁺] (μmol g ⁻¹) (mais fracos)	Totais (μmol g ⁻¹)
[Al]-SBA-15-HCl	159,0 (±13,5)	766,9 (±30,6)	925,9
[Al]-SBA-15-HBr	186,1 (±1,7)	708,2 (±18,0)	894,3
[Al]-SBA-15-H ₂ SO ₄	149,8 (±4,2)	667,3 (±30,5)	817,1
[Al]-SBA-15-HNO ₃	168,1 (±7,9)	716,3 (±12,9)	884,4

Para os sítios [R₁H⁺] e [R₂H⁺] relatados por duas inflexões nas curvas de titulação são de concentração muito próximos na faixa de $\approx 166 \mu\text{mol g}^{-1}$ para os primeiros sítios e $\approx 715 \mu\text{mol g}^{-1}$ para os sítios de menor força. Os valores de sítios ácidos totais são comparados aos obtidos por materiais zeolíticos da própria referência,¹⁴² mas há uma considerável diferença na concentração do sítio mais forte. Não obstante, é bem conhecido que a desprotonação do silanol de superfície ocorre em meio básico,¹⁴³ logo, o consumo da base por essas espécies pode superestimar a concentração de sítios de menor força relativa. Contudo, o principal objetivo de comparar os materiais foi cumprido por esse estudo preliminar. Sendo possível levantar hipótese que o efeito do ácido, apesar de gerar propriedades estruturais distintas, possui a quantificação de sítios ácidos muito similar.

Em suma, os estudos até aqui conduzidos demonstraram que tanto a sínteses de materiais tipo SBA-15 com diferentes ácidos gerou materiais com propriedades estruturais

interessantes. Recapitulando, em relação aos catalisadores tipo [Al]-SBA-15, a partir do pressuposto possível pela síntese direta realizada com HNO_3 , desenvolvemos uma nova metodologia de síntese com ajuste de pH para a eficiente incorporação de alumínio e garantir ao material propriedades ácidas.

O papel exato do ânion na formação das estruturas da [Al]-SBA-15 é complicado de ser de ser determinado de maneira assertiva. No presente estudo, no entanto, várias peculiaridades exibidas em cada síntese em particular podem ser destacadas.

Foi constatado por análises de ICP-OES que a síntese com HCl obteve o menor teor de alumínio presente no material, embora essa característica não tenha surtido muito efeito na caracterização preliminar de sítios ácidos por titulação potenciométrica, técnica que apresentou resultados similares entre os catalisadores. A aluminação da SBA-15 promoveu importantes propriedades estruturais em relação ao suporte que, comparado com catalisadores da literatura que houve o detrimento de algumas propriedades texturais; gerou: maior espessura de parede, área e volume de microporos. Do mesmo modo, a aluminação da síntese realizada com HBr também promoveu essas vantagens estruturais. Esse material, por sua vez, obteve um decréscimo considerável de seu diâmetro de poro, fenômeno que precisa ser avaliado por outras técnicas de caracterização, mas isso acarretou no aumento de sua espessura de parede, logo, possivelmente aumentando sua estabilidade térmica junto de maiores valores associados a região microporosa.⁷⁶

Possuindo praticamente o mesmo diâmetro, a síntese de [Al]-SBA-15 sintetizada com HNO_3 , como um bom ânion caotrópico, também possuiu altas espessuras de parede. Inclusive, essa classe de ânions obteve a mesma taxa de inserção de alumínio. Contudo, em relação a razão $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$, a síntese com HNO_3 foi a única que possuiu maior contribuição das espécies extra-rede, diminuindo essa razão entre as espécies; que, em comparação aos outros materiais, foram as mesmas.

Por fim, a síntese de [Al]-SBA-15 com H_2SO_4 trouxe boas informações sobre a tendência Hofmeister dos ânions na estrutura. O ajuste de pH, resultou no aumento da célula unitária dado provável efeito cosmotrópico ocasionado pela presença predominante de sulfato no meio reacional.^{31-33,82} Embora sua baixa espessura de parede e a não promoção de propriedades estruturais em comparação ao suporte, esse material foi o único a apresentar uma excelente organização hexagonal a longa distância após a aluminação. Além disso, percebeu-

se a maior inserção de alumínio entre os demais (92%), mas isso não acarretou maior acidez pelo método de titulação potenciométrica.

Sendo assim, maiores investigações são necessárias para concluir o verdadeiro efeito do ânion na aluminação pela rota sintética de ajuste de pH desenvolvida. Entretanto, o presente trabalho apresentou diversas possibilidades que podem posteriormente ser utilizadas em outros estudos de variação de parâmetros. As propriedades estruturais geradas oferecem um bom direcionamento para aplicações específicas dos catalisadores, os quais, de modo geral, beneficiam-se de peculiaridades estruturais e texturais que podem ser aproveitadas para as mais diversas aplicações.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ Em destaque, deve-se ressaltar a síntese com H₂SO₄, a qual permaneceu com alta ordenação e a inserção do alumínio. Portanto, encaixando-se como um bom substituto para a síntese padrão com HCl.

Como mencionado anteriormente, o ácido sulfúrico apresenta vantagens em relação a esse ácido da síntese padrão, sendo assim, tornando ainda mais viável sua substituição tanto para a síntese da SBA-15 quanto da [Al]-SBA-15. Assim, estudos catalíticos foram realizados visando, principalmente, avaliar se as diferenças estruturais alteram a atividade do catalisador; e testar o potencial de aplicação dos materiais sintetizados em reações com viés sustentável.

2.5 - Testes catalíticos

2.5.1 - Esterificação do ácido oleico

Entre os principais tópicos envolvendo a sustentabilidade, destaca-se a utilização de biocombustíveis como fonte de energia renovável e competitiva no mercado.¹⁴⁸ Recentemente, em consequência da pandemia da COVID-19, a intensificação da indústria de etanol devido a questões sanitárias ajudou a sustentar a produção de Biodiesel.¹⁴⁹ Dessa forma, é de extrema importância o desenvolvimento de catalisadores ácidos que sejam direcionados a produção desse biocombustível; processo que exige materiais que possuam baixa limitação difusional e grandes poros para processar longas cadeias de moléculas orgânicas.¹⁴⁹ Portanto, as sílicas mesoporosas tipo SBA-15 são bons candidatos, pois sua estrutura porosa multimodal evita problemas de transporte de massa dos reagentes/produtos viscosos.¹⁵⁰

O biodiesel é constituído por uma mistura de éster metílico ou éster etílico de ácidos graxos (FAME ou FAEE).¹⁴⁸ Do ponto de vista socioeconômico a utilização de óleo de cozinha usado é de extrema importância, diminuindo problemas com resíduos e obtendo uma fonte de energia renovável.^{148,151} Porém, há uma grande problemática envolvendo a presença de ácidos graxos livres, sendo necessário um pré-tratamento envolvendo a esterificação para eliminar essa acidez livre para teores menores que 1% em massa.¹⁴⁸ Nesse contexto, motivado por essas considerações, a utilização dos catalisadores tipo [Al]-SBA-15 sintetizado com diferentes ácidos foram testados na reação de esterificação do ácido oleico, de equação química representada na FIGURA 2.5.1 abaixo.

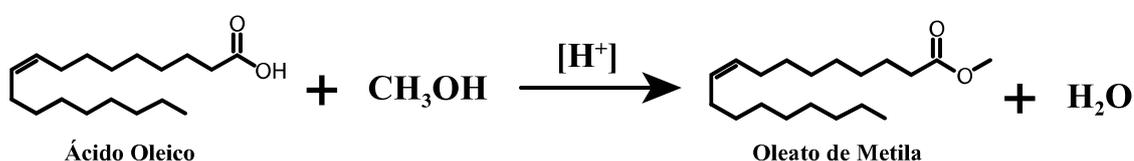


FIGURA 2.5.1. Reação por catálise ácida de esterificação do ácido oleico com metanol à oleato de metila.

A avaliação dos resultados demonstra, assim como explícito anteriormente, que não há diferenciação no rendimento entre os materiais sintetizados (FIGURA 2.5.2), os quais possuíram valores próximos a $\approx 92\%$.

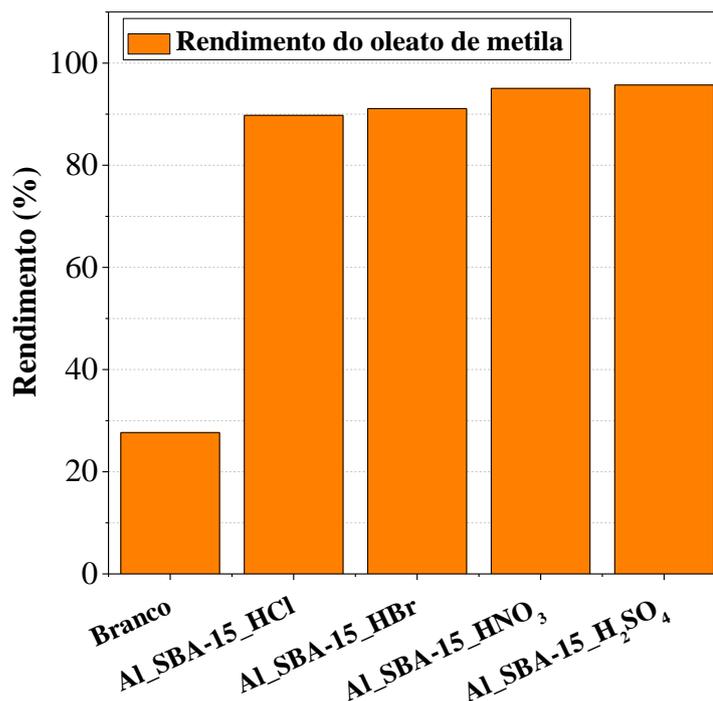


FIGURA 2.5.2. Ensaio catalítico de conversão do ácido oleico com metanol para oleato de metila.

Com base no explícito, percebe-se que os materiais tipo [Al]-SBA-15 sintetizado com diferentes ácidos possuem bom potencial para aplicação da esterificação de ácido oleico. Conforme o esperado, os materiais possuíram rendimento similares assim como constatado aos resultados de titulação potenciométrica, o qual demonstrou não haver uma clara diferenciação entre os catalisadores. Isso mostra que, para efeito de catálise ácida, a [Al]-SBA-15 pode ser preparada com qualquer um dos ácidos utilizados nesse trabalho, sem prejuízo nas propriedades catalíticas.

2.5.2 - Desidratação de açúcares

A fim de investigar a provável bifuncionalidade ácida de Brønsted e Lewis oriundas espécies de Al^{IV} e Al^{VI} inseridas na rede de siloxanos,^{16,125,128} reações exploratórias de desidratação de açúcares para moléculas de alto valor agregado foram realizadas. Estudos anteriores do grupo de pesquisa demonstraram que catalisadores heterogêneos ácidos são boas alternativas para esse tipo de aplicação.^{23,152} Assim, mesmo com a alta taxa de desativação de

sílicas mesoporosas dado pela lixiviação de sítios ácidos,¹⁵³ a hidrofiliçidade da superfície desses materiais pode viabilizar a adsorção do substrato em fase aquosa e permitir a saída facilitada dos produtos em sua fase orgânica, assim como racionalizado em sistemas H₂O/nitrometano.¹⁵⁴ O alumínio inserido em sua forma tetraédrica, também pode fornecer a essas sílicas acidez de Brønsted. Ademais, Moreno-Recio *et al.*¹⁵⁵ reportou a utilização de aluminossilicatos com alto rendimento (63%) para desidratação de glicose para HMF, através do uso de [Al]-MCM-41 em um sistema bifásico água/metilisobutilcetona (H₂O/MIBK). Logo, isso motiva o presente trabalho a realizar ensaios com [Al]-SBA-15, que, por sua vez, apresenta melhores propriedades estruturais.

No primeiro momento, no intuito de realizar um estudo catalítico mais informativo, considerando as diversas reações paralelas que possam ocorrer na conversão direta de glicose para Hidroximetilfurfural (HMF),¹⁵⁶ procurou-se, realizar a reação de desidratação de frutose (FIGURA 2.5.3), etapa que depende essencialmente da acidez de Brønsted do material, com os catalisadores sintetizados.

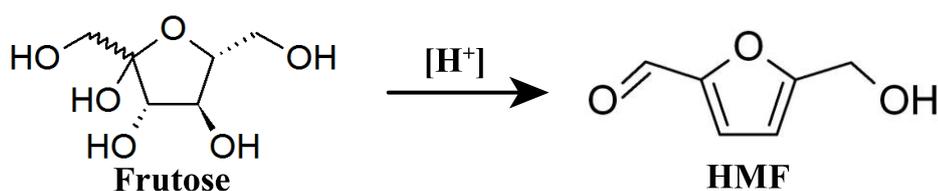


FIGURA 2.5.3. Reação de desidratação da frutose à Hidroximetilfurfural (HMF) por catálise ácida.

A produção de HMF com alta performance foi observada na literatura em sistema monofásico THF/água na proporção 4:1;¹⁰⁴ logo, essa foi a condição escolhida para as reações. A temperatura e tempo de reação foram determinados segundo os melhores rendimentos do catalisador comercial Amberlyst® (resultados ainda não publicados) explorados pelo grupo de pesquisa.

Os resultados indicam que, nas condições escolhidas, apenas cerca de $\approx 30\%$ de conversão para frutose e $\approx 5\%$ de seletividade para HMF foram atingidas (FIGURA 2.5.4). Além disso, notou-se que não houve formação de glicose, indicando que a acidez de Lewis

provinda dos centros de alumínio tetracoordenado não possuem força suficiente para essa transformação química. No entanto, foi novamente observado que não houve diferenciação dos resultados catalíticos entre os materiais, sugerindo que os sítios ativos disponíveis para essa reação não estão relacionados com as vantagens estruturais proporcionadas por diferentes ácidos.

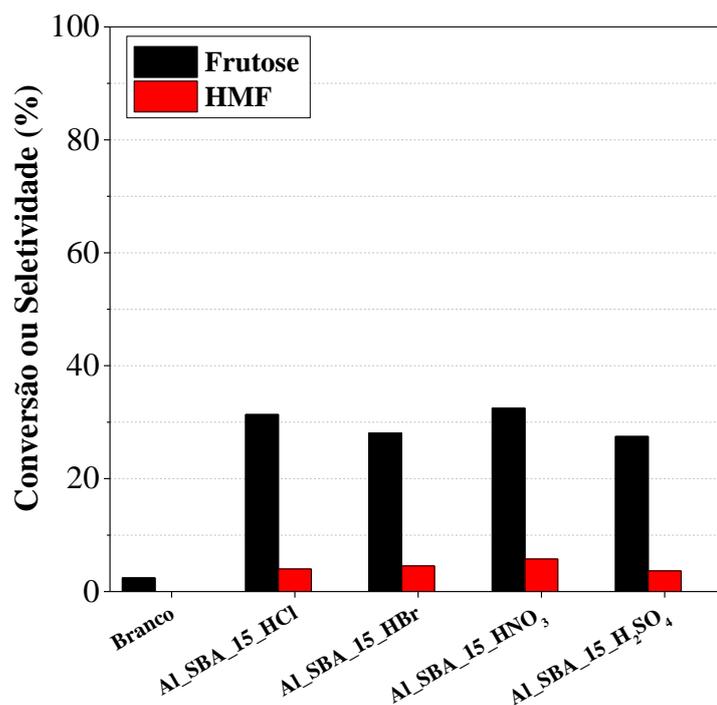


FIGURA 2.5.4. Ensaio catalítico de conversão de Frutose para HMF.

Analogamente, os resultados para a reação de desidratação da xilose para furfural (FIGURA 2.5.5), foram realizadas nas mesmas condições (com exceção da temperatura) e não apresentou diferenças entre os catalisadores sintetizados (FIGURA 2.5.6). Nesse teste, no entanto, altas conversões foram obtidas ($\approx 80\%$), demonstrando que o catalisador para essa reação é mais ativo, apesar da baixa seletividade para furfural ($\approx 17\%$) e xilulose ($\approx 5\%$).

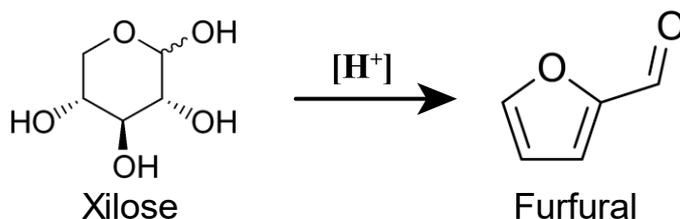


FIGURA 2.5.5. Reação de desidratação de Xilose à Furfural por catálise ácida.

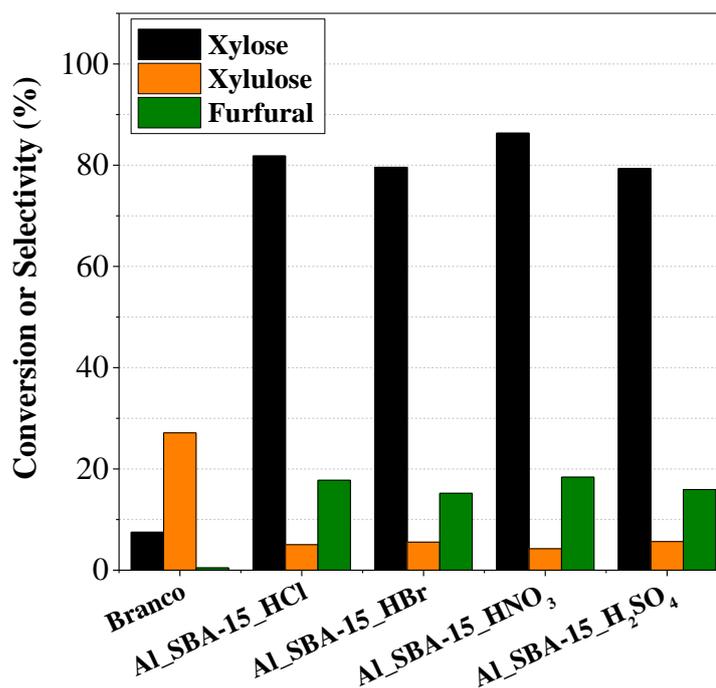


FIGURA 2.5.6. Ensaio catalítico de conversão de xilose para furfural.

Com isso, percebe-se que para a desidratação de açúcares nas condições estudadas não foi possível observar boa performance. Mas novamente, em duas reações diferentes, os catalisadores apresentaram o mesmo perfil de seletividade e conversão. Outro ponto importante, é que tanto as reações de esterificação como de desidratação de açúcares, nenhum catalisador se beneficiou das propriedades estruturais específicas promovidas pela inserção de alumínio da rede de siloxanos. Portanto, a viabilidade econômica de catalisadores tipo [Al]-SBA-15 pode ser racionalizada para síntese utilizando H₂SO₄ como precursor ácido. Assim como discutido anteriormente, esse ácido inorgânico é o de maior exportação mundial e

menor preço,¹⁰⁸ então é um bom candidato para substituição do HCl, motivando ainda mais o desenvolvimento e design de catalisadores tipo SBA-15 para possíveis aplicações industriais no futuro.

2.6 - CONCLUSÕES

Primeiramente, seguindo a metodologia original de síntese da SBA-15, houve a tentativa de síntese de materiais tipo [Al]-SBA-15 com diferentes ácidos. Contudo, apenas para síntese com HNO_3 foi possível incorporar somente 20% do heteroátomo. Com isso, foi racionalizado que o autoajuste de pH que ocorre durante a etapa hidrotérmica da síntese com esse ácido é o parâmetro definitivo para inserção efetiva de Al na estrutura da SBA-15.

Com isso, foi desenvolvido uma nova metodologia de ajuste de pH antecedente a etapa hidrotérmica. Esse método proporcionou altas taxas de inserção do alumínio de coordenação tetraédrica e octaédrica, reveladas a partir dos sinais de ^{27}Al MAS-RMN. As propriedades estruturais dos materiais resultantes foram bastante interessantes, pois a aluminação promoveu vantagens estruturais em comparação ao suporte, contrário de vários estudos da literatura. Os resultados, mais uma vez, evidenciaram o efeito Hofmeister dos ânions em relação a célula unitária, inclusive seguindo a nova tendência de hidratação dos ânions (em magnitude) proposta no capítulo anterior. Contudo, alterar o precursor ácido não demonstrou distinguir os materiais sintetizados no quesito acidez, através da quantificação de titulação potenciométrica.

Por fim, os catalisadores foram testados para reações de valorização de biomassa em desidratação de açúcares e esterificação de ácido oleico. A quantificação dos resultados não demonstrou bons resultados para reações com monossacarídeos, no entanto, bons rendimentos foram atingidos para esterificação do ácido oleico com metanol. Em todas as reações não foi observado diferenças consideráveis entre os catalisadores sintetizados com diferentes ácidos, levando a hipótese que as propriedades estruturais geradas por diferentes ânions, não alteram a atividade catalítica e, possivelmente, a acidez dos materiais. Portanto, a síntese de materiais tipo SBA-15 e [Al]-SBA-15 podem ser reformuladas visando a viabilidade econômica dessas sílicas mesoporosas, selecionando H_2SO_4 como ácido de interesse.

REFERÊNCIAS

- (1) Dreher, A.; Gaston, N.; Martens, P. *Measuring Globalisation*; Springer New York: New York, NY, 2008; Vol. 58. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74069-0>.
- (2) Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (6), 2373–2419. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>.
- (3) Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M. Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (20), 7342–7370. <https://doi.org/10.1039/C5CS00376H>.
- (4) Zhou, W.; Cheng, K.; Kang, J.; Zhou, C.; Subramanian, V.; Zhang, Q.; Wang, Y. New Horizon in C1 Chemistry: Breaking the Selectivity Limitation in Transformation of Syngas and Hydrogenation of CO₂ into Hydrocarbon Chemicals and Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (12), 3193–3228. <https://doi.org/10.1039/C8CS00502H>.
- (5) Gabla, J. J.; Mistry, S. R.; Maheria, K. C. An Efficient Green Protocol for the Synthesis of Tetra-Substituted Imidazoles Catalyzed by Zeolite BEA: Effect of Surface Acidity and Polarity of Zeolite. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (21), 5154–5167. <https://doi.org/10.1039/c7cy01398a>.
- (6) Shamzhy, M.; Opanasenko, M.; Concepción, P.; Martínez, A. New Trends in Tailoring Active Sites in Zeolite-Based Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (4), 1095–1149. <https://doi.org/10.1039/c8cs00887f>.
- (7) Chai, Y.; Dai, W.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. Confinement in a Zeolite and Zeolite Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54* (13), 2894–2904. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00274>.
- (8) Zhong, J.; Han, J.; Wei, Y.; Liu, Z. Catalysts and Shape Selective Catalysis in the Methanol-to-Olefin (MTO) Reaction. *J. Catal.* **2021**, *396*, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.027>.
- (9) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>.
- (10) Kerstens, D.; Smeyers, B.; Van Waeyenberg, J.; Zhang, Q.; Yu, J.; Sels, B. F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (44), 1–47. <https://doi.org/10.1002/adma.202004690>.
- (11) Feliczak-Guzik, A. Hierarchical Zeolites: Synthesis and Catalytic Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *259*, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030>.
- (12) Kresge, C. T.; Roth, W. J. The Discovery of Mesoporous Molecular Sieves from the Twenty Year Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 3663. <https://doi.org/10.1039/c3cs60016e>.
- (13) Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of Layered Materials*; CRC Press, 2004. <https://doi.org/10.1201/9780203021354>.
- (14) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- (15) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.

- (16) Gallo, J. M. R.; Bisio, C.; Gatti, G.; Marchese, L.; Pastore, H. O. Physicochemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis. *Langmuir* **2010**, *26* (8), 5791–5800. <https://doi.org/10.1021/la903661q>.
- (17) Martínez-Edo, G.; Balmori, A.; Pontón, I.; Del Rio, A. M.; Sánchez-García, D. Functionalized Ordered Mesoporous Silicas (MCM-41): Synthesis and Applications in Catalysis. *Catalysts* **2018**, *8* (12). <https://doi.org/10.3390/catal8120617>.
- (18) Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Santos, D. O.; Mano, J. F.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M. Recent Progresses in the Adsorption of Organic, Inorganic, and Gas Compounds by MCM-41-Based Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *291* (August 2019), 109698. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>.
- (19) Uthappa, U. T.; Brahmkhatri, V.; Sriram, G.; Jung, H. Y.; Yu, J.; Kurkuri, N.; Aminabhavi, T. M.; Altalhi, T.; Neelgund, G. M.; Kurkuri, M. D. Nature Engineered Diatom Biosilica as Drug Delivery Systems. *J. Control. Release* **2018**, *281* (February), 70–83. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.05.013>.
- (20) Trewyn, B. G.; Giri, S.; Slowing, I. I.; Lin, V. S. Y. Mesoporous Silica Nanoparticle Based Controlled Release, Drug Delivery, and Biosensor Systems. *Chem. Commun.* **2007**, No. 31, 3236–3245. <https://doi.org/10.1039/b701744h>.
- (21) Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Santos, D. O.; Neris, J. B.; Figueiredo, R. T.; Paranhos, C. M. Synthesis, Functionalization, and Environmental Application of Silica-Based Mesoporous Materials of the M41S and SBA-n Families: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (January), 105259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105259>.
- (22) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* (80-.). **1998**, *279* (5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- (23) Lorenti, J. P.; Scolari, E.; Albuquerque, E. M.; Fraga, M. A.; Gallo, J. M. R. Tailoring Sn-SBA-15 Properties for Catalytic Isomerization of Glucose. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *581* (March), 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.009>.
- (24) Socci, J.; Osatiashtiani, A.; Kyriakou, G.; Bridgwater, T. The Catalytic Cracking of Sterically Challenging Plastic Feedstocks over High Acid Density Al-SBA-15 Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *570* (September 2018), 218–227. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.11.020>.
- (25) Fuxiang, L.; Feng, Y.; Yongli, L.; Ruifeng, L.; Kechang, X. Direct Synthesis of Zr-SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves with High Zirconium Loading: Characterization and Catalytic Performance after Sulfated. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101* (1-2 SPEC. ISS.), 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.018>.
- (26) Salis, A.; Bhattacharyya, M. S.; Monduzzi, M. Specific Ion Effects on Adsorption of Lysozyme on Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (23), 7996–8001. <https://doi.org/10.1021/jp102427h>.
- (27) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- (28) Manet, S.; Schmitt, J.; Impéror-Clerc, M.; Zholobenko, V.; Durand, D.; Oliveira, C. L. P.; Pedersen, J. S.; Gervais, C.; Baccile, N.; Babonneau, F.; Grillo, I.; Meneau, F.; Rochas, C. Kinetics of the Formation of 2D-Hexagonal Silica Nanostructured Materials by Nonionic Block Copolymer Templating in Solution. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (39), 11330–11344. <https://doi.org/10.1021/jp200213k>.

- (29) Chao, M.-C. C.; Chang, C.-H. H.; Lin, H.-P. P.; Tang, C.-Y. Y.; Lin, C.-Y. Y. Morphological Control on SBA-15 Mesoporous Silicas via a Slow Self-Assembling Rate. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44* (24), 6453–6462. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3610-9>.
- (30) Pearson, R. G. Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64* (7), 561–567. <https://doi.org/10.1021/ed064p561>.
- (31) Poyraz, A. S.; Dag, Ö. Role of Organic and Inorganic Additives on the Assembly of CTAB-P123 and the Morphology of Mesoporous Silica Particles. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (43), 18596–18607. <https://doi.org/10.1021/jp907303a>.
- (32) Manet, S.; Lecchi, A.; Impéror-Clerc, M.; Zholobenko, V.; Durand, D.; Oliveira, C. L. P.; Pedersen, J. S.; Grillo, I.; Meneau, F.; Rochas, C. Structure of Micelles of a Nonionic Block Copolymer Determined by SANS and SAXS. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (39), 11318–11329. <https://doi.org/10.1021/jp200212g>.
- (33) Deyerle, B. A.; Zhang, Y. Effects of Hofmeister Anions on the Aggregation Behavior of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers. *Langmuir* **2011**, *27* (15), 9203–9210. <https://doi.org/10.1021/la201463g>.
- (34) Martínez, C.; Corma, A. Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13–14), 1558–1580. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>.
- (35) Corma, A. State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts. *J. Catal.* **2003**, *216* (1–2), 298–312. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00132-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00132-X).
- (36) Ch. Baerlocher and L.B. McCusker. Database of Zeolite Structures <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed Sep 30, 2021).
- (37) Luna, F. J.; Schuchardt, U. Modificação de Zeólitas Para Uso Em Catálise. *Quim. Nova* **2001**, *24* (6), 885–892. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600027>.
- (38) Wieslaw J. Roth; James C. Vartuli. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. In *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress And Prospects*; J. Cejka, H. van Bekkum, Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis, 2005; pp 91–110.
- (39) Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science* (80-.). **1993**, *261* (5126), 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>.
- (40) Wan, Y.; Zhao, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2821–2860. <https://doi.org/10.1021/cr068020s>.
- (41) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* **1994**, *6* (8), 1176–1191. <https://doi.org/10.1021/cm00044a016>.
- (42) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature* **1994**, *368* (6469), 317–321. <https://doi.org/10.1038/368317a0>.
- (43) Hoffmann, H.; Rehage, H.; Schorr, W.; Thurn, H. *Surfactants in Solution*; Mittal, K. L., Bothorel, P., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1986; Vol. 4. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1831-6>.
- (44) Lin, H.-P. P.; Mou, C.-Y. Y. Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (11), 927–935. <https://doi.org/10.1021/ar000074f>.

- (45) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (5), 1147–1160. <https://doi.org/10.1021/cm960137h>.
- (46) Khalil, R. A.; Zarari, A. H. A. Theoretical Estimation of the Critical Packing Parameter of Amphiphilic Self-Assembled Aggregates. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *318*, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.046>.
- (47) Pastore, H. O.; Munsignatti, M.; Bittencourt, D. R. S.; Rippel, M. M. Study on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves in the Presence of Various Anions. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *32* (1–2), 211–228. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00108-0).
- (48) Qin, L.; Sakamoto, Y.; Anderson, M. W. Controlling the Window Size in Mesoporous SBA-16. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (29), 15640–15645. <https://doi.org/10.1039/c4cp00343h>.
- (49) Zheng, X.; Song, Z.; Liu, E.; Zhang, Y.; Li, Z. Preparation of Phosphoric Acid-Functionalized SBA-15 and Its High Efficient Selective Adsorption Separation of Lanthanum Ions. *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *65* (2), 746–756. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00976>.
- (50) Suteewong, T.; Sai, H.; Hovden, R.; Muller, D.; Bradbury, M. S.; Gruner, S. M.; Wiesner, U. Multicompartment Mesoporous Silica Nanoparticles with Branched Shapes: An Epitaxial Growth Mechanism. *Science (80-.)*. **2013**, *340* (6130), 337–341. <https://doi.org/10.1126/science.1231391>.
- (51) Singh, S.; Kumar, R.; Setiabudi, H. D.; Nanda, S.; Vo, D. V. N. Advanced Synthesis Strategies of Mesoporous SBA-15 Supported Catalysts for Catalytic Reforming Applications: A State-of-the-Art Review. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *559* (January), 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.015>.
- (52) Zholobenko, V. L.; Khodakov, A. Y.; Imp eror-Clerc, M.; Durand, D.; Grillo, I. Initial Stages of SBA-15 Synthesis: An Overview. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *142* (1–2), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.05.003>.
- (53) Blin, J. L.; Imp eror-Clerc, M. Mechanism of Self-Assembly in the Synthesis of Silica Mesoporous Materials: In Situ Studies by X-Ray and Neutron Scattering. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4071–4082. <https://doi.org/10.1039/C2CS35362H>.
- (54) Johansson, E. M.; Ballem, M. A.; C ordoba, J. M.; Od en, M. Rapid Synthesis of SBA-15 Rods with Variable Lengths, Widths, and Tunable Large Pores. *Langmuir* **2011**, *27* (8), 4994–4999. <https://doi.org/10.1021/la104864d>.
- (55) Sayari, A.; Han, B. H.; Yang, Y. Simple Synthesis Route to Monodispersed SBA-15 Silica Rods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (44), 14348–14349. <https://doi.org/10.1021/ja0478734>.
- (56) Verma, P.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Raja, R.; Yamashita, H. *Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Applications*; Royal Society of Chemistry, 2020; Vol. 12. <https://doi.org/10.1039/d0nr00732c>.
- (57) Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (2), 275–279. <https://doi.org/10.1021/cm9911363>.
- (58) Moghaddam, S. Z.; Thormann, E. The Hofmeister Series: Specific Ion Effects in Aqueous Polymer Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *555*, 615–635. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.067>.
- (59) Leontidis, E. Hofmeister Anion Effects on Surfactant Self-Assembly and the Formation of Mesoporous Solids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7* (1–2), 81–91. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00010-9).

- (60) Lin, H.-P.; Kao, C.-P.; Mou, C.-Y.; Liu, S.-B. Counterion Effect in Acid Synthesis of Mesoporous Silica Materials. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (33), 7885–7894. <https://doi.org/10.1021/jp000010m>.
- (61) Para, G.; Jarek, E.; Warszynski, P. The Hofmeister Series Effect in Adsorption of Cationic Surfactants—Theoretical Description and Experimental Results. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *122* (1–3), 39–55. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.017>.
- (62) Teixeira, C. V.; Amenitsch, H.; Linton, P.; Lindén, M.; Alfredsson, V. The Role Played by Salts in the Formation of SBA-15, an in Situ Small-Angle X-Ray Scattering/Diffraction Study. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 7121–7131. <https://doi.org/10.1021/la1043798>.
- (63) Yang, B.; Guo, C.; Chen, S.; Ma, J.; Wang, J.; Liang, X.; Zheng, L.; Liu, H. Effect of Acid on the Aggregation of Poly(Ethylene Oxide)–Poly(Propylene Oxide)–Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymers. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (46), 23068–23074. <https://doi.org/10.1021/jp0634149>.
- (64) Elias, H.-G. Viscosity of Dilute Solutions. In *Macromolecules*; Wiley-VCH Verlag GmbH: D-69451 Weinheim, Germany, 2014; pp 395–426. <https://doi.org/10.1002/9783527627233.ch12>.
- (65) Desai, P. .; Jain, N. .; Sharma, R. .; Bahadur, P. Effect of Additives on the Micellization of PEO/PPO/PEO Block Copolymer F127 in Aqueous Solution. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *178* (1–3), 57–69. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00493-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00493-3).
- (66) Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. Micellization of Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association. *Macromolecules* **1994**, *27* (9), 2414–2425. <https://doi.org/10.1021/ma00087a009>.
- (67) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, and Density*; Particle Technology Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 2005; Vol. 42. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.42-5288>.
- (68) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Is the BET Equation Applicable to Microporous Adsorbents?*; Elsevier B.V., 2007; Vol. 160. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80008-5).
- (69) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (70) Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network? *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (48), 11465–11471. <https://doi.org/10.1021/jp002597a>.
- (71) Melosh, N. A.; Lipic, P.; Bates, F. S.; Wudl, F.; Stucky, G. D.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F. Molecular and Mesoscopic Structures of Transparent Block Copolymer-Silica Monoliths. *Macromolecules* **1999**, *32* (13), 4332–4342. <https://doi.org/10.1021/ma9817323>.
- (72) Parfenov, V. A.; Ponomarenko, I. V.; Novikova, S. A. Structural Consequences of the Fluorides Using in the Synthesis of SBA-15 Mesostructured Silica. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *232* (April), 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.087>.
- (73) Yang, C. M.; Zibrowius, B.; Schmidt, W.; Schüth, F. Consecutive Generation of Mesopores and Micropores in SBA-15. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (20), 3739–3741.

- <https://doi.org/10.1021/cm031109j>.
- (74) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves to Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. *Langmuir* **1997**, *13* (23), 6267–6273. <https://doi.org/10.1021/la970776m>.
- (75) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (7), 1961–1968. <https://doi.org/10.1021/cm000164e>.
- (76) Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica SBA-15. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (18), 8723–8732. <https://doi.org/10.1021/jp044632+>.
- (77) Kadam, Y.; Ganguly, R.; Kumbhakar, M.; Aswal, V. K.; Hassan, P. A.; Bahadur, P. Time Dependent Sphere-to-Rod Growth of the Pluronic Micelles: Investigating the Role of Core and Corona Solvation in Determining the Micellar Growth Rate. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (51), 16296–16302. <https://doi.org/10.1021/jp9036974>.
- (78) Lunagariya, J.; Kumar, N. S.; Asif, M.; Dhar, A.; Vekariya, R. L. Dependency of Anion and Chain Length of Imidazolium Based Ionic Liquid on Micellization of the Block Copolymer F127 in Aqueous Solution: An Experimental Deep Insight. *Polymers (Basel)*. **2017**, *9* (12), 285. <https://doi.org/10.3390/polym9070285>.
- (79) Ganguly, R.; Aswal, V. K.; Hassan, P. A.; Gopalakrishnan, I. K.; Yakhmi, J. V. Sodium Chloride and Ethanol Induced Sphere to Rod Transition of Triblock Copolymer Micelles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (12), 5653–5658. <https://doi.org/10.1021/jp0468408>.
- (80) Denkova, A. G.; Mendes, E.; Coppens, M. O. Effects of Salts and Ethanol on the Population and Morphology of Tri-Block Copolymer Micelles in Solution. *2007 AIChE Annu. Meet.* **2007**, *27*, 793–801.
- (81) Lin, H.-P.; Kao, C.-P.; Mou, C.-Y. Counterion and Alcohol Effect in the Formation of Mesoporous Silica. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48* (1–3), 135–141. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00336-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00336-5).
- (82) Casas, J. M.; Etchart, J. P.; Cifuentes, L. Aqueous Speciation of Arsenic in Sulfuric Acid and Cupric Sulfate Solutions. *AIChE J.* **2003**, *49* (8), 2199–2210. <https://doi.org/10.1002/aic.690490827>.
- (83) Dragoi, B.; Laurent, G.; Casale, S.; Benamor, T.; Lebeau, B.; Boissière, C.; Ribot, F.; Selmane, M.; Schmidt, P.; Kreher, D.; Davidson, A. Stability and Degradation of PEO20PPO70PEO20 Triblock Copolymers in Mesoporous Silica. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2019**, *91* (3), 552–566. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05044-w>.
- (84) Mesa, M.; Sierra, L.; Patarin, J.; Guth, J. L. Morphology and Porosity Characteristics Control of SBA-16 Mesoporous Silica. Effect of the Triblock Surfactant Pluronic F127 Degradation during the Synthesis. *Solid State Sci.* **2005**, *7* (8), 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.04.006>.
- (85) de Ávila, S. G.; Silva, L. C. C.; Matos, J. R. Optimisation of SBA-15 Properties Using Soxhlet Solvent Extraction for Template Removal. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *234*, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.027>.
- (86) Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F. Calcination Behavior of Different Surfactant-Templated Mesoporous Silica Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65* (1), 1–29. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00506-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00506-7).
- (87) Małecka, B.; Łącz, A.; Drożdż, E.; Małecki, A. Thermal Decomposition of D-Metal Nitrates Supported on Alumina. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *119* (2), 1053–1061. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4262-9>.
- (88) Borges, L. R.; Lopez-Castillo, A.; Meira, D. M.; Gallo, J. M. R.; Zanchet, D.; Bueno, J. M. C. Effect of the Pt Precursor and Loading on the Structural Parameters and Catalytic

- Properties of Pt/Al₂O₃. *ChemCatChem* **2019**, *11* (13), 3064–3074. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900092>.
- (89) Bare, S. R.; Kung, M. C.; Oh, H. S.; Yang, J. H.; Costello, C. K. Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. *J. Catal.* **2002**, *210* (2), 375–386. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3710>.
- (90) Twigg, M. V.; Spencer, M. S. Deactivation of Supported Copper Metal Catalysts for Hydrogenation Reactions. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *212* (1–2), 161–174. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00854-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00854-1).
- (91) Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B. A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil). *Langmuir* **1998**, *14* (10), 2627–2638. <https://doi.org/10.1021/la971117c>.
- (92) Eftekhari, A. Ordered Mesoporous Materials for Lithium-Ion Batteries. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 355–369. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.055>.
- (93) Hu, Q.; Weber, C.; Cheng, H. W.; Renner, F. U.; Valtiner, M. Anion Layering and Steric Hydration Repulsion on Positively Charged Surfaces in Aqueous Electrolytes. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (21), 3056–3065. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700865>.
- (94) Robertson, G. D.; Mason, D. M.; Corcoran, W. H. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Nitric Acid in the Liquid Phase. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59* (8), 683–690. <https://doi.org/10.1021/j150530a004>.
- (95) Boningari, T.; Smirniotis, P. G. Impact of Nitrogen Oxides on the Environment and Human Health: Mn-Based Materials for the NO_x Abatement. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2016**, *13* (x), 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.004>.
- (96) Benjamin, I.; Banin, U.; Ruhman, S. Ultrafast Photodissociation of I³⁻ in Ethanol: A Molecular Dynamics Study. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (10), 8337–8340. <https://doi.org/10.1063/1.464539>.
- (97) Park, B. G.; Guo, W.; Cui, X.; Park, J.; Ha, C. S. Preparation and Characterization of Organo-Modified SBA-15 by Using Polypropylene Glycol as a Swelling Agent. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66* (2–3), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.09.013>.
- (98) Benamor, T.; Vidal, L.; Lebeau, B.; Marichal, C. Influence of Synthesis Parameters on the Physico-Chemical Characteristics of SBA-15 Type Ordered Mesoporous Silica. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.016>.
- (99) Hu, W.; Luo, Q.; Su, Y.; Chen, L.; Yue, Y.; Ye, C.; Deng, F. Acid Sites in Mesoporous Al-SBA-15 Material as Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *92* (1–3), 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.12.013>.
- (100) Maria Chong, A. S.; Zhao, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (46), 12650–12657. <https://doi.org/10.1021/jp035877+>.
- (101) Gallas, J.-P.; Goupil, J.-M.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Gil, B.; Gilson, J.-P.; Miserque, O. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and In-Situ Thermogravimetry. *Langmuir* **2009**, *25* (10), 5825–5834. <https://doi.org/10.1021/la802688w>.
- (102) Ojeda-López, R.; Pérez-Hermosillo, I. J.; Marcos Esparza-Schulz, J.; Cervantes-Uribe, A.; Domínguez-Ortiz, A. SBA-15 Materials: Calcination Temperature Influence on

- Textural Properties and Total Silanol Ratio. *Adsorption* **2015**, *21* (8), 659–669. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9716-2>.
- (103) Li, Y.; Sun, N.; Li, L.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y.; Huang, W. Grafting of Amines on Ethanol-Extracted SBA-15 for CO₂ Adsorption. *Materials (Basel)*. **2013**, *6* (3), 981–999. <https://doi.org/10.3390/ma6030981>.
- (104) Crisci, A. J.; Tucker, M. H.; Lee, M. Y.; Jang, S. G.; Dumesic, J. A.; Scott, S. L. Acid-Functionalized SBA-15-Type Silica Catalysts for Carbohydrate Dehydration. *ACS Catal.* **2011**, *1* (7), 719–728. <https://doi.org/10.1021/cs2001237>.
- (105) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. *ACS Catal.* **2011**, *1* (4), 365–384. <https://doi.org/10.1021/cs200055d>.
- (106) Kiely, C. New Views of Catalysts. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (4), 296–297. <https://doi.org/10.1038/nmat2728>.
- (107) International Trade Centre. Trade Map - List of exporters for the selected product (Hydrogen chloride) <http://www.trademap.org> (accessed Sep 2, 2021).
- (108) International Trade Centre. Trade Map - List of exporters for the selected product (Sulphuric acid; oleum) www.trademap.org (accessed Sep 2, 2021).
- (109) Abualnoun Ajeel, D. S.; Mohammed Waadulah, H.; Sultan, D. A. Effects of H₂SO₄ and HCL Concentration on the Corrosion Resistance of Protected Low Carbon Steel. *AL-Rafdain Eng. J.* **2012**, *20* (6), 70–76. <https://doi.org/10.33899/rengj.2012.63393>.
- (110) Dragoi, B.; Dumitriu, E.; Guimon, C.; Auroux, A. Acidic and Adsorptive Properties of SBA-15 Modified by Aluminum Incorporation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *121* (1–3), 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.023>.
- (111) Corma, A. Solid Acid Catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2* (1), 63–75. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80107-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80107-6).
- (112) Busca, G. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 5366–5410. <https://doi.org/10.1021/cr068042e>.
- (113) Dresselhaus, M. S.; Thomas, I. L. Alternative Energy Technologies. *Nature* **2001**, *414* (6861), 332–337. <https://doi.org/10.1038/35104599>.
- (114) Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Benford, G.; Criswell, D. R.; Green, C.; Herzog, H.; Jain, A. K.; Kheshgi, H. S.; Lackner, K. S.; Lewis, J. S.; Lightfoot, H. D.; Manheimer, W.; Mankins, J. C.; Mauel, M. E.; Perkins, L. J.; Schlesinger, M. E.; Volk, T.; Wigley, T. M. L. Engineering: Advanced Technology Paths to Global Climate Stability: Energy for a Greenhouse Planet. *Science* (80-.). **2002**, *298* (5595), 981–987. <https://doi.org/10.1126/science.1072357>.
- (115) Wang, Z.; Jiang, Y.; Baiker, A.; Huang, J. Pentacoordinated Aluminum Species: New Frontier for Tailoring Acidity-Enhanced Silica–alumina Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (11), 2648–2658. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00459>.
- (116) Wang, Z.; Jiang, Y.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Duk Kim, K.; Stampfl, C.; Baiker, A.; Amoureux, J.-P.; Huang, J. Brønsted Acid Sites Based on Penta-Coordinated Aluminum Species. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 13820. <https://doi.org/10.1038/ncomms13820>.
- (117) Wu, S.; Han, Y.; Zou, Y.-C.; Song, J.-W.; Zhao, L.; Di, Y.; Liu, S.-Z.; Xiao, F.-S. Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “PH-Adjusting” Method. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (3), 486–492. <https://doi.org/10.1021/cm0343857>.
- (118) Huang, J.; van Vegten, N.; Jiang, Y.; Hunger, M.; Baiker, A. Increasing the Brønsted Acidity of Flame-Derived Silica/Alumina up to Zeolitic Strength. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (42), 7776–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.201003391>.
- (119) Koekkoek, A. J. J.; Van Veen, J. A. R.; Gerritsen, P. B.; Giltay, P.; Magusin, P. C. M. M.; Hensen, E. J. M. Brønsted Acidity of Al/SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater.*

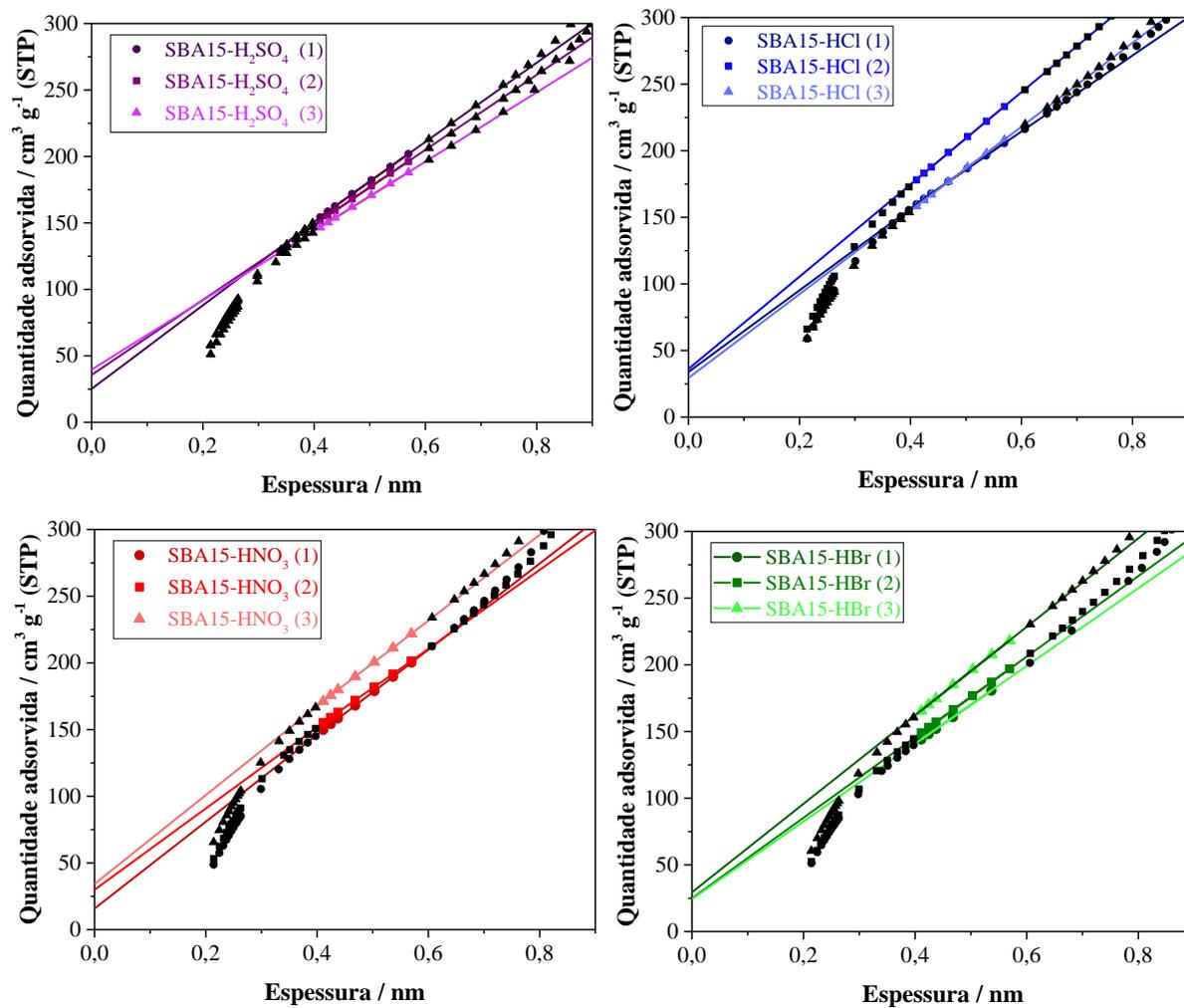
- 2012**, *151*, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.019>.
- (120) Li, Y.; Zhang, W.; Zhang, L.; Yang, Q.; Wei, Z.; Feng, Z.; Li, C. Direct Synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (28), 9739–9744. <https://doi.org/10.1021/jp049824j>.
- (121) Lekhlif, B.; Oudrhiri, L.; Zidane, F.; Drogui, P.; Blais, J. F. Study of the Electrocoagulation of Electroplating Industry Wastewaters Charged by Nickel (II) and Chromium (VI). *J. Mater. Environ. Sci.* **2014**, *5* (1), 111–120.
- (122) Yun, J. S.; Bazardorj, S. E.; Ihm, S. K. Acidity Control of Al-SBA-15 and Its Effect on the Catalytic Performance for Steam Reforming of Dimethyl Ether. *J. Chem. Eng. Japan* **2009**, *42* (SUPPL. 1), 180–184. <https://doi.org/10.1252/jcej.08we137>.
- (123) Li, Q.; Wu, Z.; Tu, B.; Park, S. S.; Ha, C. S.; Zhao, D. Highly Hydrothermal Stability of Ordered Mesoporous Aluminosilicates Al-SBA-15 with High Si/Al Ratio. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *135* (1–3), 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.06.016>.
- (124) Lucas, N.; Kokate, G.; Nagpure, A.; Chilukuri, S. Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethyl Furfural over Ordered AlSBA-15 Catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *181*, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.015>.
- (125) Li, Z.; Benz, M.; Rieg, C.; Dittmann, D.; Beurer, A. K.; Haussermann, D.; Arstad, B.; Dyballa, M. The Almination Mechanism of Porous Silica Materials and Properties of Derived Ion Exchangers and Acid Catalysts. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5* (11), 4254–4271. <https://doi.org/10.1039/d1qm00282a>.
- (126) van Grieken, R.; Escola, J. M. M.; Moreno, J.; Rodríguez, R. Direct Synthesis of Mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and Application to 1-Hexene Oligomerization. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155* (1–2), 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.016>.
- (127) Muthu Kumaran, G.; Garg, S.; Soni, K.; Kumar, M.; Gupta, J. K.; Sharma, L. D.; Rama Rao, K. S.; Murali Dhar, G. Synthesis and Characterization of Acidic Properties of Al-SBA-15 Materials with Varying Si/Al Ratios. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114* (1–3), 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.021>.
- (128) Rakngam, I.; Osakoo, N.; Wittayakun, J.; Chanlek, N.; Pengsawang, A.; Sosa, N.; Butburee, T.; Faungnawakij, K.; Khemthong, P. Properties of Mesoporous Al-SBA-15 from One-Pot Hydrothermal Synthesis with Different Aluminium Precursors and Catalytic Performances in Xylose Conversion to Furfural. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *317* (February), 110999. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110999>.
- (129) Kang, Y.; Rao, X.; Yuan, P.; Wang, C.; Wang, T.; Yue, Y. Al-Functionalized Mesoporous SBA-15 with Enhanced Acidity for Hydroisomerization of n-Octane. *Fuel Process. Technol.* **2021**, *215* (October 2020), 106765. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106765>.
- (130) Hensen, E. J. M.; Poduval, D. G.; Degirmenci, V.; Ligthart, D. A. J. M.; Chen, W.; Maugé, F.; Rigutto, M. S.; Veen, J. A. R. Van. Acidity Characterization of Amorphous Silica-Alumina. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (40), 21416–21429. <https://doi.org/10.1021/jp309182f>.
- (131) Valla, M.; Rossini, A. J.; Caillot, M.; Chizallet, C.; Raybaud, P.; Digne, M.; Chaumonnot, A.; Lesage, A.; Emsley, L.; Van Bokhoven, J. A.; Copéret, C. Atomic Description of the Interface between Silica and Alumina in Aluminosilicates through Dynamic Nuclear Polarization Surface-Enhanced NMR Spectroscopy and First-Principles Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (33), 10710–10719. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06134>.

- (132) Gorte, R. J. Surface Acidity. In *Handbook of Porous Solids*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2006; Vol. 5, pp 432–464. <https://doi.org/10.1002/9783527618286.ch13>.
- (133) Lercher, J. A.; Jentys, A. Application of Microporous Solids as Catalysts. In *Handbook of Porous Solids*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany; pp 1097–1156. <https://doi.org/10.1002/9783527618286.ch18h>.
- (134) Luo, Q.; Deng, F.; Yuan, Z.; Yang, J.; Zhang, M.; Yue, Y.; Ye, C. Using Trimethylphosphine as a Probe Molecule to Study the Acid Sites in Al-MCM-41 Materials by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (11), 2435–2442. <https://doi.org/10.1021/jp0213093>.
- (135) Omegna, A.; Van Bokhoven, J. A.; Prins, R. Flexible Aluminum Coordination in Alumino-Silicates. Structure of Zeolite H-USY and Amorphous Silica-Alumina. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (34), 8854–8860. <https://doi.org/10.1021/jp030094+>.
- (136) Katovic, A.; Giordano, G.; Bonelli, B.; Onida, B.; Garrone, E.; Lentz, P.; Nagy, J. B. Preparation and Characterization of Mesoporous Molecular Sieves Containing Al, Fe or Zn. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44–45*, 275–281. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00193-7).
- (137) Liu, R.; Cai, W.; Ni, X.; Shi, L.; Wang, R.; Lin, S. Ultrastable and Strongly Acidic Al-SBA-15 with Superior Activity in LDPE Catalytic Cracking Reaction. *J. Solid State Chem.* **2020**, *286* (December 2019), 121319. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121319>.
- (138) Liang, C.; Wei, M. C.; Tseng, H. H.; Shu, E. C. Synthesis and Characterization of the Acidic Properties and Pore Texture of Al-SBA-15 Supports for the Canola Oil Transesterification. *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 785–794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.065>.
- (139) Cabrera-Munguia, D. A.; González, H.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Rico, J. L.; Huirache-Acuña, R.; Maya-Yescas, R.; del Río, R. E. Heterogeneous Acid Conversion of a Tricaprylin-Palmitic Acid Mixture over Al-SBA-15 Catalysts: Reaction Study for Biodiesel Synthesis. *Catal. Today* **2017**, *282*, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.014>.
- (140) Bisio, C.; Martra, G.; Coluccia, S.; Massiani, P. FT-IR Evidence of Two Distinct Protonic Sites in BEA Zeolite: Consequences on Cationic Exchange and on Acido-Basic Properties in the Presence of Cesium. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (28), 10520–10530. <https://doi.org/10.1021/jp7120017>.
- (141) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- (142) Yu, K.; Kumar, N.; Aho, A.; Roine, J.; Heinmaa, I.; Murzin, D. Y.; Ivaska, A. Determination of Acid Sites in Porous Aluminosilicate Solid Catalysts for Aqueous Phase Reactions Using Potentiometric Titration Method. *J. Catal.* **2016**, *335*, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.010>.
- (143) Dove, P. M.; Craven, C. M. Surface Charge Density on Silica in Alkali and Alkaline Earth Chloride Electrolyte Solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69* (21), 4963–4970. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.006>.
- (144) Ziarani, G. M.; Roshankar, S.; Mohajer, F.; Badiei, A. The Synthesis and Application of Functionalized Mesoporous Silica SBA-15 as Heterogeneous Catalyst in Organic Synthesis. *Curr. Org. Chem.* **2020**, *25* (3), 361–387. <https://doi.org/10.2174/1385272824999201210194444>.
- (145) Chaudhary, V.; Sharma, S. An Overview of Ordered Mesoporous Material SBA-15: Synthesis, Functionalization and Application in Oxidation Reactions. *J. Porous Mater.*

- 2017, 24 (3), 741–749. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0311-z>.
- (146) Larki, A.; Saghanezhad, S. J.; Ghomi, M. Recent Advances of Functionalized SBA-15 in the Separation/Preconcentration of Various Analytes: A Review. *Microchem. J.* **2021**, 169 (March), 106601. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106601>.
- (147) Fathi Vavsari, V.; Mohammadi Ziarani, G.; Badiei, A. The Role of SBA-15 in Drug Delivery. *RSC Adv.* **2015**, 5 (111), 91686–91707. <https://doi.org/10.1039/c5ra17780d>.
- (148) Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (21), 7978–7982. <https://doi.org/10.1021/ie050588o>.
- (149) OECD/FAO. Biofuels. In *OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030*; OECD-FAO Agricultural Outlook; OECD: Paris, 2021; pp 202–213. <https://doi.org/10.1787/19428846-en>.
- (150) Dhainaut, J.; Dacquin, J. P.; Lee, A. F.; Wilson, K. Hierarchical Macroporous–Mesoporous SBA-15 Sulfonic Acid Catalysts for Biodiesel Synthesis. *Green Chem.* **2010**, 12 (2), 296–30. <https://doi.org/10.1039/b919341c>.
- (151) Zhang, H.; Aytun Ozturk, U.; Wang, Q.; Zhao, Z. Biodiesel Produced by Waste Cooking Oil: Review of Recycling Modes in China, the US and Japan. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 38, 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.042>.
- (152) Vieira, J. L.; Almeida-Trapp, M.; Mithöfer, A.; Plass, W.; Gallo, J. M. R. Rationalizing the Conversion of Glucose and Xylose Catalyzed by a Combination of Lewis and Brønsted Acids. *Catal. Today* **2020**, 344 (April 2018), 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032>.
- (153) Tucker, M. H.; Crisci, A. J.; Wigington, B. N.; Phadke, N.; Alamillo, R.; Zhang, J.; Scott, S. L.; Dumesic, J. A. Acid-Functionalized SBA-15-Type Periodic Mesoporous Organosilicas and Their Use in the Continuous Production of 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Catal.* **2012**, 2 (9), 1865–1876. <https://doi.org/10.1021/cs300303v>.
- (154) Karimi, B.; Mirzaei, H. M. The Influence of Hydrophobic/Hydrophilic Balance of the Mesoporous Solid Acid Catalysts in the Selective Dehydration of Fructose into HMF. *RSC Adv.* **2013**, 3 (43), 20655. <https://doi.org/10.1039/c3ra44214d>.
- (155) Moreno-Recio, M.; Jiménez-Morales, I.; Arias, P. L.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P. The Key Role of Textural Properties of Aluminosilicates in the Acid-Catalysed Dehydration of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemistrySelect* **2017**, 2 (8), 2444–2451. <https://doi.org/10.1002/slct.201700097>.
- (156) Swift, T. D.; Nguyen, H.; Erdman, Z.; Kruger, J. S.; Nikolakis, V.; Vlachos, D. G. Tandem Lewis Acid/Brønsted Acid-Catalyzed Conversion of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural Using Zeolite Beta. *J. Catal.* **2016**, 333, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.009>.

APÊNDICE

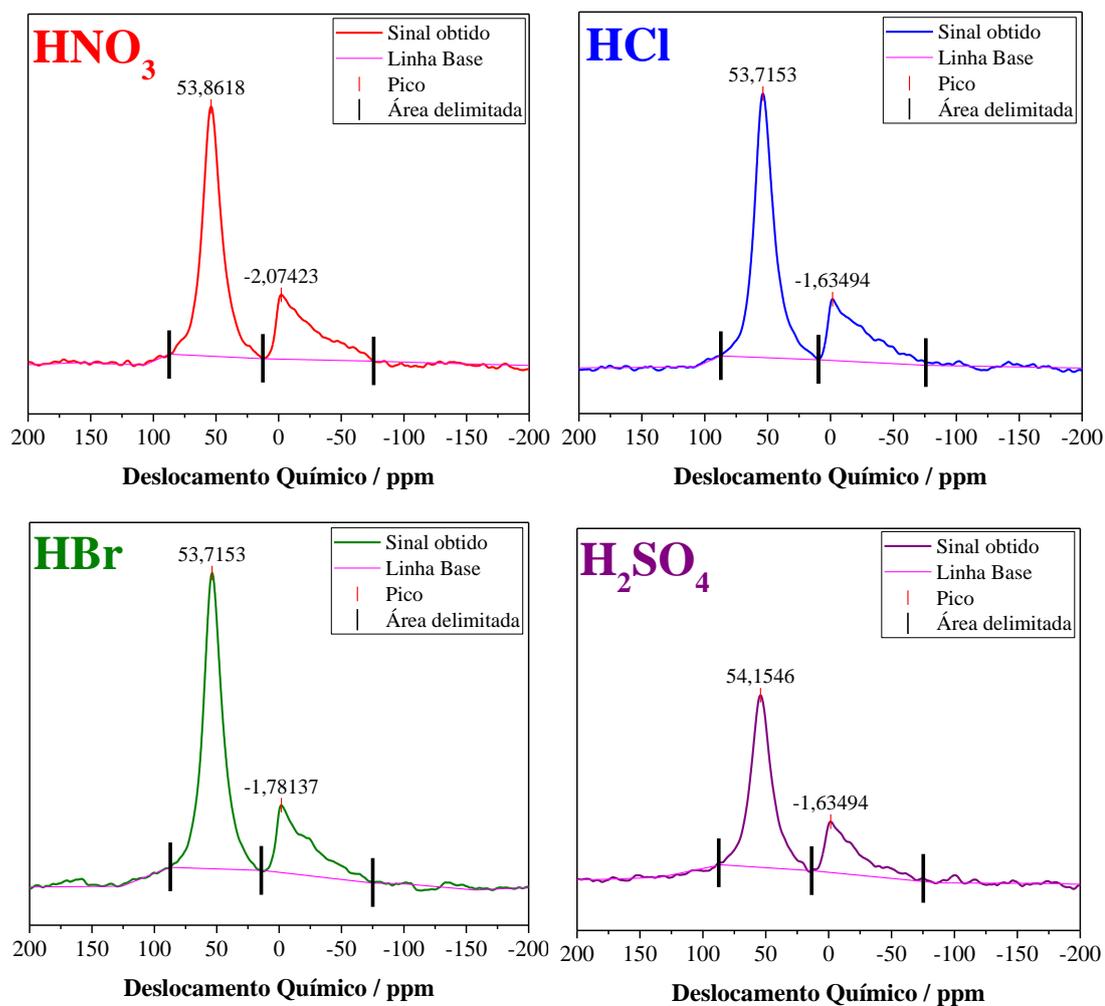
APÊNDICE A. Método de t-plot utilizado para o cálculo de propriedades estruturais, em destaque a faixa de espessura de 0,4 a 0,6 nm escolhida para a obtenção dos dados



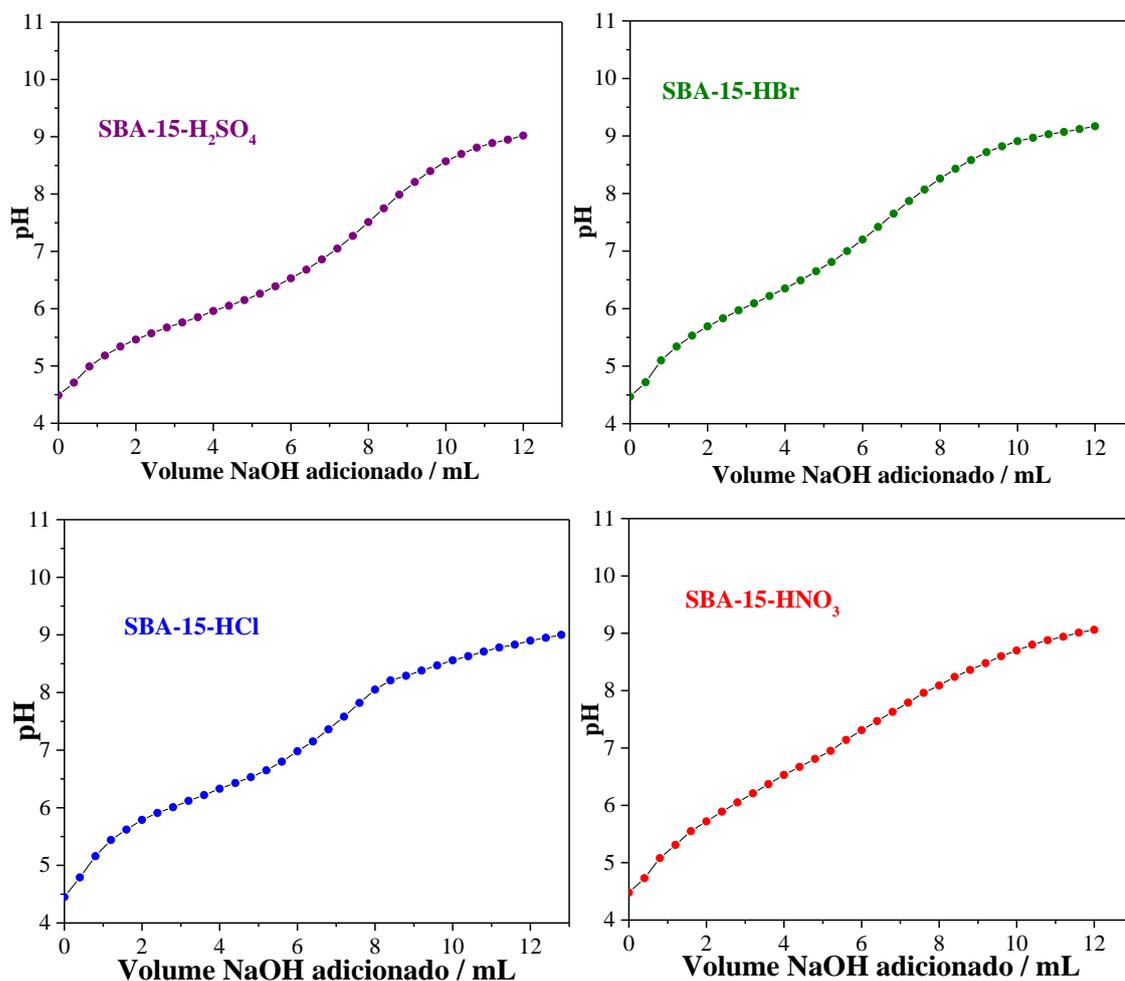
APÊNDICE B. Áreas da integração dos sinais de Al^{IV} e Al^{VI} para as sínteses de [Al]-SBA-15 sintetizada com diferentes ácidos.

<i>Material</i>	Al^{IV}	Al^{VI}
[Al]-SBA-15- H_2SO_4	10246	4250
[Al]-SBA-15-HCl	15413	6461
[Al]-SBA-15-HBr	13540	5840
[Al]-SBA-15- HNO_3	13972	6290

APÊNDICE C. Detalhes sobre a integração das análises de ^{27}Al MAS-RMN das sínteses de [Al]-SBA-15 com diferentes ácidos.



APÊNDICE D. Curvas de titulação dos materiais SBA-15 silícicas sintetizadas com diferentes ácidos.



APÊNDICE E. Quantificação dos sítios ácidos por titulação potenciométrica para SBA-15 e sintetizada por diferentes ácidos.

Catalisador	Sítios ácidos		
	[R ₁ H ⁺] (μmol g ⁻¹) (mais fortes)	[R ₂ H ⁺] (μmol g ⁻¹) (mais fracos)	Totais (μmol g ⁻¹)
SBA-15-HCl	13,9	322,9	336,8
SBA-15-HBr	19,3	274,1	293,4
SBA-15-H ₂ SO ₄	19,5	347,9	367,5
SBA-15-HNO ₃	21,2	213,6	234,8

APÊNDICE F. Primeira derivada das titulações potenciométricas dos [Al]-SBA-15 realizada com NaOH.

