



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO E DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DAS SÍLICAS MESOPOROSAS
ORDENADAS: FDU-12, SBA-16, MCM-41 E SBA-15**

MAYARA RESENDE ALVES

ORIENTADOR: PROF. JOSÉ ALVES DIAS

Brasília (DF),
2020



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

MAYARA RESENDE ALVES

ESTUDO E DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

ORDENADAS: FDU-12, SBA-16, MCM-41 E SBA-15

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília como parte do
requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

ORIENTADOR: PROF. JOSÉ ALVES DIAS

Brasília (DF),

2020

Agradecimentos

Durante essa jornada acadêmica, não são poucos aqueles a quem devo meu sincero agradecimento. Agradeço a Deus, por guiar meus passos e conceder as forças necessárias para vencer os obstáculos nessa jornada, permitindo a finalização de mais uma etapa em minha vida.

A minha mãe Ilsa e minha irmã Thaynara que me incentivaram durante esse período. Mãe agradeço a você por ter possibilitado meu acesso ao conhecimento. Por todas as minhas conquistas devo agradecê-la. Ao meu amor Dimas, por todo o carinho, paciência e apoio para conclusão desse trabalho.

Ao professor Zeca por ter me acolhido no LabCat, pelas valiosas contribuições e incansável dedicação em sua orientação para a conclusão desse trabalho. A professora Sílvia pelos conselhos concedidos, conhecimento compartilhado e disponibilidade.

Aos meus amigos do LabCat: Juliene, Estelle e Lais. Em especial ao Mateus pela amizade e apoio. Obrigada pelo conhecimento compartilhado, auxílio nas atividades diárias no laboratório e os constantes favores prestados.

Ao Elon e Pablo pelo conhecimento compartilhado e pela ajuda nas medições de microcalorimetria e TPD-MS, respectivamente.

Ao professor Luis C. Cides da Silva pelas contribuições nas sínteses dos materiais e análises de SAXS na Universidade de São Paulo.

A CAPES, CNPq e Universidade de Brasília pelos auxílios financeiros.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Mayara

RESUMO

A sílica mesoporosa ordenada (OMS) é um material importante e útil para uma variedade de aplicações, incluindo catálise, adsorção e distribuição controlada de drogas. A química de superfície e os grupos silanóis nos poros OMS são propriedades fundamentais para a potencial modificação e aplicação deste material. Esta pesquisa teve como objetivo sintetizar (usando protocolos padrões) e diferenciar a acessibilidade e força aceitadora do H no Si-OH da FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15 por meio da molécula doadora de piridina (Py), onde a primeira e a segunda OMS têm estruturas de poros cúbicos e as duas últimas têm estruturas de poros hexagonais. As propriedades doador-aceitador foram avaliadas pelo cálculo das densidades de Si-OH da superfície por termogravimetria (TG), H₂O-TPD/MS e CP/MAS e MAS RMN de ²⁹Si. A natureza dos grupos Si-OH nestes materiais foi determinada como sendo sítios de ligação de hidrogênio usando espectroscopia FT-IR de adsorção de Py. A reatividade desses grupos silanol foi acessada por Py-TG e microcalorimetria de adsorção de Py em ciclohexano. As diferenças na acessibilidade e reatividade foram discutidas considerando os sítios totais potencialmente na superfície (n_{OH}) versus os sítios reais que podem reagir com a molécula de Py (n_{Py}). Usando microcalorimetria, foi possível distinguir quantitativamente a força dos sítios: a ordem de acidez foi aproximadamente a mesma que a quantidade relativa de grupos silanóis (Si-OH) e Py na superfície dos materiais OMS (α_{Py}): FDU-12 > MCM-41 ≥ SBA-16 > SBA-15.

Palavras-chave: sílica mesoporosa ordenada (OMS), microcalorimetria de adsorção de piridina, água-TPD/MS, termogravimetria, acessibilidade do Si-OH, força dos grupos silanóis.

ABSTRACT

Ordered mesoporous silica (OMS) is an important and useful material for a variety of applications, including catalysis, adsorption, sensing and controlled drug delivery. The surface chemistry and the silanol groups on OMS pores are key properties for the potential modification and application of this material. This research aimed to synthesize (using standard protocols) and differentiate the accessibility and strength of the H-acceptor Si-OH from FDU-12, SBA-16, MCM-41 and SBA-15 by pyridine (Py) donor, where the first two have cubic pore structures and the last two have hexagonal pore structures. Donor-acceptor properties were assessed by calculation of the surface Si-OH densities by thermogravimetry (TG), H₂O-TPD/MS, and ²⁹Si MAS and CP/MAS NMR. The nature of the Si-OH groups on these materials was determined to be hydrogen-bonding sites using FT-IR spectroscopy of Py adsorption. The reactivity of these silanol groups was probed by Py-TG and slurry microcalorimetry of Py adsorption in cyclohexane. Differences in accessibility and reactivity were discussed considering the total potential sites on the surface (n_{OH}) versus the actual sites that can react with the Py molecule (n_{Py}). By using microcalorimetry, it was possible to quantitatively distinguish the strength of the sites: The acidity order was approximately the same as the relative amount of silanol groups (Si-OH) and Py on the surface of the OMS materials (α_{Py}): FDU-12 > MCM-41 \geq SBA-16 > SBA-15.

Keywords: ordered mesoporous silica (OMS), microcalorimetry of pyridine adsorption, water-TPD/MS, thermogravimetry, accessibility to Si-OH, strength of silanol groups.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS.....	2
2.2. ACIDEZ DAS SÍLICAS MESOPOROSAS.....	8
2.3. APLICAÇÕES DE SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS.....	11
3. OBJETIVOS	14
3.1. OBJETIVOS GERAIS.....	14
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1. LISTA DE MATERIAIS.....	15
4.2. PREPARAÇÃO DAS SÍLICAS MESOPOROSAS	155
4.2.1. SÍNTESE DA FDU-12.....	155
4.2.2. SÍNTESE DA SBA-16	166
4.2.3. SÍNTESE DA MCM-41	166
4.2.4. SÍNTESE DA SBA-15	156
4.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	177
4.4. MEDIDAS DE ACESSIBILIDADE E PROPRIEDADES DOADOR/ACEITADOR ..	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E TEXTURAIS DAS SÍLICAS MESOPOROSAS.....	21
5.2. ACIDEZ DAS SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS SINTETIZADAS.....	32
5.2.2. REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL.....	35
5.2.3. ACESSIBILIDADE DE SÍTIOS POR PIRIDINA E FORÇA DO ÁCIDO.....	37
6. CONCLUSÃO	49
7. REFERÊNCIAS.....	51
8. ARTIGO PUBLICADO.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

BET – Brunauer-Emmet-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

Cal-Ad – Análise por calorimetria e adsorção em fase líquida

CP/MAS RMN de ^{29}Si – Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada de ^{29}Si

DRX – Difração de raios X

ERS-8 – Sílica-Alumina microporosa

F127 – Copolímero tribloco Pluronic $[\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}]$ - onde EO = poli (óxido de etileno) e PO = poli (óxido de propileno)

FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

H_2O -TPD/MS - Dessorção a temperatura programada de água acoplada a espectrometria de massa

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MAS RMN de ^{29}Si - Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido com rotação no ângulo mágico de ^{29}Si

MCM – Mobil Corporation Materials

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MSA – Sílica-Alumina mesoporosa desordenada

NLDFT – Teoria do funcional de densidade não local

OMS – Sílica Mesoporosa Ordenada

PEO_{20} - PPO_{70} - PEO_{20} – (óxido de etileno) - poli (óxido de propileno) - poli (óxido de etileno)

Py – Piridina

Py-TPD/MS – Dessorção a temperatura programada de piridina acoplada a espectrometria de massa

SAXS – Espalhamento de Raios X a baixo ângulo

SBA – Santa Barbara Amorphous

TEOS – tetraetilortosilicato

TG/DTG – Termogravimetria/termogravimetria derivada

TMB – 1,3,5-trimetilbenzeno

TMOS – tetrametilortosilicato

TPD – Dessorção a temperatura programada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos materiais da família M41S: A - hexagonal, B - cúbica e C - lamelar.....	4
Figura 2. Representação da estrutura de poros da sílica mesoporosa SBA-15.....	5
Figura 3. Estrutura das sílicas mesoporosas: (a) FDU-12 e (b) SBA-16.....	6
Figura 4. Espectros de FT-IR das sílicas mesoporosas: MCM-41, SBA-15, FDU-12, e SBA-16.....	20
Figura 5. Padrões SAXS dos materiais OMS FDU-12, SBA-16, SBA-15 e MCM-41, com intensidades deslocadas em escala logarítmica.....	22
Figura 6. Cella unitária hexagonal bidimensional da SBA-15 com a representação dos planos e respectivos índices de Miller, distância interplanar d_{100} utilizada no cálculo de a_0 e os parâmetros a e b da cela unitária.....	24
Figura 7. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das sílicas mesoporosas: a) MCM-41; b) SBA-15; c) FDU-12 e d) SBA-16.....	25
Figura 8. Gráficos de distribuição de tamanho de poro calculados pelo modelo NLDFT da OMS sintetizado: MCM-41, SBA-15, FDU-12 e SBA-16.....	27
Figura 9. Imagens de micrografia MET de materiais OMS: FDU-12, (A1 e A2), SBA-15 (B1 e B2), MCM-41 (C1 e C2) e SBA-16 (D1 e D2).....	29
Figura 10. Espectros ²⁹ Si MAS NMR de materiais OMS: MCM-41, SBA-15, FDU-12 e SBA-16.....	31
Figura 11. Espectros de NMR ²⁹ Si CP/MAS de materiais OMS: MCM-41, SBA-15, FDU-12 e SBA-16.....	32
Figura 12. Curvas H ₂ O-TPD/MS para a OMS: a) SBA-15; b) FDU-12; c) MCM-41, d) SBA-16.....	33

Figura 13. Espectros FT-IR na região OH (4000 - 3600 cm ⁻¹) de materiais OMS obtidos em amostras secas (20% em peso) em massas Nujol: SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41.....	33
Figura 14. Cromatogramas obtidos a partir do ensaio de reação de desidratação de etanol utilizando materiais OMS (MCM-41, SBA-15, SBA-16 e FDU-12). A reação ocorreu a 350 °C com injeção de 0,1 µL e depois 0,5 µL de etanol.....	36
Figura 15. Espectros FT-IR de piridina adsorvida em OMS: SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41.....	38
Figura 16. Curvas obtidas por TG/DTG de OMS: MCM-41; SBA-15; FDU-12 e SBA-16 antes (esquerda) e depois (direita) da adsorção de piridina (Py-TPD).....	40
Figura 17. Curva Py-TPD/MS para MCM-41.....	41
Figura 18. Curvas de titulação calorimétricas de OMS com piridina e ciclohexano em fase líquida: FDU-12, MCM-41, SBA-16 e SBA-15.....	42
Figura 19. Diferentes arranjos de grupos Si-OH em materiais de silicato.....	43
Figura 20. Modelo esquemático qualitativo geral de poros OMS compreendendo silanóis aceitadores de H em uma superfície rugosa de parede de poro interna ligada a Py para (A) poros cilíndricos e (B) em forma de gaiola.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de célula unitária obtidos por SAXS.....	24
Tabela 2. Propriedades texturais de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C.....	26
Tabela 3. Magnitudes relativas de ²⁹ Si MAS RMN de ambientes Qn obtidas por deconvolução usando a função Gaussiana-Lorentziana composta (Origem v 8.0).....	30
Tabela 4. Número calculado de grupos Si-OH e o número de Py por métodos TG para materiais OMS.....	35
Tabela 5. Números de onda na região do infravermelho relacionadas a cada tipo de sítio ácido, modificada da referência.....	37
Tabela 6. O número total de sítios ácidos (nPy) obtido por Py-TPD, entalpia média ^a (-ΔH ₁ e -ΔH ₂), número de sítios (n _T = n ₁ + n ₂) e densidade de Py adsorvido (α _{Py}) obtido por microcalorimetria de adsorção de piridina, considerando um modelo de reação de dois sítios.....	44

1. INTRODUÇÃO

Um avanço foi alcançado na década de 1990 com a síntese de materiais nanoestruturados com grandes mesoporos ($2\text{ nm} < \text{diâmetro} < 50\text{ nm}$), que são conhecidos como sílicas mesoporosas ordenadas (OMS) e denominada família M41S: MCM-41, MCM-48 e MCM-50 [1,2]. Essa descoberta revelou uma variedade de aplicações possíveis em catálise, adsorção, detecção e transporte controlado de drogas, entre outros, o que imediatamente acionou muitos grupos de pesquisa para estudar esses novos materiais mesoporosos. O número de processos sintéticos publicados era tão grande que era obrigatório certificar métodos confiáveis e reproduzíveis para obter esses novos materiais [3-5]. As aplicações esperadas desses materiais dependem principalmente das propriedades do siloxano e da variedade e distribuição dos grupos silanóis na superfície da OMS. Espera-se que isso afete o desenvolvimento de diferentes modificações, como a introdução de um metal (por exemplo, Al, Ni, V) para aumentar a acidez em diferentes reações em que a OMS pura é inativa [6-10].

Outra aplicação importante envolve a modificação da capacidade de adsorção da OMS. A eficiência de carregamento esperada dependerá do tamanho do adsorbato, bem como do tamanho dos poros do adsorvente da OMS [11]. Aplicações envolvendo adsorção de enzimas são relatadas como fortemente afetadas pelas interações eletrostáticas entre a enzima e OMS, com uma dependência crucial do ponto isoelétrico da enzima [12]. As forças eletrostáticas na superfície da OMS dependem da combinação de seus grupos siloxano e silanóis. Assim, as informações quantitativas sobre a localização e força dos grupos silanóis em OMS são muito significativas para estudos de adsorção [11,12]. Além disso, muitas estruturas de OMS têm sido estudadas nos últimos anos por seu potencial como sistemas de transporte e liberação de medicamentos, que dependem da capacidade de adsorção desses materiais. Assim, muitas revisões e artigos foram publicados confirmando essas correlações [12-18].

Embora um progresso considerável tenha sido feito na síntese e caracterização desses materiais porosos, menos ênfase foi colocada na acessibilidade e principalmente na capacidade aceitadora dos grupos silanóis da sílica mesoporosa. A literatura tem muitos dados sobre a acessibilidade da MCM-41 e SBA-15, por exemplo [19,20], mas poucos ou nenhum dado está disponível para outros (por exemplo, FDU-12 e SBA-16). A acessibilidade e a capacidade doador-aceitador de tais silanóis na OMS são propriedades essenciais para suas modificações e outras aplicações. Várias técnicas, como

espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), dessorção a temperatura programada (TPD), ressonância magnética nuclear de estado sólido (MAS RMN) e método de adsorção calorimétrica (Cal-Ad) por meio de moléculas sonda (por exemplo, NH_3 , Py, CO), têm sido usados para revelar as propriedades de acidez de diferentes materiais [21-23]. Essas propriedades são acessibilidade, natureza, força, quantidade e distribuição de sítios ativos, que na maioria dos casos são medidos como uma função da interação doador-aceitador [22]. Porque a força doador-aceitador de grupos de superfície pode mudar substancialmente com a estrutura e morfologia, há sempre uma demanda por conhecimento sobre esses parâmetros [10,14].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS

A sílica (SiO_2) ocorre na natureza sob a forma pura ou hidratada, amorfa ou vítrea ou em estruturas cristalinas. É o óxido inorgânico mais utilizado como precursor para a síntese de novos materiais porque apresenta unidades tetraédricas permitindo o fácil ancoramento de agente sililantes que modificam e/ou potencializam suas propriedades. A superfície da sílica é recoberta por grupos silanóis (Si-OH) que conferem propriedades polares e podem ser sítios de ligação de moléculas sililantes [64-66]. A forma amorfa é, geralmente, a mais desejável para obtenção de novos materiais, pois apresenta maior área superficial tornando-se, dessa forma, mais reativa. A solubilidade da sílica amorfa depende principalmente da temperatura, do tamanho de partículas e do pH [64-66].

As zeólitas, são os materiais mais estudados e utilizados na classe dos microporosos, apresentando excelentes propriedades catalíticas em virtude de sua rede de aluminossilicato cristalino [66]. As aplicações das zeólitas são variadas: adsorção, catálise, craqueamento de petróleo, dentre outras [67]. Entretanto, as suas aplicações são limitadas a processos que envolvem separação de compostos de tamanho pequeno, em virtude da distribuição e tamanho de seus poros. A restrição destes materiais microporosos em algumas reações levou a um estímulo no desenvolvimento das sílicas mesoporosas [63].

Materiais com estrutura porosa ajustável sempre foram de grande interesse da indústria e da comunidade acadêmica. A aplicação de tais materiais requer a caracterização detalhada, bem como das propriedades correspondentes para aplicações

específicas. Segundo definição da IUPAC, os materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (tamanho de poro < 2 nm), mesoporosos (2 – 50 nm) e macroporosos (> 50 nm) [63]. As sílicas mesoporosas ordenadas foram relatadas pela primeira vez em 1992 [63]. Desde então, intensas pesquisas têm favorecido uma compreensão dos mecanismos de formação das fases mesoestruturadas e melhorado a descrição dos parâmetros sintéticos, levando a preparação de diferentes materiais para serem aplicados em diversas áreas do conhecimento científico e tecnológico como a catálise, petroquímica, farmacêutica e biomédica [64].

A família de materiais mesoporosos ordenados M41S foi desenvolvida pela *Mobil Corporation Laboratories* em 1992 e o primeiro material mesoporoso ordenado que apresentou características desejáveis foi a MCM-41 cujo diâmetro médio de poros é de 40 Å (4 nm) [66]. Este material é constituído por poros ordenados em simetria hexagonal em uma matriz de sílica amorfa. Desde então, várias estruturas mesoporosas foram sintetizadas, variando-se os precursores e as condições de síntese, obtendo-se sílicas mesoporosas com estruturas de poros diferentes, entre elas a forma cúbica (MCM-48) com poros interconectados em sistema tridimensional e lamelar (MCM-50) com um sistema de poros bidimensional [64]. A Figura 1 mostra as estruturas mais comuns dos materiais da família M41S.

Dentre os materiais da família M41S, a sílica mesoporosa MCM-41 é a que tem sido mais investigada, uma vez que as demais estruturas são menos estáveis termicamente ou mais difíceis de sintetizar [64]. Ela é frequentemente utilizada como modelo para comparar com outros materiais ou para estudar aspectos fundamentais envolvendo adsorção e catálise. A MCM-41 possui área específica superior a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesoporos uniformes e diâmetro de poros na faixa de 1,5 a 10 nm. Porém, as paredes dos mesoporos são finas, com espessura na faixa de 1 a 1,5 nm, o que limita a estabilidade térmica/hidrotérmica do material para algumas aplicações [64].

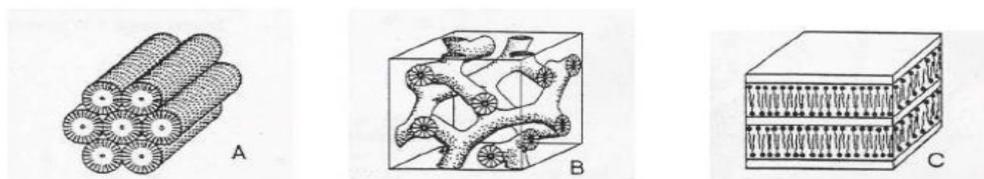


Figura 1. Estrutura dos materiais da família M41S: A – hexagonal (MCM-41), B - cúbica (MCM-48) e C -lamelar (MCM-50).⁶

Em 1998, Zhao e colaboradores [68] desenvolveram uma nova família de sílicas mesoporosas altamente ordenadas com tamanhos de poros uniformes de até 30 nm, denominadas *Santa Barbara Amorphous* (SBA), empregando copolímeros tribloco não iônicos em meio ácido. Esses novos materiais com tamanho de poros entre 2 e 30 nm foram identificados como estruturas cúbicas (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal 2D (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola (SBA-16) [68].

A sílica mesoporosa do tipo SBA-15 apresenta estrutura hexagonal com poros ordenados e interligados de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro, maior que os poros característicos da estrutura da MCM-41, paredes relativamente espessas (3,1 - 6,4 nm), notável estabilidade térmica, hidrotérmica, mecânica e área superficial na faixa de 600 a 1000 m² g⁻¹ [64, 68]. A SBA-15 pode apresentar microporos, dependendo dos parâmetros de síntese, o tamanho de poros pode variar de 18 nm para mesoporos primários e 5 nm para microporos. A presença da microporos melhora a estabilidade hidrotérmica. Isso ocorre porque uma maior quantidade de microporos dificulta a destruição direta da estrutura da parede pela recombinação de ligações do tipo Si-O-Si [64, 66]. A Figura 2(a) mostra uma representação da SBA-15 indicando os mesoporos em arranjo hexagonal e os microporos que interligam os primeiros (sem representar as paredes da sílica) e a Figura 2(b) apresenta uma representação do perfil da SBA perpendicular aos mesoporos, indicando os mesoporos e a parede de sílica, bem como o diâmetro de poros (d_p) e o parâmetro da cela unitária (a_0) [69].

O processo de síntese envolve a hidrólise do precursor do tetraetilortossilicato e a condensação de seus produtos na presença de direcionadores (templates) como compostos com capacidade natural de automontagem [63, 64]. A estrutura dos materiais mesoporosos é determinada principalmente pelo tipo de matriz orgânica como direcionadores, condições de síntese e interação entre componentes orgânicos e inorgânicos.

Os direcionadores funcionam como moldes para formar um composto orgânico-inorgânico ordenado. Por meio de calcinação, o direcionador é removido, restando a rede de sílica porosa. Ao contrário do que ocorre com as zeólitas, os moldes não são moléculas orgânicas simples e sim moléculas de template líquido cristalino auto-agregadas. A formação do composto orgânico-inorgânico ordenado é baseada em interações eletrostáticas entre os surfactantes (micelas) carregados positivamente e as espécies de silicato carregadas negativamente [64]. Assim, o comportamento de automontagem do

surfactante tem um impacto crucial nas mesoestruturas, que é determinado principalmente pela sua geometria molecular [64].

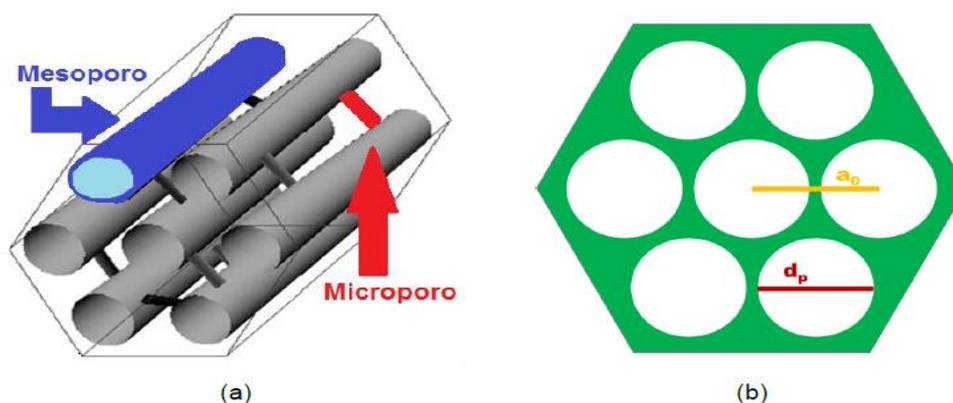


Figura 2. Representação da estrutura de poros da sílica mesoporosa SBA-15: (a) indica os mesoporos em arranjo hexagonal e os microporos que interligam e (b) apresenta uma representação do perfil da SBA perpendicular aos mesoporos, indicando os mesoporos e a parede de sílica, bem como o diâmetro de poros (d_p) e o parâmetro da cela unitária (a_0) [69].

Materiais mesoporosos 3D, com redes de poros modeladas por fases cúbicas micelares, contêm grandes cavidades ou gaiolas conectadas por entradas de poros multidirecionais de tamanhos menores (as chamadas janelas). O sistema de poros é modelado por micelas formadas por um copolímero em bloco. A cavidade e o tamanho da janela podem ser controlados ajustando as condições de síntese e tratamento hidrotérmico, como a temperatura, ou adicionando a quantidade certa de um agente de dilatação [65].

Sílica mesoporosa com uma matriz cúbica uniforme de mesoporos esféricos foi reportada pela primeira vez em 1998 por Zhao e colaboradores [65, 70]. Uma sílica mesoestruturada cúbica ($Im3m$) tipo gaiola, SBA-16, conforme Figura 3, com tamanho de poros de 5 nm foi sintetizada utilizando o copolímero tribloco Pluronic F127 [EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆] - onde EO = poli (óxido de etileno) e PO = poli (óxido de propileno) e copolímeros dibloco [65].

O mesmo copolímero tribloco foi usado para sintetizar sílicas mesoporosas com uma estrutura 3D, em um arranjo hexagonal e um tamanho de poro variando de 4 a 6 nm. Estudos subsequentes concentraram na expansão do tamanho desses mesoporos. Fan e

colaboradores [24] sintetizaram sílicas mesoporosas com poros maiores (até 13 nm) com estrutura cúbica de face centrada ($Fm\bar{3}m$), denotada como FDU-12.

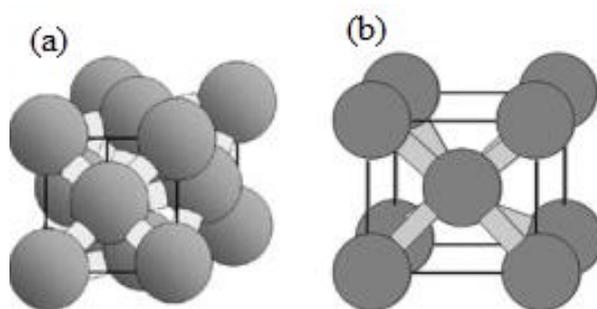


Figura 3. Estrutura das sílicas mesoporosas: (a) FDU-12 e (b) SBA-16.

A sílica mesoporosa FDU-12 é sintetizada em uma solução ácida usando o mesmo copolímero tribloco não iônico Pluronic F127 como molde, juntamente com 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB) e cloreto de potássio (KCl) como aditivos, e tetraetilortossilicato (TEOS) como a fonte de sílica [65].

O TMB orgânico atua como um agente de dilatação para aumentar o tamanho da cavidade e janela. Foi sugerido que o TMB entra na parte hidrofóbica das micelas e aumenta a relação volumétrica do núcleo hidrofóbico para a parte hidrofílica, o que leva a uma transformação de fase de uma estrutura cúbica de corpo centrado ($Im\bar{3}m$) para uma estrutura cúbica de face centrada ($Fm\bar{3}m$) [65, 70].

Uma nova rota sintética de baixa temperatura foi então desenvolvida para sintetizar a FDU-12 mesoporosa ordenada com tamanhos de poros muito grandes, até 27 nm [71]. Fan e colaboradores [71] diminuíram sua temperatura de síntese para até 15 °C, o que lhes permitiu fazer estruturas de sílica cúbica altamente ordenada ($Fm\bar{3}m$) com um diâmetro de poro na faixa de 22 a 27 nm.

Kruk e Hui [25] melhoraram este procedimento de baixa temperatura para a sílica FDU-12, de modo que materiais com bom ordenamento estrutural e distribuição de tamanho de poros estreitos pudessem ser obtidos a partir de uma faixa mais ampla de baixas temperaturas do que originalmente proposto por Fan e colaboradores [71]. A seleção de suas condições de síntese possibilitou adequar o tamanho da entrada do poro e da cavidade. O tamanho da entrada dos poros também é essencial para aplicações nas quais as taxas de difusão são importantes, e podem ser ajustadas na faixa de 4 a 9 nm, ajustando a temperatura do tratamento hidrotérmico.

Várias investigações sobre o efeito das condições de síntese da FDU-12, tais como temperatura de síntese, temperatura e duração hidrotérmica, concentração de sílica, concentração de ácido e concentração de sal foram realizadas [65, 24-25, 71]. A concentração de HCl e o tipo de sal usado podem influenciar a formação das partículas de sílica. As propriedades adquiridas pelas sílicas mesoporosas variam de acordo com as condições sintéticas estabelecidas para a preparação do material, como o tamanho de poro e a espessura da parede podendo ser ajustada através da variação da temperatura de aquecimento e tempo da reação.

Muitos estudos têm sido dedicados ao controle das características da mesoestrutura, tais como o tamanho de entrada e cavidade dos poros da sílica mesoporosa com estruturas semelhantes à tipo-gaiola, efeitos da taxa de agitação na morfologia das partículas resultante e nos parâmetros porosos de material de sílica modelado com F127 [65]. Uma melhor compreensão dos parâmetros sintéticos permitirá um controle mais preciso sobre as propriedades que são relevantes para aplicações específicas.

Diferentes procedimentos de síntese sob condições ácidas levam à formação de fibras, esferas e filmes de sílicas mesoporosas [65]. Uma morfologia adequada é fundamental para aplicação. Por exemplo, filmes são úteis para detecção de gás, enquanto esferas mesoporosas são desejáveis para processos catalíticos e de adsorção, pois essa forma facilita seu empacotamento em reatores de leito fixo ou em cromatografia líquida, como fase estacionária [65]. A adaptação da morfologia das partículas é, portanto, crítica para a aplicação planejada de um material de sílica mesoporosa. Nesse contexto, por exemplo, fibras de sílicas mesoporosas e nanotubos com poros unidimensionais uniformes (1D), como a MCM-41, podem ser usados em aplicações nanofluidicas ou em modelos de nanobastões. No entanto, materiais mesoporosos com um sistema de rede de poros tridimensionais (3D), como a SBA-16, FDU-12 e MCM-48 são vantajosos para processos limitados por difusão ou propensos ao bloqueio de poros, por exemplo em processos de catálise ou separação, em comparação com materiais com canais (1D) [65-70]. Esses canais 3D possibilitam o fácil acesso de espécies hóspedes aos poros grandes, além de gerar uma maior resistência ao seu bloqueio, facilitando o transporte através de seus canais.

Várias investigações relacionadas as propriedades das sílicas mesoporosas estão sendo realizadas. Moreno-Pirajan e colaboradores [72] realizaram o estudo calorimétrico de entalpia de imersão utilizando solventes polares e não polares para os sólidos mesoporosos (MCM-41, SBA-15, MCM-48 e SBA-16) e concluíram que as entalpias de

imersão medidas são função da área específica de cada um dos sólidos mesoporosos. Os resultados apresentados são que o calor de imersão (J/g) em diferentes líquidos não polares e polares é maior para MCM-41 e MCM-48 versus SBA-15 e SBA-16.

As propriedades da superfície sólida podem ser avaliadas escolhendo adequadamente os solventes de imersão. No caso dos materiais porosos (SBA-15, SBA-16, MCM-41 e MCM-48), a imersão em líquidos não polares ou de baixa polaridade com diferentes tamanhos moleculares pode ser a estimativa das distribuições de tamanho de microporos e a imersão em líquidos com polaridade diferente (n-propanol, i-propanol, 2-butanol, i-butanol, etc.) pode permitir a caracterização do grau de hidrofiliidade superficial. Conforme demonstrado por outros autores, no caso deste tipo de sólido mesoporoso, a polaridade da superfície sólida pode ser avaliada medindo a interação com moléculas selecionadas, com diferentes momentos e polarizações dipolares. Além disso, a imersão em líquidos não polares, como os alcanos, pode ajudar, juntamente com outras técnicas conhecidas (DRX, etc.) para estimar as dimensões dos canais e cavidades da estrutura de sólidos mesoporosos ou microporosos [72].

2.2. ACIDEZ DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

Na busca pela substituição de catalisadores homogêneos em heterogêneos nos processos industriais, os ácidos sólidos têm sido utilizados em função da facilidade operacional, como maior intervalo de temperatura, menor esforço na separação de produtos dos catalisadores sólidos, além de maior seletividade. Os ácidos sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização, enquanto para as reações catalisadas em meio líquido os ácidos se tornam um passivo ambiental de maior custo de tratamento [79].

Diversos processos industriais são baseados em catalisadores sólidos ácidos. A indústria petroquímica, por exemplo, faz uso de catalisadores ácidos em processos de oligomerização, craqueamento, desidratação, alquilação, transalquilação e isomerização [64]. Em todos estes processos, os catalisadores utilizados atualmente são principalmente constituídos por zeólitas, frequentemente em substituição de sistemas catalíticos mais antigos baseados em ácidos minerais. Embora as zeólitas apresentem propriedades extremamente interessantes, tais como a elevada acidez, seu tamanho de poro limitado restringe a aplicação a pequenas moléculas e as torna inadequadas para o processamento de grandes moléculas orgânicas. Nesse contexto, as sílicas mesoporosas tem sido

utilizada em muitas reações devido a vantagem de apresentar poros maiores que as zeólitas [64].

A MCM-41 foi proposta como sendo um bom catalisador na alquilação de benzeno a etilbenzeno, mesmo se, comparado com ZSM-5, ela produz maiores quantidades de polialquilatos. Boa seletividade também foi relatada na alquilação de benzeno com propileno, embora isso seja comparável ao de sílica-aluminas comerciais e significativamente menor do que o da MSA [64]. Perego e colaboradores [73] avaliaram em detalhe a alquilação de tolueno com propileno a isopropiltoluenos (cimenos, *cymenes*) em zeólita beta, MCM-41, MSA e ERS-8. A atividade catalítica da MCM-41 e MSA foi semelhante à da zeólita beta, mas significativamente maior do que a do ERS-8. Materiais mesoporosos, no entanto, conferiram uma menor seletividade aos cimenos em relação a zeólita beta, como consequência da maior formação de polialquilatos.

Seddegi e colaboradores [74] relataram que a MCM-41 poderia ajudar no craqueamento catalítico do polietileno. Isso fornece evidências que a reação catalítica ocorre em locais ácidos fracos dentro de canais hexagonais bem definidos. Para tais aplicações, a acidez superficial da MCM-41 é um parâmetro fundamentalmente importante que define sua atividade e seletividade. El-Rayyes e colaboradores [75] mostraram que a acidez deste material mesoporoso é devido aos grupos de silanóis disponíveis na superfície dos canais e sugeriu que a distribuição das forças do local ácido depende dos ambientes do grupo silanol.

No entanto, existem trabalhos que sustentam que sílicas mesoporosas como SBA-16 e SBA-15 não possuem acidez mensurável. Enumula e colaboradores [23] relataram por meio do perfil de NH_3 -TPD, que a SBA-16 não apresenta qualquer dessorção apreciável de amônia. Gallo e colaboradores [21] ao investigarem a SBA-15, utilizando espectroscopia no infravermelho com moléculas sondas de amônia e piridina também não observaram acidez. Os resultados apresentados destacam claramente a necessidade de uma avaliação mais minuciosa das propriedades da superfície dos materiais mesoporosos.

Uma das principais dificuldades da utilização de sistemas ácidos heterogêneos é que no meio sólido, usualmente, é necessário um esforço adicional para incrementar e estabilizar a acidez superficial. A superfície da sílica (SiO_2), por exemplo, praticamente não produz sítios ácidos de Lewis, pois forma com facilidade silanóis (Si-OH) que são considerados sítios ácidos de Brønsted, e estes cobrem a superfície interna e externa do

sólido. No entanto, em termos de força, a acidez dos silanóis é normalmente muito fraca ou no máximo moderada [79].

A acidez de Brønsted nas sílicas também pode ser significativamente incrementada pela substituição isomórfica dos átomos de silício, que possuem carga formal +4, por cátions trivalentes, como alumínio, gerando uma carga negativa para cada átomo substituído. Cada carga negativa residual da rede é neutralizada na superfície do sólido por outros cátions, usualmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados de “cátions de compensação”. Para substituí-los por prótons, ou seja, para que se forme um sítio ácido de Brønsted, utiliza-se usualmente um procedimento de troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio, seguido de lavagem, para a retirada de cloreto residual, e calcinação [79].

Diversas técnicas (FT-IR, TPD, RMN, Cal-Ad) utilizando moléculas sonda (por exemplo: amônia, piridina e monóxido de carbono) têm sido empregadas para o conhecimento das propriedades de acidez de materiais [21-23]. Essas propriedades são relacionadas à natureza, força, quantidade e distribuição de sítios ativos. Em todos os casos, a acidez superficial do material mesoporoso pode ser medida em função da força da interação doador-aceitador.¹⁴ Uma vez que a acidez dos diferentes grupos superficiais pode variar substancialmente, a necessidade de conhecimento sobre a natureza e acessibilidade dos silanóis de superfície, ou mesmo outras funções superficiais, fica evidenciada para uma correspondente aplicação do material.

Entre as técnicas de medida da densidade de sítios ácidos, as mais importantes são os métodos de dessorção com temperatura programada (TPD – *Temperature Programmed Desorption*), tipicamente de moléculas sonda básicas quimissorvidas, como a amônia ou uma amina. Neste método a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra limpa e então se procede à dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos pode ser feita analisando-se o gás que evolui da amostra, por cromatografia a gás ou espectrometria de massas, ou determinando-se a perda de massa da amostra por análise termogravimétrica. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de TPD geradas pelas medidas cromatográficas, de espectrometria (desde que se use um padrão) ou pela perda de massa, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorbato e maior a temperatura necessária para sua dessorção [79].

A espectroscopia no infravermelho (FT-IR) é uma das técnicas mais comuns para se avaliar a natureza da acidez em sólidos porosos. Tradicionalmente utiliza-se a quimissorção da molécula de piridina como molécula sonda. A interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis gera espécies com números de onda de vibração características, que são correlacionadas aos sítios.

A titulação calorimétrica de adsorção de Py em fase líquida é um método em que é possível a obtenção da força (entalpia) média dos sítios ácidos dos sólidos e diferenciar os mais fortes dos mais fracos por modelos e cálculos dos diferentes valores de entalpia para esses sítios [77].

2.3. APLICAÇÕES DE SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS

Em comparação com os sólidos em geral, os materiais mesoporosos possuem áreas de superfície específicas mais altas e porosidades maiores, o que os torna mais aplicáveis em campos como catálise, adsorção, separação, eletroquímica, biologia e nanodispositivos.

Depois que os pesquisadores da Mobil Company descobriram as peneiras moleculares de sílica mesoporosa em 1992, as pessoas deram grande atenção a esse tipo de material e às suas aplicações catalíticas. No entanto, outros estudos mostram que os aluminossilicatos mesoporosos têm uma acidez superficial relativamente fraca que não atendia aos requisitos de craqueamento catalítico de grandes hidrocarbonetos. Mas depois de carregar alguns componentes ativos, os silicatos mesoporosos poderiam ser usados na catálise [80].

Os materiais mesoporosos são uma espécie de transportador ideal de moléculas reagentes, uma vez que o grande tamanho dos poros facilita a transferência de massa e a área de superfície elevada aumenta a densidade dos sítios ativos [80].

Muitos métodos foram desenvolvidos para modificação e carregamento de sítios ativos em materiais mesoporosos de acordo com sítios ativos catalíticos: (i) inclusão de heteroátomos de nível atômico altamente dispersos ou espécies de óxidos; (ii) imobilização de catalisadores moleculares; (iii) materiais mesoporosos não siliciosos como transportadores [80].

Os catalisadores moleculares são principalmente homogêneos, muitas vezes difíceis de separar para reutilização após as reações. Ao carregá-los em materiais mesoporosos, pode-se obter a fase ativa heterogeneizada, o que facilita a separação e reutilização de catalisadores valiosos capazes de reduzir o custo e diminuir a poluição

ambiental. Vários métodos foram desenvolvidos para o carregamento de tais catalisadores moleculares, como adsorção, troca iônica, interação eletrostática, encapsulamento e recobrimento [80].

A sílica mesoporosa possui muitos silanóis na superfície, que são fáceis de serem funcionalizados com grupos orgânicos para posterior enxerto de catalisadores moleculares. Três rotas principais de funcionalização incluem: (i) pós-modificação; (ii) cocondensação; e (iii) troca de surfactantes. Antochshuk e Jaroniec [81] dispersaram os materiais mesoporosos como preparados em solução de organossilano para permitir sua troca com os modelos de surfactante. Ao remover os modelos, os materiais mesoporosos podem ser funcionalizados com grupos orgânicos.

Os materiais mesoporosos têm tamanhos de poros na faixa de 2 - 50 nm, bem combinados com os das biomacromoléculas (proteínas, ácidos nucleicos e vários compostos). Eles também possuem boa biocompatibilidade (principalmente para materiais de sílica), dando-lhes grande potencial de aplicação nas áreas biológicas, como adsorção/dessorção, triagem e separação de biomacromoléculas, imobilização de enzimas e carreadores para transporte e liberação controlada de moléculas de fármacos [80].

Wang e Caruso [82] descobriram que esferas de sílica mesoporosa com mesoporos bimodais apresentam capacidade de adsorção muito elevada a várias enzimas (exemplos: catalase, protease e citocromo) e a adsorção pode atingir a saturação muito rapidamente. Eles retiveram com sucesso a bioatividade de enzimas adsorvidas em esferas de sílica mesoporosa por deposição de cascas de macromoléculas. Yu et al. [83] também investigaram a adsorção da enzima em esferas de sílica mesoporosa e descobriram que uma liberação controlada pode ser realizada ajustando o valor de pH da solução e a concentração de sais.

Kisler et al. [84] compararam as taxas de adsorção e capacidade de MCM-41 e MCM-48 para lisozima, insulina e lactoflavin. Os resultados indicam que a estrutura 3D mesoestruturada da MCM-48 é melhor para a adsorção do que o MCM-41 com canais 1D dos mesoporos. A adsorção na MCM-41 é irreversível, não podendo ser usada repetidamente.

A atividade catalítica de um catalisador também depende do tipo de material utilizado como suporte para sua incorporação. Os materiais à base de sílica como material de suporte para a síntese de carbonato cíclico usando CO₂ em condição supercrítica abre uma nova era para seu uso na conversão de CO₂. Após esta descoberta, vários tipos de sílicas mesoporosas como MCM-41, MCM-48, KIT-6, PMO, SBA-16 e SBA-15 estão

sendo usados como suportes para a conversão catalítica de epóxidos. No entanto, entre estas, a SBA-16 mostra a melhor atividade catalítica devido às suas paredes estruturais mais espessas, pequeno tamanho das partículas primárias, estrutura de gaiola tridimensional (tipo *Im3m*) para transferência de massa favorável, alta estabilidade térmica e grande volume de poro em comparação com sílicas mesoporosas de outra simetria de poro. A propriedade de transporte de massa é muito importante, uma vez que a SBA-16 minimiza os problemas de transferência de massa de reagentes e produtos volumosos, que podem ser encontrados em outros materiais mesoporosos. Além disso, a presença de abundantes grupos Si-OH e superfícies facilmente modificadas podem funcionar como um doador de hidrogênio, o que facilita a alta carga catalítica e a ativação de epóxido através de ligações de hidrogênio para conversão de CO₂. Em comparação com a SBA-15 com sistema de poro unidirecional, a sílica mesoporosa do sistema de poro tridimensional dá alta conversão de CO₂, apesar de ter menos da metade do volume de poro e área de superfície semelhante. Isso pode ser atribuído à sua estrutura de poro cúbico tridimensional, onde os substratos são capazes de entrar na estrutura interna do catalisador através de múltiplas superfícies, em vez de serem limitados ao acesso através de um plano como nos suportes do tipo SBA bidimensional. Estudos mostram ainda que a atividade catalítica de um catalisador para a conversão de CO₂ também depende do tamanho dos poros da sílica mesoporosa [80].

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo desta pesquisa foi sintetizar utilizando protocolos padronizados da literatura e investigar a capacidade H-aceitadora de quatro tipos de OMS (FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15) por meio de uma molécula doadora. Essas quatro OMS foram escolhidas para analisar as possíveis influências das propriedades estruturais dos poros (estruturas cúbicas e hexagonais e áreas específicas de superfície) na acidez.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Foram objetivos específicos dessa pesquisa:

- a) Sintetizar (usando protocolos padrões) as sílicas mesoporosas ordenadas (FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15);
- b) Caracterização das propriedades estruturais e de acidez por FT-IR, espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de CP/MAS e MAS RMN de ^{29}Si , adsorção/dessorção de N_2 em baixa temperatura (-196°C), termogravimetria (TG), TPD de água e piridina seguida por detecção por espectrometria de massa (TPD/MS) e microcalorimetria de adsorção de piridina em fase líquida;
- c) Avaliar a interação, quantificação e força dos grupos silanóis das OMS por meio da molécula sonda de piridina e
- d) Verificar a reatividade dos grupos Si-OH das OMS em uma reação modelo de desidratação de etanol em um microrreator de pulso acoplado a um sistema de cromatografia gasosa desenvolvido no próprio Laboratório de Catálise.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. LISTA DE MATERIAIS

Todos os reagentes foram de grau analítico e usados sem qualquer purificação adicional.

- Ácido Clorídrico, HCl, 37%, Vetec;
- Água deionizada, Merck Millipore, Milli-Q, modelo direto 8;
- Amônia aquosa, NH₄OH, 28-30%, Vetec;
- Cloreto de cetiltrimetilamonio, CTAC, Sigma- Aldrich;
- Cloreto de Potássio, KCl, Aldrich;
- Tetraetilortosilicato, TEOS, 98%, Sigma- Aldrich;
- 1,3,5 – trimetilbenzeno Aldrich;
- Pluronic P123, Aldrich;
- Pluronic F127; Aldrich;
- Piridina anidra (Py), C₅H₅N, pureza = 99,8%, Aldrich;
- Nitrogênio, N₂, pureza ≥ 99,999%, White Martins;
- Ar sintético, pureza ≥ 99,999%, White Martins.

4.2.PREPARAÇÃO DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

As sínteses de todos os materiais OMS (FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15) seguiram procedimentos padrões da literatura com algumas modificações [5,22,24-27].

4.2.1. SÍNTESE DA FDU-12

A amostra FDU-12 foi sintetizada seguindo a referência [25]. Copolímero tribloco Pluronic F127 (1,0 g) e KCl (2,5 g) foram dissolvidos em 60 mL de HCl 2 mol L⁻¹. TMB (1,1 g) foi então adicionado e a mistura agitada a 15 °C durante 2 h em um recipiente selado. Em seguida, 4,1 g de TEOS foram adicionados à mistura de reação resultante e mantida sob agitação mecânica (400 rpm) e, em seguida, agitação magnética durante 24 h. A seguir, a solução foi transferida para autoclave de Teflon® e colocada em estufa a 100 °C com circulação de ar por 24 h. O produto sólido foi recolhido por filtração e seco a 60 °C. O sólido seco foi calcinado sob condições controladas a uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ da temperatura ambiente a 540 °C sob atmosfera de nitrogênio (200 mL min⁻¹) e trocado por ar (200 mL min⁻¹), com rampa para atingir 540 °C, mantendo-se em regime isotérmico por um período de 5 h.

4.2.2. SÍNTESE DA SBA-16

A amostra da SBA-16 foi preparada conforme descrito na literatura [27,32]. F127 (2,0 g) foi adicionado a 120 mL de uma solução aquosa de 4,0 mol L⁻¹ HCl. Após a dissolução do molde, 8,9 mL de TEOS foram adicionados seguido por agitação mecânica (400 rpm) e, em seguida, agitação magnética da solução por um período de 24 h em temperatura ambiente. Após esse período, a solução foi transferida para uma autoclave de Teflon®, colocada em uma estufa com circulação de ar e mantida à temperatura de 100 °C por 48 h para realização do tratamento hidrotérmico. O produto sólido resultante foi recolhido por filtração, lavado com água até o cloreto ter sido completamente removido e seco numa estufa a 60 °C. A remoção do molde foi realizada em duas etapas: i) O sólido seco foi colocado em um aparato de soxhlet e refluxado em etanol por 12 h; ii) Após a extração com solvente, a amostra foi seca e submetida à calcinação controlada a uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 540 °C sob N₂ (200 mL min⁻¹). Após atingir 540 °C, a atmosfera de N₂ foi trocada por ar (200 mL min⁻¹) e mantida em isoterma por 5 h.

4.2.3. SÍNTESE DA MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado usando o procedimento de coprecipitação conforme relatado anteriormente [22]. Em um balão de fundo redondo de 3 L foram adicionados 510 mL de NH₃ aquoso concentrado em 675 mL de água desionizada. A esta mistura, foram adicionados 18,3 mL de CTAC com agitação e temperatura constantes (30-35 °C). Após alguns minutos, 25 mL de TEOS foram adicionados gota a gota com agitação durante 2 h. Em seguida, o produto resultante foi filtrado e lavado com água desionizada. O material foi seco e calcinado a 550 °C (taxa de 2° min⁻¹) por 5 h em mufla sob atmosfera de fluxo de ar (200 mL min⁻¹).

4.2.3. SÍNTESE DA SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada de acordo com o procedimento descrito por Zhao et al. [26]. Nesta síntese, 4,0 g de um copolímero tribloco (surfactante Pluronic P123) foram solubilizados em 120 mL de HCl 1,6 mol L⁻¹ e a solução aquecida a uma temperatura constante de 35 °C com agitação. Após a solubilização completa, 7,5 mL de TEOS foram adicionados sob agitação. Este volume foi distribuído em autoclaves de 50 mL colocadas em forno controlado por microprocessador a 100 °C por 48 h. O

material foi subseqüentemente filtrado e seco a 50 °C e calcinado em um forno tubular a 300 °C por 4 h sob fluxo de nitrogênio e, em seguida, a 540 °C por 5 h sob fluxo de ar atmosférico (200 mL min⁻¹), com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

4.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS

Os materiais OMS foram estruturalmente caracterizados por espectroscopia FT-IR, SAXS, TEM, MAS e CP/MAS RMN de ²⁹Si e adsorção/dessorção de gás N₂ a baixa temperatura (-196 °C) para análises texturais.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) na região de 4000 a 400 cm⁻¹ foi realizada em um espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras. As medições foram realizadas usando pastilhas de KBr (0,3% em massa para MCM-41 e SBA-15; 0,7% em massa para SBA-16 e FDU-12). Para as amostras adsorvidas com piridina, foram utilizadas pastilhas com 10% em massa. Filmes de Nujol foram preparados para os espectros na região OH (4000 a 3000) cm⁻¹.

Os experimentos SAXS foram realizados em uma câmara Nanostar (Bruker) com um detector de filamento bidimensional usando uma câmara de vácuo. Os parâmetros experimentais usados para essas medições foram: comprimento de onda de raios X, $\lambda = 0,15418$ nm, 1,5 kW, colimado por um sistema de espelhos Gobel e um sistema de três fendas, intervalo q de 0,13–3,4 nm⁻¹ e exposição de 20 min para coleta dos dados.

O diâmetro do poro, o volume do poro e a área superficial específica dos sólidos foram determinados usando o equipamento Micromeritics ASAP 2020C (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) usando gás N₂ a -196 °C para o processo de adsorção e dessorção. A área específica foi baseada na isoterma de adsorção BET. A distribuição do volume e do tamanho dos poros foi baseada no modelo da teoria funcional da densidade não local (NLDFT). Foi utilizado o modelo para *Pillared Clay* (desenvolvido pela Micromeritics®) por meio de software fornecido pelo fabricante. As amostras foram pré-tratadas a 200 °C por 6 h sob vácuo para degaseificação.

Os espectros de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS NMR) foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo Avance III HD Ascend a 14,1 T (600 MHz para o núcleo ¹H). Uma sonda CP/MAS de 4 mm foi usada para aquisição (rotores de zircônia) com as seguintes condições específicas: ²⁹Si (119,3 MHz) girado a uma taxa de 10 kHz, excitação de pulso único (ângulo de inclinação $\pi/4$) com

intervalo entre pulsos de 20 s e mínimo de 512 aquisições. Os espectros de RMN ^{29}Si CP/MAS usaram taxa de rotação de 10 kHz, excitação de pulso único (ângulo de inclinação $\pi/4$), intervalo entre pulsos de 2 s, tempo de contato de 8 ms e mínimo de 512 aquisições. A referência utilizada foi o tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0$ ppm). Os espectros dos materiais OMS foram obtidos nas amostras calcinadas. O processo de deconvolução foi realizado usando uma função Gaussiana-Lorentziana composta usando o software OMINIC (versão 5.0). Essas condições de aquisição são compatíveis com outras da literatura [19,22,35].

As micrografias adquiridas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2100 operando a 200 kV. As amostras foram preparadas por dispersão em etanol com auxílio de banho ultrassônico, depositadas em grade de cobre TEM de malha 400, recobertas com carbono e secas à temperatura ambiente (25 °C). As imagens foram obtidas pela Dra. Tatiane Oliveira dos Santos no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) no IF/UFG-Brasil.

4.4. MEDIDAS DE ACESSIBILIDADE E PROPRIEDADES DOADOR/ACEITADOR

Os materiais OMS foram estudados utilizando as seguintes técnicas: dessorção de água ou piridina por termogravimetria (TG), dessorção de água ou piridina programada por temperatura seguida por espectrometria de massa (TPD/MS) e microcalorimetria em fase líquida com adsorção de piridina.

Em relação aos experimentos de adsorção gasosa de piridina. Primeiramente, as amostras de OMS em cadinhos de alumina foram colocadas em um cadinho de porcelana, que foi inserido em um reator de vidro dentro de um forno tubular (Thermolyne, modelo F21100). As OMS foram desidratadas sob atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}) a 300 °C por 2 h e, em seguida, resfriadas a 100 °C. Mantendo essa temperatura, o fluxo de N_2 contendo piridina foi passado através do sistema por mais 1 h. Após a adsorção da piridina, a temperatura foi mantida a 100 °C sob fluxo de N_2 puro por mais 1 h para remover o excesso de piridina fisicamente adsorvida da superfície dos materiais. As amostras com piridina adsorvida foram armazenadas em frascos em uma câmara seca com atmosfera de nitrogênio e posteriormente analisadas imediatamente por TG/DTG.

O número de sítios ácidos foi determinado por análise quantitativa das curvas TG/DTG dos materiais após a dessorção da piridina. O método, desenvolvido em nosso

laboratório, envolve a análise da perda de massa dos materiais antes e após a adsorção da piridina, levando em consideração a hidratação de cada amostra. Assim, pela subtração das massas normalizadas (Amostra-Py - Amostra) se obtém a piridina adsorvida na amostra sólida. A massa é convertida em mmol de piridina (n_{Py}) dividindo-se pela massa molar de piridina (MM_{Py}) e multiplicando por 1000. O método detalhado se encontra descrito nas referências [30,52].

Os experimentos H_2O -TPD e Py-TPD foram realizados em um analisador térmico TA Instruments (modelo SDT 2960) usando cadinhos de Pt e o seguinte programa sob fluxo de N_2 (110 mL min^{-1}): rampa de aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, tratamento isotérmico a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, e rampa de aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. A piridina foi pré-adsorvida nos materiais OMS de acordo com o procedimento de adsorção gasosa de piridina descrito acima. Uma vez preparadas as amostras com piridina adsorvida, estas foram armazenadas em uma câmara seca com atmosfera de nitrogênio e analisadas imediatamente por TG/DTG. O número de grupos OH (n_{OH}) foi calculado quantitativamente nas amostras, sem piridina, por dessorção de água, conforme cálculos descritos na literatura [28,29]. O número de moléculas de piridina ligadas aos grupos silanol (n_{Py}) foi determinado quantitativamente pela análise da perda de massa dos materiais antes e após a adsorção da piridina, levando em consideração a hidratação de cada amostra.

Os experimentos de H_2O -TPD/MS e Py-TPD/MS foram realizados por meio de um reator de dessorção com temperatura programada acoplado a um espectrômetro de massa (TPD/MS). O sistema de reação obtido da Altamira Instruments (AMI-90R) é composto por um detector TCD acoplado a um espectrômetro de massa Dycor Ametek (faixa 0-100 m/z) com detecção contínua e simultânea em até oito canais. O material OMS (100 mg) foi colocado em um tubo de reator de quartzo em forma de "U" que foi inserido no forno do equipamento. O experimento TPD foi realizado usando o seguinte programa: i) a OMS foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (25 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, rampa de aquecimento com taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por um total de 60 min sob fluxo de N_2 a $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; ii) uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ foi aplicada sob fluxo de N_2 de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ até $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Os produtos da reação foram monitorados através de seus respectivos fragmentos de massa (m/z): 18 e 17 (pico de base e pico adicional de água); 79, 78, 52 e 51 (pico base e picos adicionais de piridina; de acordo com o NIST Webbook [31]. Em todos os casos, o pico em $m/z = 28$ (N_2) foi usado como uma referência para o controle.

A microcalorimetria de fase líquida de piridina em suspensão de ciclohexano foi usada para medir o calor liberado e calcular as entalpias de OMS (FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15). Todos os materiais OMS preparados foram ativados a 200 °C por 4 h antes dos experimentos. Uma solução diluída de piridina (0,100 mol L⁻¹) em ciclohexano foi adicionada por titulação à suspensão do sólido em ciclohexano anidro usando uma seringa (Hamilton, 5 mL), e o calor desenvolvido foi determinado em um calorímetro isoperibólico (modelo ISC 4300, Calorimetry Sciences Corporation). O banho térmico do calorímetro foi regulado a 28,0000 °C antes do início do experimento. Amostras (0,5 g) de OMS foram pesadas e transferidas para uma célula calorimétrica isotérmica, seguido da adição de 25 mL de ciclohexano anidro. Essas operações foram realizadas em uma câmara seca com atmosfera de nitrogênio. A solução de piridina foi adicionada incrementalmente (por exemplo, 0,05 mL por injeção) à suspensão em intervalos de 4 min, o que foi suficiente para o equilíbrio do sistema. O calor da piridina diluída adicionada ao ciclohexano foi medido separadamente e considerado insignificante para o sistema de aquecimento. A energia equivalente do sistema foi medida por uma curva de calibração antes e depois de cada titulação.

A reação de desidratação de etanol foi executada em um microrreator de pulso acoplado a um sistema de cromatografia gasosa (2010 Shimadzu, CG-FID) com uma coluna Shimadzu CBP1 PONA-M50-042 (50,0 m × 0,15 mm × 0,33 μm). Em cada análise, 0,1; 0,5 ou 1 μL de etanol foi injetado (experimentos separados) no reator contendo 10 mg do catalisador. Detalhes das condições de programação podem ser encontrados na referência [50]. A velocidade espacial horária aproximada (WHSV) foi de 17 h⁻¹. A reação foi testada nas temperaturas de 300 e 350 °C, e cada execução durou cerca de 30 min com a coluna a 35 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E TEXTURAIS DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

O sucesso das sínteses de materiais OMS pôde ser comprovado por diferentes métodos usualmente utilizados na literatura, como FT-IR, SAXS, análise textural por adsorção de N_2 , MET e MAS e CP/MAS RMN de ^{29}Si .

Os espectros de FT-IR das sílicas mesoporosas calcinadas apresentaram absorções características das vibrações da estrutura da sílica, ou seja, em torno de 465, 800 e 1100 cm^{-1} , conforme Figura 4. A faixa em torno de 1100 cm^{-1} refere-se ao alongamento assimétrico do tetraedro da rede mesoporosa atribuído ao grupo Si – O – Si. A banda em torno de 800 cm^{-1} está relacionada ao alongamento da ligação simétrica (Si – O – Si) e a banda em 465 cm^{-1} está relacionada ao modo de vibração com deformação (Si – O – Si) [8,22,28] As bandas em torno de 1640 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} são atribuídas à presença de moléculas de água adsorvidas na superfície dos silanóis. Geralmente, essas bandas não são muito específicas para diferentes sílicas e são praticamente independentes de sua estrutura.

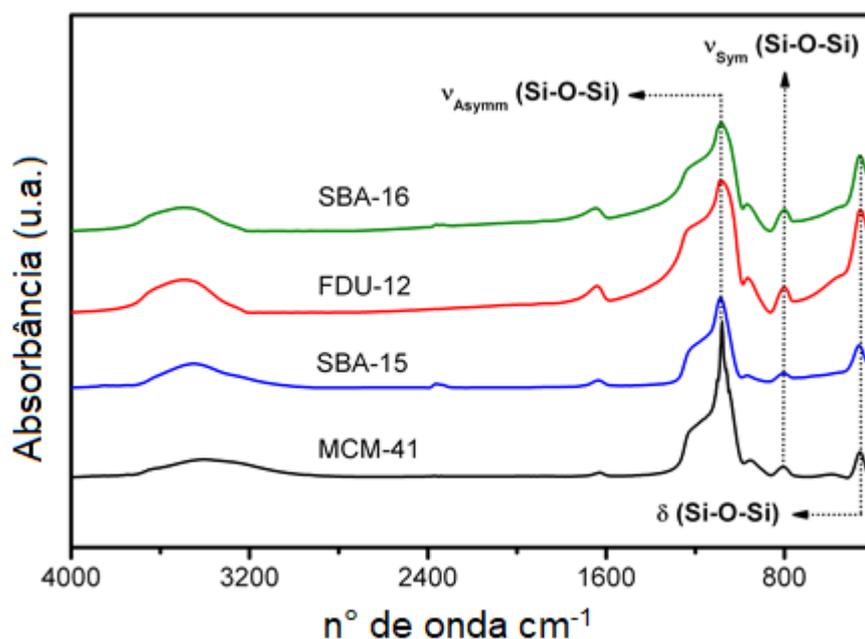


Figura 4. Espectros de FT-IR das sílicas mesoporosas: MCM-41, SBA-15, FDU-12, e SBA-16.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) é um método não destrutivo para obter informações estruturais das amostras. A fonte de raios X emite um feixe de radiação que interage com os elétrons da amostra e é espalhado. O padrão de espalhamento detectado é característico das nanoestruturas da amostra e pode ser usado para determinar parâmetros estruturais importantes, como tamanho de partícula, forma, estrutura interna, porosidade e arranjo (orientação) [51].

Os padrões de SAXS das sílicas mesoporosas são mostrados na Figura 5. Todas as amostras exibem picos de difração típicos, confirmando o arranjo estrutural ordenado dos poros. O padrão de SAXS da amostra FDU-12 exibe oito picos característicos que podem ser atribuídos às reflexões indexadas (111), (220), (311), (400), (331), (442), (531) e (533) que é de uma estrutura cúbica com simetria $Fm\bar{3}m$, indicando uma síntese bem-sucedida [25].

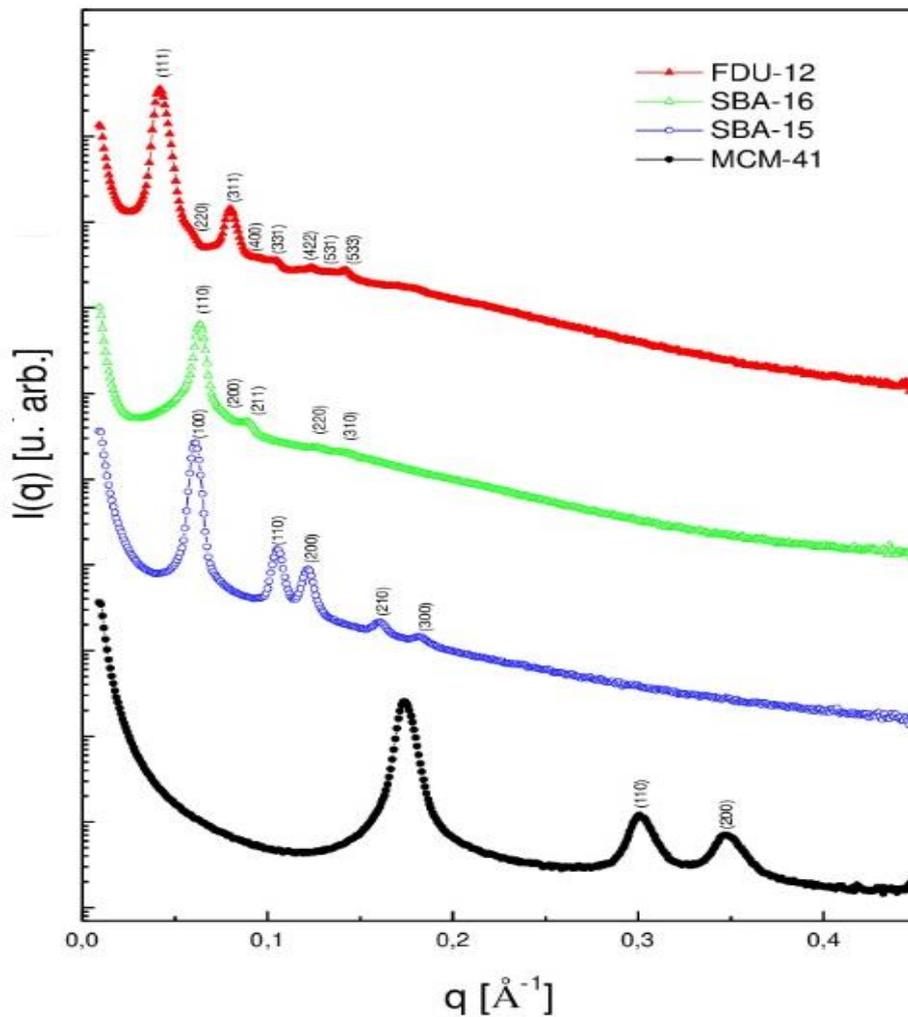


Figura 5. Padrões SAXS dos materiais OMS FDU-12, SBA-16, SBA-15 e MCM-41, com intensidades deslocadas em escala logarítmica.

Na curva para MCM-41, três picos, correspondentes às reflexões indexadas (100), (110) e (200), são observados. O plano (100) mostra alta intensidade, e sua posição foi observada mudando para 2θ inferior após a remoção do modelador e subsequente condensação dos grupos silanóis [5,22]. As duas últimas reflexões confirmam que o material sintetizado era composto por um arranjo hexagonal bidimensional altamente ordenado de poros no grupo espacial $P6mm$.

Em relação ao material SBA-15, foram observadas cinco reflexões de Bragg, indexadas nas facetas de difração (100), (110), (200), (210) e (300). A ocorrência dessas reflexões corresponde à sílica mesoporosa cujos sinais de difração são atribuídos ao arranjo periódico dos canais paralelos, sugerindo a formação de um sólido mesoestruturado com simetria hexagonal $P6mm$ bidimensional [26].

A estrutura da SBA-16 é caracterizada por uma rede tridimensional de poros em forma de gaiola dispostos em uma estrutura cúbica com simetria centrada no corpo conectada por meio de pequenos mesoporos. Os resultados da análise SAXS indicam que a SBA-16 obtida tem padrões de difração bem resolvidos, sugerindo uma mesoestrutura ordenada representativa do grupo espacial cúbico $Im\bar{3}m$ [26,27,32], onde o (110), (211), (220) e (310) reflexões estão presentes.

O parâmetro da célula unitária (a_0) que são as distância entre os centros de dois poros adjacentes como mostra a Figura 6 e está correlacionado com os valores de $q(100)$ e de $d(100)$ segundo as Equações 1 e 2 [33].

A Figura 6 mostra a célula unitária hexagonal bidimensional da SBA-15 e representa os parâmetros da cela unitária, os planos cristalinos e a distância entre os planos (100) ou $d(100)$.

Valores de espaçamento interplanar (d) podem ser obtidos a partir da Equação 1:

$$d_{100} = \frac{2\pi}{q_{100}} \quad (\text{Equação 1})$$

Os parâmetros de célula unitária para a rede hexagonal (a_0) podem ser obtidos a partir da Equação 2:

$$a_0 = \frac{2\sqrt{3}d_{100}}{3} \quad (\text{Equação 2})$$

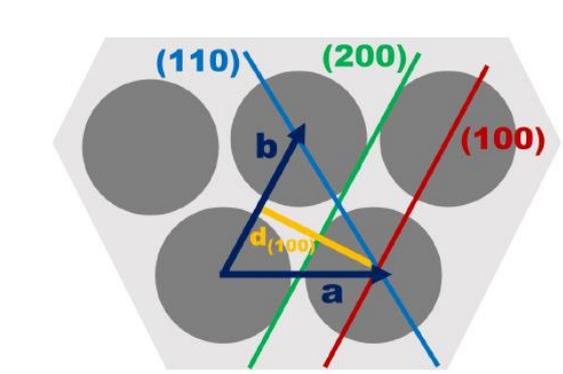


Figura 6. Célula unitária hexagonal bidimensional da SBA-15 com a representação dos planos e respectivos índices de Miller, distância interplanar d_{100} utilizada no cálculo de a_0 e os parâmetros a e b da cela unitária.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros de célula unitária calculados de acordo com as Equações 1 e 2 a partir dos picos de difração dos dados de SAXS.

Tabela 1. Parâmetros de célula unitária obtidos por SAXS

OMS/Parâmetros	FDU-12	SBA-16	MCM-41	SBA-15
a_0 (nm) ^a	25.9 ± 2.7	14.01 ± 0.02	4.18 ± 0.01	11.92 ± 0.07

^aCalculado de acordo com a literatura [33]

A adsorção gasosa é uma técnica utilizada para a caracterização das propriedades texturais das sílicas mesoporosas ordenadas. O objetivo de utilizar a sorção de N_2 é determinar a área específica e a distribuição de tamanho e volume de poro do material mesoporoso. A quantidade de N_2 adsorvida é expressa por meio de um gráfico denominado de isoterma de adsorção, que consiste em uma série de medidas de quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa (p/p_0), onde p é a pressão de equilíbrio e p_0 é a pressão inicial do sistema, medidas a uma temperatura constante [64]. Em meados de 1980, o comitê da IUPAC, publicou um conjunto de recomendações para as medidas de adsorção de gases para a caracterização de materiais porosos [66]. A IUPAC designou seis tipos de isotermas possíveis para os materiais porosos. A isoterma do tipo IV é típica de materiais mesoporosos, com a presença de histerese que é a não sobreposição da isoterma de adsorção e da dessorção. Existe uma classificação de acordo com a IUPAC para esses ciclos de histerese. Os ciclos mais estudados são H1 e H2, que podem ser correlacionados com a morfologia do material. O ciclo de histerese H1 se

encontra presente em materiais porosos ordenados com poros cilíndricos não ligados e abertos em ambas as extremidades. Os materiais com conexões em seus poros exibem a histerese do tipo H2 [27, 64-66, 68].

As propriedades texturais dos materiais OMS foram examinadas por isotermas de sorção de nitrogênio em baixa temperatura (-196 °C) e distribuição de tamanho de poro (Figuras 7 e 8) usando os métodos de Brunauer – Emmett – Teller (BET), t-plot e NLDFT. A distribuição de porosidade usou o modelo NLDFT (desenvolvida pela Micromeritics® para argila pilarizada).

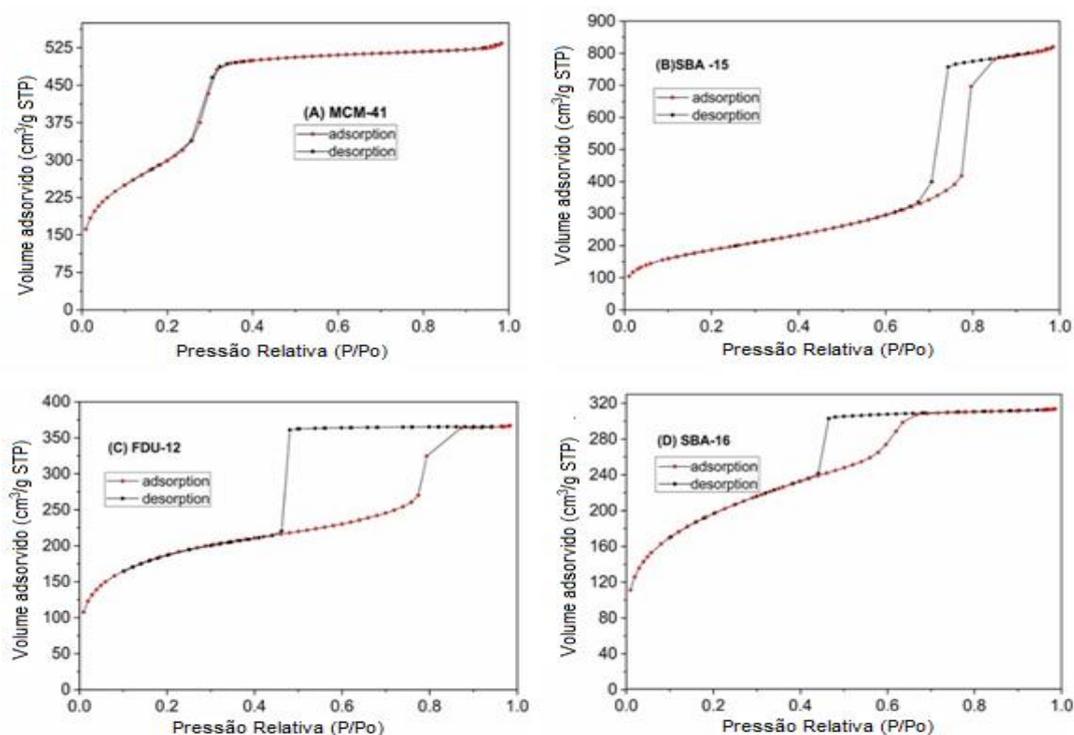


Figura 7. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das sílicas mesoporosas: a) MCM-41; b) SBA-15; c) FDU-12 e d) SBA-16.

Todas as isotermas são predominantemente do tipo IV(a), consistente com materiais mesoporosos com diferentes comportamentos de histerese, mas com uma contribuição da microporosidade (tipo I) que também é evidente, com uma alta adsorção de N₂ em baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,1$). Na região dos valores de pressão relativa $0,2 < p/p_0 < 0,95$, ocorreu a adsorção da segunda e terceira camadas de N₂, que foi acompanhada pela condensação capilar característica nos mesoporos a $p/p_0 \approx 0,65$; $0,42$ e $0,43$ para SBA-15, FDU-12 e SBA-16, respectivamente. Para MCM-41, a adsorção

importante em baixo p/p_0 é considerada principalmente devido à cobertura em monocamada das paredes dos poros [1]. Estas observações estão de acordo com a classificação IUPAC [34].

Sobre os comportamentos de histerese, praticamente nenhuma histerese foi observada para MCM-41, devido aos poros de pequena largura (~ 4 nm), que é típico de materiais com poros uniformes ordenados [1,2,34]. No caso da SBA-15 com estrutura de poro hexagonal, as isotermas apresentam perfil semelhante, mas agora apresentam histerese tipo H1, que está associada a materiais porosos compostos por poros uniformes ordenados, porém maiores que os da MCM-41. SBA-15 apresentou histerese tipo H1 característica de faixa estreita de mesoporos.

As amostras FDU-12 e SBA-16 exibem tipo H2(a). Este tipo de histerese está associado a diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de gaiola, entradas dos poros mais estreitas que as gaiolas). Todos esses comportamentos são compatíveis com amostras padrão da literatura [5]. As principais propriedades das amostras investigadas estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais obtidas das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C.

OMS/Parâmetros	FDU-12	SBA-16	MCM-41	SBA-15
S_{BET} (m^2/g) ^a	672	705	1109	684
S_{Mic} (m^2/g) ^b	184	300	205	187
S_{Mes} (m^2/g) ^c	488	405	904	497
V_{tot} (cm^3/g) ^d	0,56	0,48	0,85	1,05
$V_{\text{p(DFT)}}$ (cm^3/g) ^e	0,52	0,40	0,83	0,92
V_{Mic} (cm^3/g) ^f	0,22	0,13	0,19	0,09
V_{Mes} (cm^3/g) ^g	0,34	0,35	0,66	0,96

^aÁrea de superfície específica obtida pelo método BET na faixa de p/p_0 de 0,02 a 0,2. O erro padrão (2σ) foi de ± 10 m^2/g .

^bÁrea de superfície microporosa obtida pelo método t-plot.

^cA área de superfície mesoporosa foi obtida pelo $S_{\text{BET}} - S_{\text{Mic}}$.

^dVolume total de poro calculado pela quantidade de gás adsorvido em $p/p_0 = 0,98$

^eVolume de poros calculado pelo modelo NLDFT.

^fVolume do microporo calculado por t-plot

^gVolume do mesoporo calculado por $V_{\text{tot}} - V_{\text{Mic}}$

O volume total de poros (V_{tot}) para isotermas do tipo IV(a) pode ser obtido a uma pressão relativa próxima da unidade (por exemplo, $p/p_0 = 0,98$), assumindo os poros preenchidos com nitrogênio no estado líquido (isto é, aplicação da regra de Gurvich). O volume de poro calculado por NLDFT (V_p (DFT)) é razoavelmente próximo ao V_{tot} , confirmando que o modelo empregado está bem ajustado. Além disso, pode-se observar que a área microporosa calculada contribuiu para a área total dos materiais OMS, bem como o volume dos microporos no V_{tot} . Assim, uma visão geral da contribuição dos parâmetros de microporos mostra claramente um papel significativo na distribuição de silanóis na superfície acessível. Sabe-se que microporos originam alta concentração de grupos silanol, que podem ser acessíveis por diferentes moléculas sonda [35].

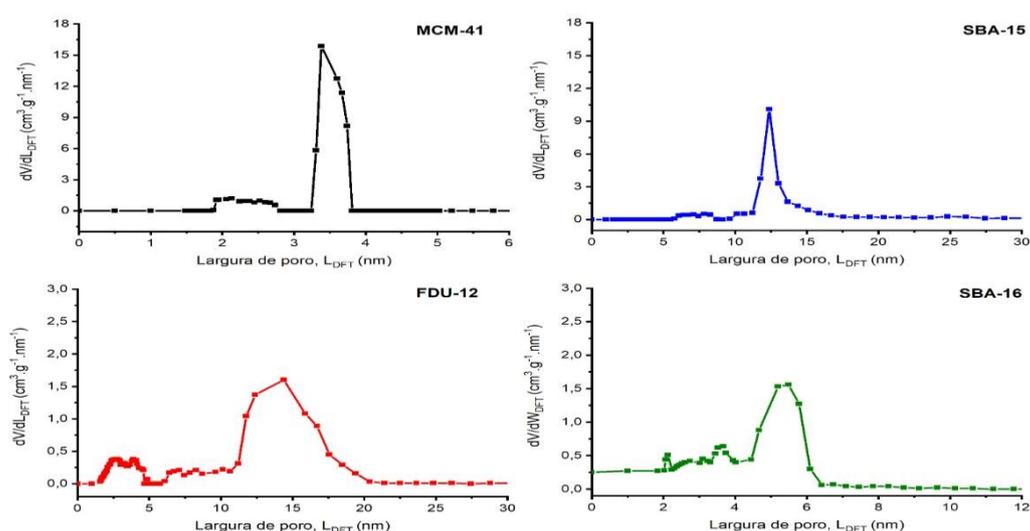


Figura 8. Gráficos de distribuição de tamanho de poro calculados pelo modelo NLDFT da OMS sintetizado: MCM-41, SBA-15, FDU-12 e SBA-16.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica essencial para investigar as estruturas dos materiais. Pode produzir imagens que são projeções de estruturas tridimensionais e conter informações cristalográficas. A Figura 9 mostra as imagens dos materiais OMS sintetizados (isto é, FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15).

As imagens MET mostram as estruturas mesoporosas, além das franjas que são consequência das diferentes interações entre o feixe de elétrons e os poros ordenados, que podem ser hexagonais, cúbicos etc., gerando o padrão da imagem com alta ou baixa absorção. A análise detalhada das imagens confirmou a síntese adequada de poros hexagonais em MCM-41 e SBA-15 e o grupo espacial cúbico de FDU-12 e SBA-16, de acordo com a literatura [5,24].

A micrografia MET (Figuras 9; A, B, C e D) mostra as imagens dos materiais OMS sintetizados (isto é, FDU-12, SBA-15, MCM-41 e SBA-16). Na FDU-12, cada cavidade esférica é conectada às cavidades vizinhas por meio de pequenas janelas (entradas). De acordo com a literatura [24] e as imagens (Figuras 9-A1, A2), a matriz de rede ordenada observada tem uma grande mesoestrutura cúbica uniforme, idealmente um arranjo tridimensional de nanoesferas ligadas umas às outras por nanobastões curtos. Assim, a medição do tamanho médio da cavidade porosa foi de aproximadamente 17 nm e mostra que o material apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial $Fm\bar{3}m$). Isso corrobora os resultados do SAXS, indicando que o FDU-12 foi sintetizado com sucesso.

As micrografias da amostra SBA-15 em diferentes orientações são mostradas na Figuras 9-B1, B2. O empacotamento hexagonal dos cilindros mesoporosos foi revelado considerando que o feixe de elétrons foi introduzido ao longo dos canais (Figura 9-B1). A imagem obtida com o feixe de elétrons perpendicular à orientação dos poros (Figura 9-B2) propõe o alinhamento dos canais com os cilindros unidirecionais, características da SBA-15 e apresentando tamanho médio dos poros de 6 nm [5]. É considerado um material mesoporoso hexagonal de grande poro com microporos na parede [5].

Para MCM-41, as imagens MET são exibidas ao longo de duas orientações: ao longo e perpendiculares aos poros (Figuras 9-C1, C2), respectivamente. Nas imagens MET, mesoporos cilíndricos hexagonalmente ordenados são observados, apresentando um tamanho médio de poro em torno de 3 nm, de acordo com a literatura [5]. É descrito como um material mesoporoso de ordenação hexagonal com sistema de poros 1D [5].

Finalmente, a imagem SBA-16 obtida com o feixe incidente na direção paralela ao eixo dos poros e na direção perpendicular ao eixo dos poros (Figuras 9-D1, D2) confirma seu arranjo cúbico de canais uniformes em forma de gaiola altamente ordenada arranjo de mesoporos, com tamanho médio de cavidade porosa de aproximadamente 5 nm [5]. É descrito como um material mesoporoso cúbico com microporos nas paredes [5].

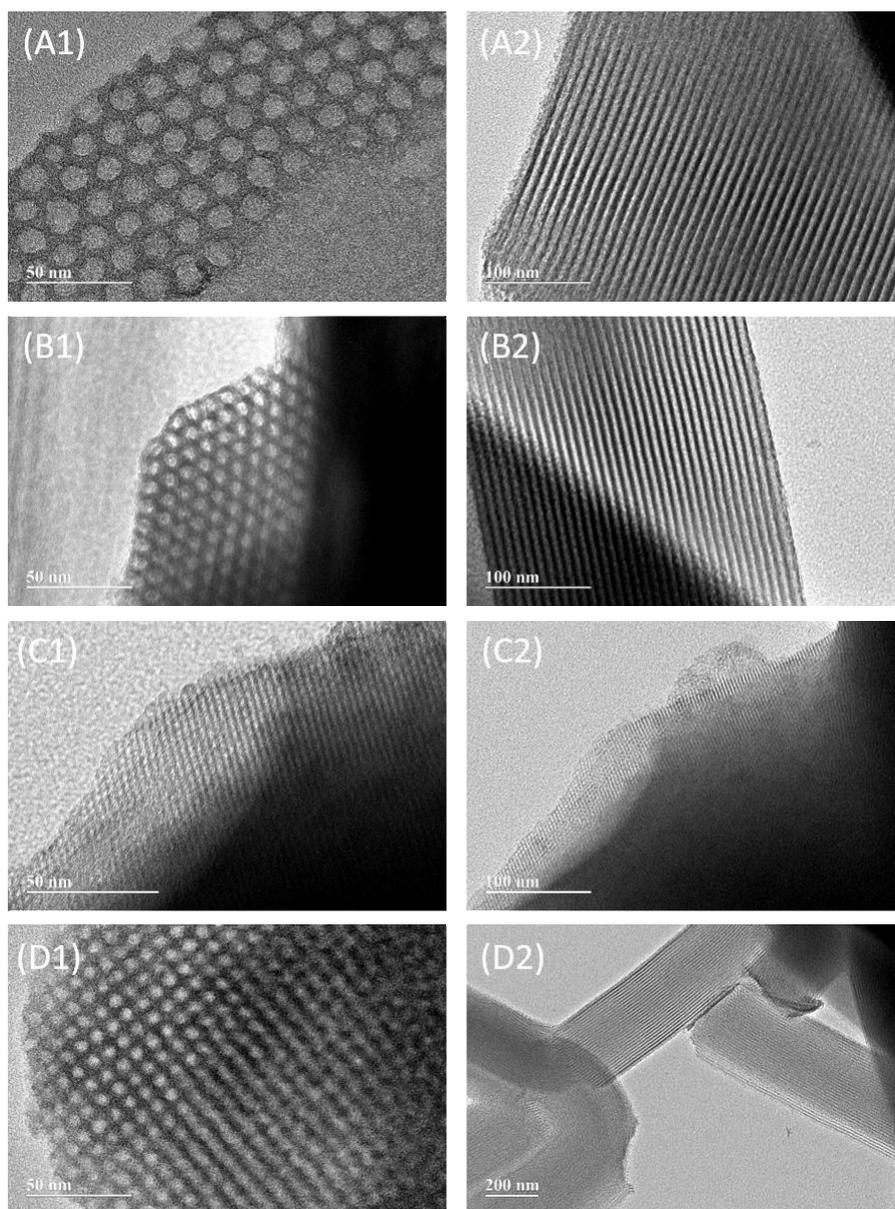


Figura. 9. Imagens de micrografia MET de materiais OMS: FDU-12, (A1 e A2), SBA-15 (B1 e B2), MCM-41 (C1 e C2) e SBA-16 (D1 e D2).

A ressonância do núcleo de ^{29}Si permite a determinação do ambiente químico deste átomo em diferentes materiais, fornecendo informações importantes sobre a estrutura e composição dos silicatos mesoporosos [5,36]. Os átomos de silício estão localizados no centro dos tetraedros de oxigênio e a estrutura pode ser descrita usando a nomenclatura em termos de Q^n [36]. Eles são espécies designadas como Q^4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$], Q^3 [$\text{SiOSi}_3(\text{OH})$] e Q^2 [$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$], onde não há nenhum, um ou dois grupos silanol

ligados, respectivamente. As unidades estruturais Q⁴ representam tetraedros de SiO₄ interconectados dentro das paredes dos mesoporos, enquanto as unidades Q³ e Q² estão presentes na superfície da parede associadas aos grupos silanóis.

A Figura 10 mostra os espectros de MAS RMN de ²⁹Si das OMS (calcinadas) FDU-12, MCM-41, SBA-15 e SBA-16 e as respectivas deconvoluções, de modo que informações mais específicas sobre as espécies Q⁴, Q³ e Q² (no intervalo de -80 a -140 ppm). Os espectros foram desconvoluídos por uma função Gaussiana-Lorentziana composta (correção de largura de linha utilizada, LB = 10 Hz) e as posições e intensidades atribuídas aos diferentes grupos Qⁿ são apresentadas na Tabela 3. As áreas sob os sinais desconvoluídos são diretamente proporcionais às espécies das respectivas unidades estruturais da amostra, o que permitiu calcular a proporção relativa dos ambientes de silício, o grau de condensação e a porcentagem molar dos grupos silanóis [19,20,35- 37].

Tabela 3. Magnitudes relativas dos sinais de MAS RMN de ²⁹Si dos ambientes Qⁿ obtidas por deconvolução usando a função Gaussiana-Lorentziana composta (Programa Origin, versão 8.0).

OMS	Q ⁴	Q ³	Q ²	SiOH (%) ^a	GC ^b
FDU-12	77	22	1	24	0,77
SBA-16	81	17	2	21	0,81
MCM-41	80	18	2	22	0,80
SBA-15	85	11	4	19	0,85

^aQuantidade relativa grupos silanóis (mol% Si) = [(2Q₂ + Q₃) / (Q₂ + Q₃ + Q₄)] × 100

^bGrau de condensação (GC) = Q₄ / (Q₂ + Q₃ + Q₄) [35]

Além disso, os espectros de CP/MAS RMN de ²⁹Si dos materiais OMS (Figura 11) foram obtidos e confirmaram a presença de ambientes de silício Q² e Q³, de acordo com a literatura. Para todos os materiais OMS estudados, as intensidades relativas integradas dos sinais indicaram que a maioria dos átomos de silício pertence a subestruturas Q⁴, enquanto os ambientes Q² tiveram a concentração mais baixa. Dentre as sílicas estudadas, a FDU-12 apresentou a maior concentração das espécies Q³ e Q² (24%) e grau de condensação (0,29), enquanto a SBA-15 apresentou a menor

concentração (19%) e grau de condensação (0,17). Além disso, a FDU-12 apresentou o menor valor de Q^2 (1%), o que pode estar relacionado à geometria altamente confinada ou à condição de calcinação do material [5,24]. Sob calcinação, ocorreu uma diminuição das espécies contendo grupos silanóis Q^2 e Q^3 devido à condensação desses grupos superficiais. Assim, com a menor quantidade dessas espécies nas sílicas mesoporosas, pode haver uma acessibilidade menor a esses grupos OH e menor número relativo de sítios ácidos no material. Espera-se que a força de acidez desses materiais seja muito menor do que a das zeólitas, por exemplo, porque a presença de alumínio na estrutura da zeólita gera sítios de Brønsted bem mais fortes [10]. Notavelmente, a superfície da sílica nunca estará completamente livre de silanóis, o que consequentemente sempre contribuirá para alguma acidez da superfície da sílica. A contribuição potencial das espécies Q^2 para a química da superfície devido à baixa abundância de tais espécies não devem ser completamente desconsiderada, embora as espécies Q^3 tenham o efeito principal [22,37]. A intensidade relativa dos valores de Q^n das sílicas mesoporosas depende do método de síntese e da temperatura de calcinação. Muitas propriedades superficiais da sílica dependem predominantemente do número e distribuição dos grupos silanóis, tornando os processos de funcionalização mais eficazes. Chen e colaboradores [38] relataram que a SBA-15 preparada por diferentes rotas sintéticas e temperaturas de calcinação mostrou uma distribuição variável das espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 , e o mesmo efeito para MCM-41 [22,28].

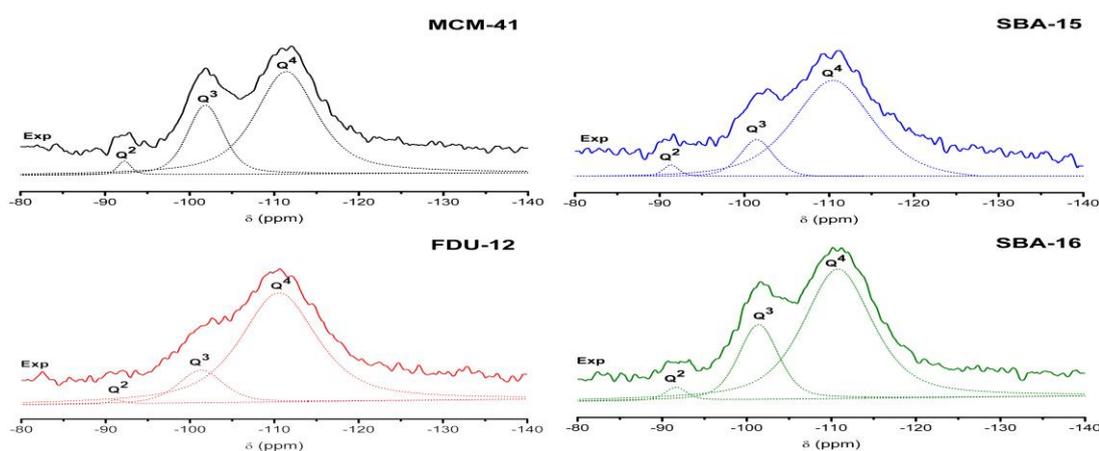


Figura 10. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si dos materiais OMS: MCM-41, SBA-15, FDU-12 e SBA-16. Os espectros experimentais têm uma correção do tipo LB (alargamento de linha) de apenas 10 Hz.

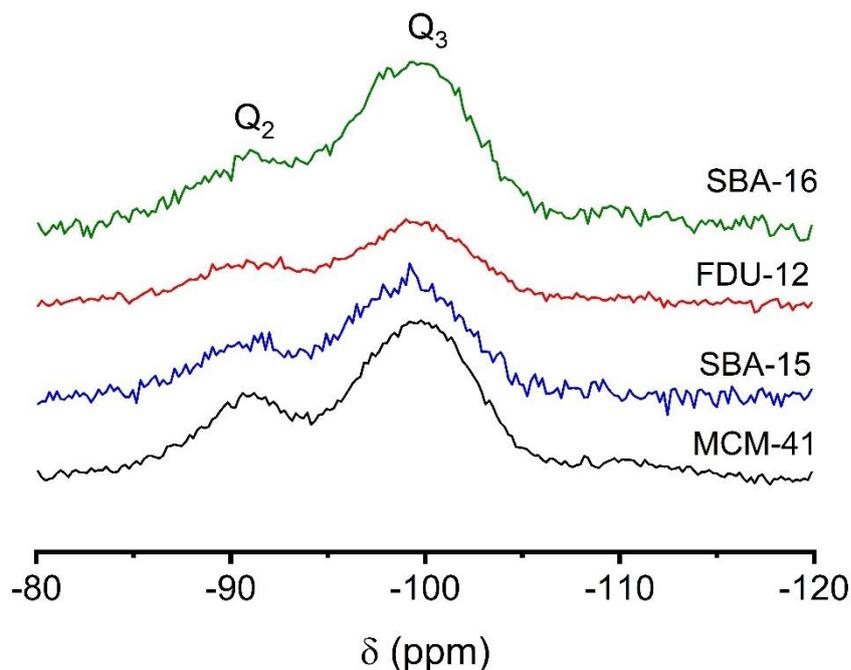


Figura 11. Espectros de CP/MAS RMN de ^{29}Si dos materiais OMS: MCM-41, SBA-15, FDU-12 e SBA-16. Os espectros experimentais têm uma correção LB (alargamento de linha) de apenas 10 Hz.

5.2. ACIDEZ DAS SÍLICAS MESOPOROSAS ORDENADAS SINTETIZADAS

Em primeiro lugar, é importante compreender e demonstrar a acessibilidade dos sítios ácidos de uma peneira molecular. Uma vez que um material OMS é preparado, calcinado e exposto a uma determinada atmosfera (umidade, por exemplo), o ambiente químico de silício será criado. Tratamentos térmicos e/ou a vácuo irão alterar a quantidade e distribuição de grupos silanóis e siloxanos na superfície em materiais à base de sílica [39-41]. Nesse sentido, o uso de H_2O -TPD/MS é muito vantajoso, pois o sinal da água ($m/z = 18$) pode ser monitorado por espectrometria de massa. O padrão de H_2O -TPD/MS das peneiras moleculares é mostrado na Figura. 12. Com exceção da SBA-15, os materiais OMS mostraram um comportamento geral: i) o primeiro sinal (entre 110 e 300 °C) está associado à dessorção da água superficial do Si-OH da estrutura mais condensada (isto é, silanóis em ponte); ii) o segundo sinal está associado à desidroxilação entre os grupos silanóis remanescentes, principalmente os silanóis isolados, gerando siloxanos e água: ($\text{Si-OH} \cdots \text{OH-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$) [19,42]. Deve-se notar que os materiais OMS foram pré-tratados a 100 °C sob N_2 seco por 2 h antes dessas medições. O perfil diferente da curva da SBA-15 pode ser atribuído a água absorvida nos poros, pois o formato do poro

e a presença de microporosidade nessa sílica pode aumentar a temperatura de dessorção da água e consequentemente dificultando a saída.

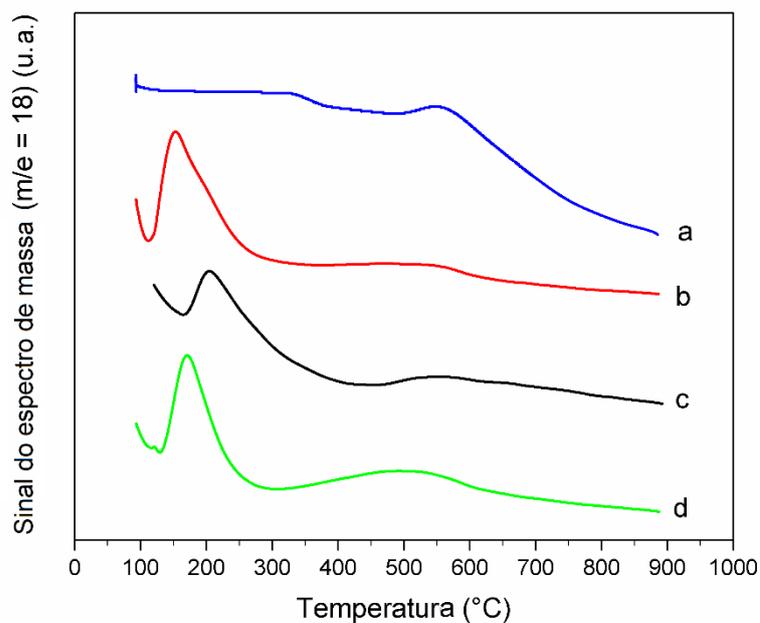


Figura 12. Curvas H₂O-TPD/MS para as OMS: a) SBA-15; b) FDU-12; c) MCM-41, d) SBA-16.

A presença de diferentes grupos Si-OH na superfície de sílica e materiais OMS tem sido extensivamente estudada na literatura por FT-IR, principalmente DRIFTS. Observamos (Figura 13) duas bandas principais na faixa de 3767-3700 cm⁻¹ relacionadas a vibrações OH de grupos Si-OH isolados e uma banda mais larga em 3600 cm⁻¹ atribuída a grupos silanóis de superfície com ligações de hidrogênio (silanóis em ponte) [43-45]. As posições dessas bandas podem mudar ligeiramente dependendo da natureza do material de sílica e demonstrar a presença de diferentes grupos silanóis.

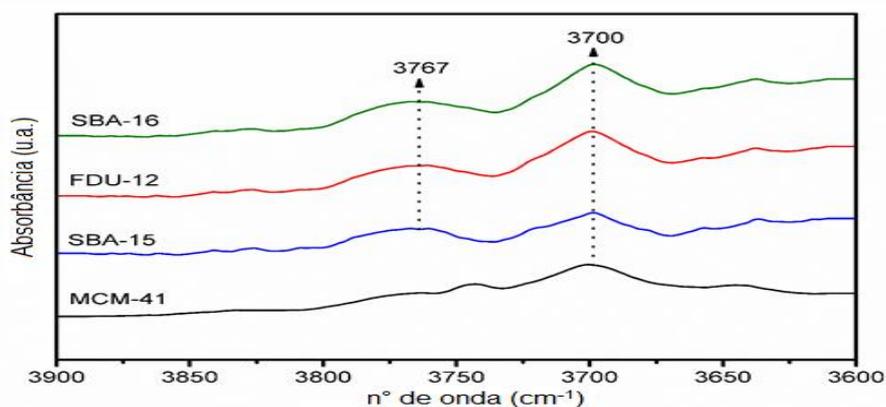


Figura 13. Espectros de FT-IR na região OH (4000 - 3600 cm⁻¹) de materiais OMS

obtidos em amostras secas (20% em massa) usando filmes de Nujol: SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41.

A natureza dos grupos Si-OH também foi sondada por uma combinação de experimentos de MAS RMN de ^{29}Si e CP/MAS RMN de ^1H - ^{29}Si para cada OMS. Foi demonstrado por CP/MAS RMN de ^1H - ^{29}Si que os grupos geminal e livre Si-OH podem ser prontamente discriminados (ambientes Q^2 e Q^3) e não são afetados pela presença de moléculas de água para fins de quantificação [46,47]. Os grupos Si-OH são mais influenciados pelo surfactante utilizado, que forma uma camada de hidratação na interface surfactante-parede de sílica [48]. Os resultados do ajuste dos espectros experimentais mostraram claramente que dois dos três ambientes químicos do OMS estão relacionados a núcleos de silício que são acoplados a prótons próximos. As áreas sob os sinais deconvoluídos são diretamente proporcionais às espécies das respectivas unidades estruturais da amostra, o que permitiu o cálculo da proporção relativa dos ambientes de silício (Tabela 3) e da porcentagem molar dos grupos silanóis [32,33,36,37]. Para todos os materiais OMS estudados sob nosso protocolo experimental de síntese e condições de calcinação, as intensidades relativas integradas dos sinais indicaram que a maioria dos átomos de silício pertence a subestruturas Q^4 ($> 77\%$), enquanto os ambientes Q^2 tiveram a concentração mais baixa ($< 4\%$). Dentre as OMS estudadas, a FDU-12 apresentou a maior concentração de espécies Q^3 e Q^2 e grupos SiOH (24%) e conseqüentemente o menor grau de condensação (0,77), enquanto o SBA-15 apresentou a menor concentração de SiOH (19%) e a maior grau de condensação (0,85). É importante ressaltar que a quantidade relativa dos respectivos ambientes de Si-OH é uma indicação da distribuição e não da força relativa.

Uma medição quantitativa dos grupos Si-OH totais nas OMS foi realizada pelo método termogravimétrico, que tem sido amplamente conduzido na literatura [29,48,49]. Assim, utilizando as equações propostas [29] e com base no modelo de Zhuravlev, foi determinado o número total de grupos OH (Tabela 4). Conforme observado na Figura 12, de acordo com os experimentos H_2O -TPD/MS realizados nessas OMS, apenas água foi liberada a partir do tratamento de aquecimento.

O valor de n_{OH} representa o número máximo de sítios que cada OMS pode fornecer e ser acessado por uma molécula sonda adequada para reagir diretamente. Uma sonda adequada tem um tamanho e condições de adsorção apropriados. O n_{OH} é um parâmetro importante que pode direcionar um projeto de modificação de qualquer material OMS. Pode-se notar que os dados obtidos na Tabela 4 estão próximos de alguns

outros valores calculados aproximadamente nas mesmas condições de preparação e calcinação (por exemplo, 3,6 e 3,5 mmol g⁻¹ para MCM-41 e SBA-15, respectivamente, mas diferenças maiores foram encontradas para SBA-16, 8,3 mmol g⁻¹) [28, 35]. Deve-se notar também que os dados de n_{OH} para FDU-12 não foram encontrados na literatura. No entanto, esses dados devem ser considerados cuidadosamente porque há uma variedade de dados de densidade de silanóis na literatura, principalmente devido a diferentes métodos experimentais de preparação, calcinação, cálculo e o ponto limite de desorção escolhido (*stage boundary point*), discutido por Zuravlev [39], os quais foram discutidos na literatura [28,35,50]. No entanto, na literatura, nenhum procedimento sistemático pode ser encontrado para materiais OMS para calcular densidades de silanóis. A acessibilidade para a molécula sonda de Py (colunas 4 e 5) será discutida na próxima seção.

Tabela 4. Cálculos do número de grupos Si-OH e do número de Py pelo método de TG para materiais OMS.

OMS	n _{OH} (mmol g ⁻¹) ^a	α _{OH} (OH nm ⁻²) ^b	n _{Py} (mmol g ⁻¹)	α _{Py} (Py nm ⁻²)
FDU-12	3,23	2,89	0,84	0,75
SBA-16	3,36	2,87	0,71	0,61
MCM-41	2,92	1,59	1,25	0,68
SBA-15	5,14	4,52	0,68	0,60

^an_{OH} = 2H₂O = 2 (W_i - W_f)/100 MM_{H₂O}, onde W_i e W_f são as perdas de massa (% em peso) na faixa de temperatura (110 - 950 °C) e MM_{H₂O} é a massa molar da água.

^bO número de grupos OH (α_{OH}) por 1 nm² foi calculado a partir da equação: α_{OH} = n_{OH} NA 10⁻¹⁸/S_{BET}, onde: n_{OH} (10⁻³ x mmol g⁻¹); NA - constante de Avogadro; S_{BET} - área superficial específica OMS obtida pelo método BET (m² g⁻¹), 10⁻¹⁸ - fator de conversão de m² para nm².

5.2.2. REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

Uma reação modelo de desidratação de etanol para materiais OMS foi executada visando verificar a reatividade dos grupos Si-OH. Desenvolvemos um método em nosso laboratório para produzir etileno, éter dietílico (DEE) e acetaldeído como os principais produtos usando diferentes catalisadores [51]. Esta reação depende da presença de sítios

ácidos de Brønsted ou Lewis para formar principalmente etileno ou DEE. Assim, a mesma configuração usada com ácidos fortes, como $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou zeólitas (por exemplo, HZSM-5, HY, BEA) foi aplicada aos materiais OMS (FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15). A reação foi realizada a 300 e 350 °C e, mesmo com uma quantidade muito baixa de etanol (0,1 ou 0,5 μL), não mostrou qualquer conversão detectável em etileno ou DEE. O etanol não sofreu nenhuma conversão detectável (Figura 14).

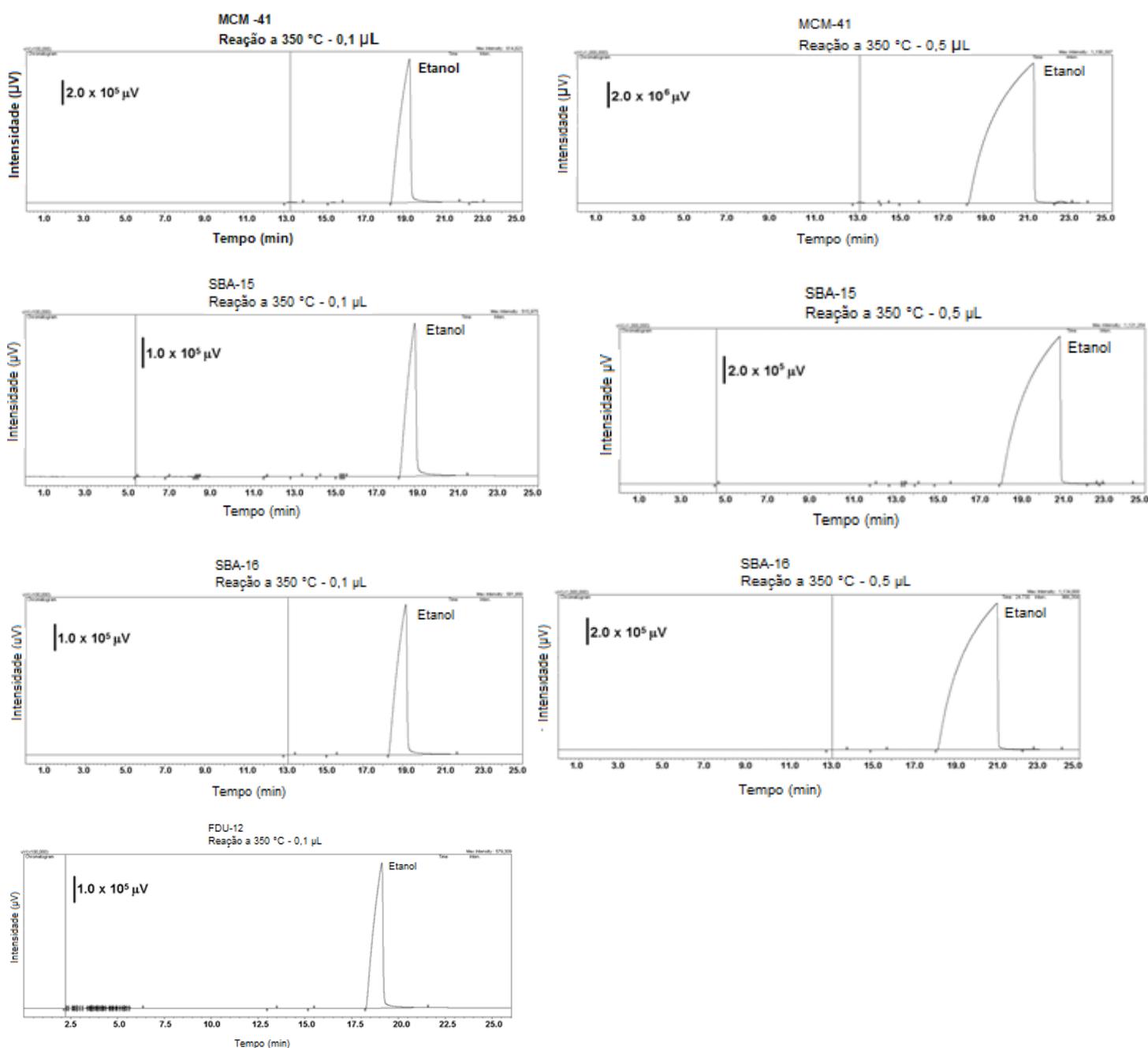


Figura 14. Cromatogramas obtidos a partir do ensaio de reação de desidratação de etanol utilizando materiais OMS (MCM-41, SBA-15, SBA-16 e FDU-12). A reação ocorreu a 350 °C com injeção de 0,1 μL e depois 0,5 μL de etanol.

Esses resultados sugerem que as OMS não apresentam reatividade para típicos sítios ácidos de Brønsted ou Lewis. Mesmo que os sítios detectados fossem mais fortes do que aqueles obtidos por sílica gel [56], eles não eram fortes o suficiente para a desidratação intermolecular ou intramolecular do etanol em nossas condições experimentais. Isso foi claramente observado nos cromatogramas obtidos das reações.

5.2.3. ACESSIBILIDADE DE SÍTIOS POR PIRIDINA E FORÇA DO ÁCIDO

Primeiro, a natureza da interação dos silanóis com a piridina foi investigada por dois métodos: i) FT-IR da piridina adsorvida e ii) desidratação em fase gasosa do etanol. Subsequente ao experimento envolvendo a interação de cada sílica em uma atmosfera contendo piridina (Py), as amostras foram analisadas por FT-IR para determinação da natureza dos sítios ácidos, seguida pela análise de TG/DTG para a quantificação do número total de sítios ácidos provenientes da dessorção das moléculas de piridina adsorvidas nos sólidos.

Segundo estudos realizados por Parry [76], o tipo de acidez de superfície, como: sítios ácidos de Brønsted, de Lewis e ligação de hidrogênio podem ser determinadas pela interação da molécula de piridina com os sólidos ácidos e analisadas por FT-IR. A Tabela 5 mostra os números de onda das bandas no infravermelho para cada tipo de sítio.

Tabela 5. Números de onda na região do infravermelho relacionadas a cada tipo de sítio ácido. Modificada da referência [76].

Ligação Hidrogênio (cm ⁻¹)	Sítio de Lewis (cm ⁻¹)	Sítio de Brønsted (cm ⁻¹)
1400-1447	1447-1460	1485-1500
1485-1490	1488-1503	1540
1580-1600	~1580	1620
	1600-1633	1640

Os espectros de FT-IR (Figura 15) de FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15 mostraram claramente que os sítios presentes nestas OMS formaram praticamente apenas ligações de hidrogênio com piridina, ou seja, eles funcionam muito mais como centros aceitadores de ligação de hidrogênio do que doadores de H por meio da interação com Py. As principais bandas de absorção estão localizadas em 1489 e 1447 cm⁻¹. A ausência

de uma banda em aproximadamente 1540 cm^{-1} confirma que nenhum sítio de Brønsted (doador de prótons) está presente nessas amostras. Além disso, o deslocamento na banda em 1447 cm^{-1} não é grande o suficiente para indicar sítios de Lewis (aceitadores de elétrons) [10]. Como mencionado anteriormente, uma reação modelo para materiais OMS foi conduzida usando desidratação de etanol. Esta reação não mostrou nenhuma conversão detectável (Figura 14) porque depende da presença de sítios ácidos de Brønsted ou Lewis formando principalmente produtos de etileno ou éter dietílico [51]. Assim, esses resultados corroboraram a presença de apenas sítios de ligação de hidrogênio nesses materiais.

Diversos estudos descritos na literatura, considerando os mesmos procedimentos sintéticos para os materiais relatados nesse trabalho, descrevem que as sílicas mesoporosas possuem acidez quantitativamente desprezível e consideram a acidez somente relacionadas aos sítios de Brønsted e Lewis, desconsiderando a acidez de ligações de hidrogênio para esses materiais. Notavelmente, a superfície da sílica nunca será totalmente desprovida de silanóis, o que, conseqüentemente, sempre contribuem para a sua acidez na superfície. Conforme os resultados de FT-IR após adsorção de piridina em fase gasosa, há evidências que a acidez das sílicas mesoporosas é relacionada a sítios de ligação de hidrogênio.

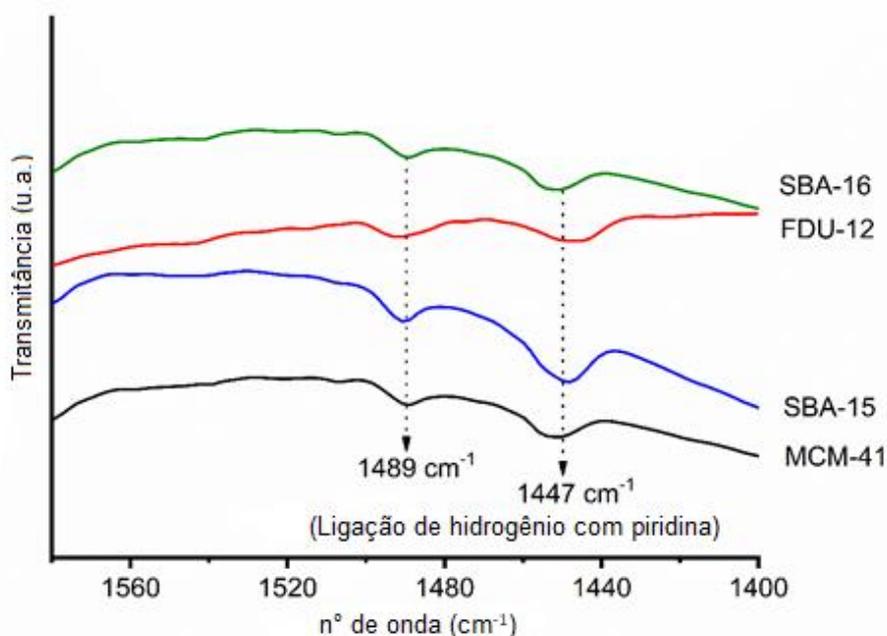


Figura 15. Espectros de FT-IR de piridina adsorvida em OMS: SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41.

Uma vez que a natureza e o número total de sítios foram detectados e calculados, o número de sítios acessados pela piridina foi examinado com diferentes experimentos. Primeiramente, foi empregado Py-TPD, que levou em consideração as perdas de massa associadas à dessorção de água e piridina em experimentos separados.

O número de sítios ácidos foi determinado por análise quantitativa das curvas de TG/DTG dos catalisadores após adsorção de piridina. Primeiro, determinou-se as perdas de massa associadas à dessorção de água e piridina dos sítios ácidos. Cada perda de massa, relacionada com a dessorção de piridina a partir do sítio ácido, foi normalizada e convertida de modo a expressar o número de milimoles de piridina adsorvida neste sítio por grama de sólido anidro, utilizando a Equação (3):

$$n = \frac{m_{py} - m_{cat}}{(m_{ini} - m_w)MM_{PY}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde, m_{py} é a perda de massa de piridina; m_{cat} é a perda de massa do sólido na ausência de piridina, m_{ini} é a massa inicial do sólido; m_w é a perda de massa de água e MM_{py} é a massa molar de piridina. A normalização é obrigatória para garantir que o grau de hidratação e a massa da amostra sejam o mesmo entre os sólidos [57].

Os perfis únicos das curvas TG/DTG de todas as amostras OMS (Figura 16) mostram uma perda de massa atribuída à liberação de água fisicamente adsorvida (até aproximadamente 100 °C) e outra perda entre 100 e 350 °C devido à dessorção de piridina. A faixa de temperatura de dessorção de piridina nos materiais OMS foi muito menor do que a de outros catalisadores com sítios ácidos mais fortes [30,50,51]. Para garantir que a atribuição de dessorção no experimento TG estava correta, Py-TPD/MS foi conduzido em condições semelhantes (por exemplo, MCM-41). Pode-se observar (Figura 17) que houve dessorção simultânea de Py e água na mesma região, o que confirmou que nem todos os sítios Si-OH de OMS reagiram com a piridina durante sua adsorção.

Isto foi reforçado pelo cálculo quantitativo do número total de moléculas de Py dessorvidas (n_{py}) dos sítios acessados (Tabela 4, coluna 4). O n_{py} é menor do que n_{OH} , o que corrobora os resultados dos experimentos Py-TPD/MS. Há uma série de razões que podem levar a quantidade de sítios obtidos por uma molécula sonda (n_{py}) ser menor do que o número real de grupos OH (n_{OH}) na superfície interna do OMS. Por exemplo, grupos hidroxila inativos e interações estéricas entre moléculas sonda adjacentes que impedem

um sítio de OH ser acessível [53]. Assim, os dados confirmam esses motivos e concordam com outros obtidos na literatura.

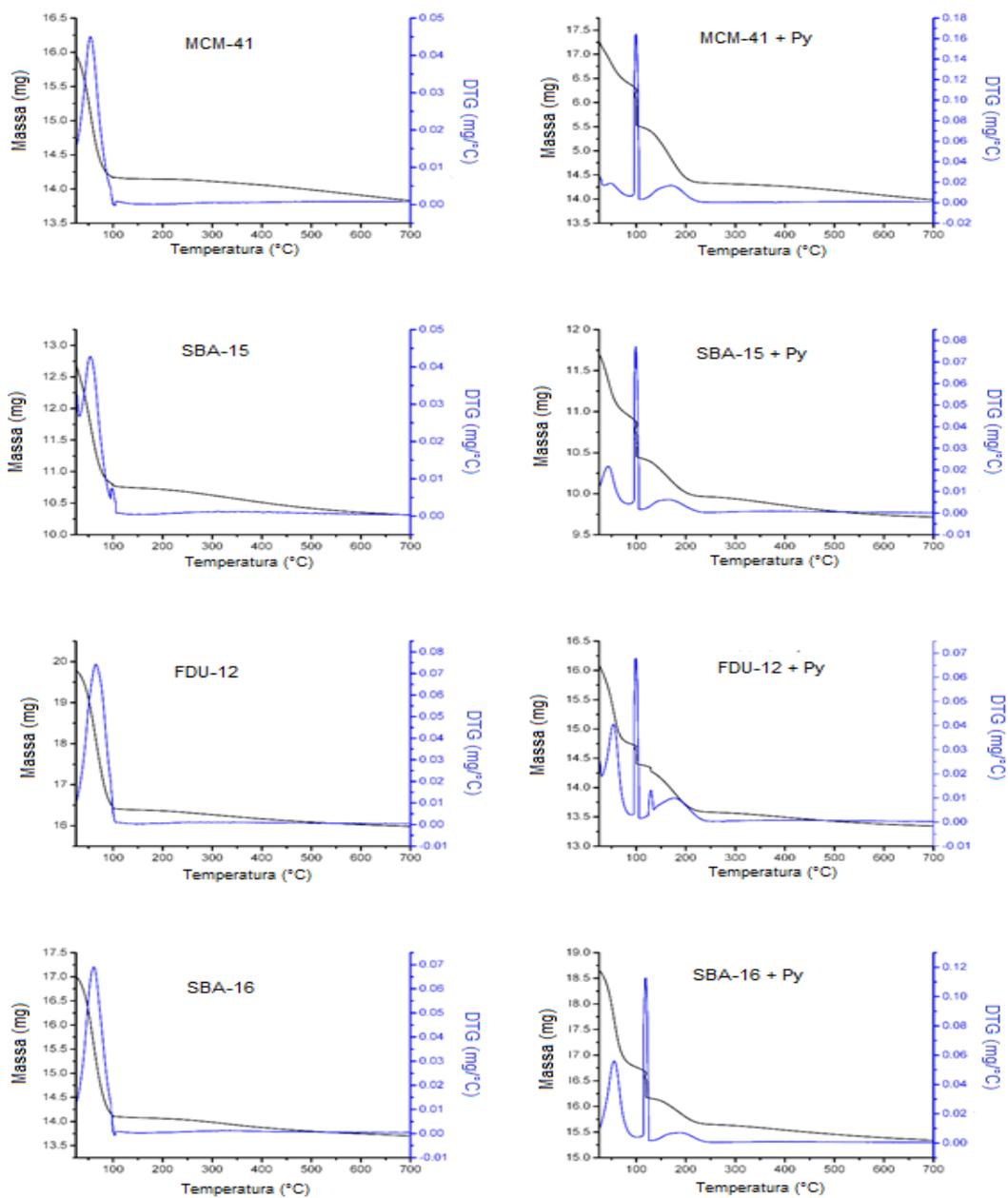


Figura 16. Curvas obtidas por TG/DTG dos materiais OMS: MCM-41; SBA-15; FDU-12 e SBA-16 antes (esquerda) e depois (direita) da adsorção de piridina (Py-TPD).

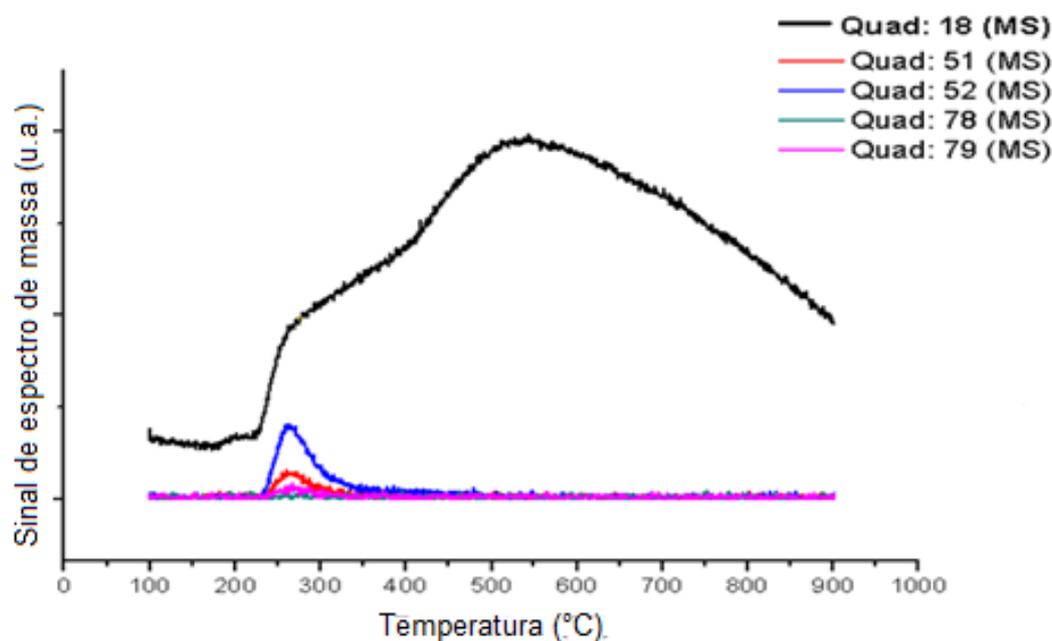


Figura 17. Curva Py-TPD/MS para MCM-41.

Os dados da Tabela 4 representam o número de sítios nas OMS acessíveis à piridina, mas igualmente importante seria saber se eles são homogêneos e têm força semelhante. A entalpia tem sido usada como uma medida importante da força de um sólido ácido, fornecendo uma escala de acidez relativa independente da temperatura [54-56]. A aplicação da microcalorimetria de sólidos em suspensão em uma fase líquida na preparação e desenho de novos catalisadores tem mostrado grande mérito quantitativo em que a natureza e energia das espécies adsorvidas podem ser abordadas [57]. É importante notar que a titulação na fase líquida torna possível discriminar a força do ácido com mais precisão do que na titulação em fase gás-sólido convencional [58-60]. As diferenças entre a acidez intrínseca e a acidez efetiva que os grupos ácidos de superfície de um catalisador presentes em um líquido é uma questão importante na relação entre acidez e atividade [59], que é tratada pela calorimetria.

A análise calorimétrica foi baseada na obtenção de dados das curvas de calor liberado versus quantidade total de piridina adicionada, que foi representada graficamente como entalpia versus piridina total adicionada para uma visualização de comparação mais fácil (Figura 18).

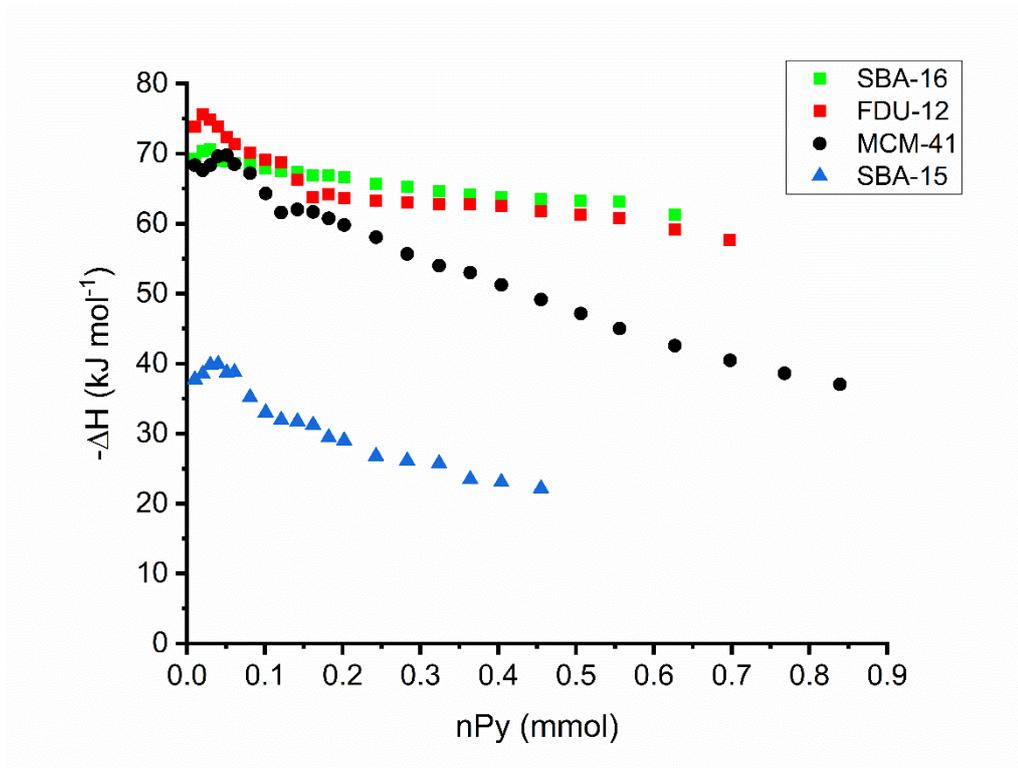


Figura 18. Curvas de titulação calorimétricas de OMS suspensos em ciclohexano com solução de piridina: FDU-12, MCM-41, SBA-16 e SBA-15.

O modelo empregou linearização de porções retas das curvas originais de cada OMS, assumindo um modelo com dois sítios ácidos presentes em um sólido ácido, com base nos parâmetros de melhor ajuste para esses materiais OMS. Em seguida, a força dos sítios ácidos de OMS foi calculada por microcalorimetria de adsorção de piridina. As entalpias são calculadas como uma medida da força do sítio ácido medindo o calor da interação entre uma molécula sonda (base) diluída e os sítios ácidos de um sólido em um solvente não interativo. A força média e o número de sítios nas sílicas mesoporosas são reportadas na Tabela 6. Deve-se notar que a quantidade total de piridina (n_{Py}) obtida por Py-TPD é semelhante à obtida por microcalorimetria (isto é, $n_1 + n_2$, Tabela 6, coluna 6). Isso confirma que ambos os experimentos avaliaram aproximadamente os mesmos sítios em cada material OMS.

Com base na força dos sítios mais ácidos, a ordem da acidez das OMS foi obtida: $FDU-12 > MCM-41 \geq SBA-16 > SBA-15$, com $-\Delta H_1 = 74,5; 66,8; 66,1$ e $36,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. A ordem de acidez é aproximadamente a mesma que a ordem de acessibilidade da piridina aos grupos silanol (α_{Py}) para ambas as medições Py-TPD e calorimetria, bem como a quantidade relativa de grupos silanóis ($Si-OH$ ou $Q^3 + Q^2$)

dentro dos poros e na superfície dos materiais OMS (Tabela 3). Embora todos os poros sejam grandes o suficiente para permitir a entrada da piridina (diâmetro cinético = 0,54 nm), a presença de diferentes quantidades e a localização dos sítios mais ácidos para sua ligação de hidrogênio com a piridina não é a mesma. Estas provavelmente estão relacionadas às condições de síntese, ao ambiente geométrico da OMS que leva à sua distribuição, à acessibilidade (difusão) no interior dos poros e à presença de quantidade relativa de microporos na OMS. Além disso, as moléculas de piridina podem ser ligadas, até certo ponto, à área de superfície externa da OMS, que possui outros ambientes químicos com acidez muito mais fraca. Os sítios mais ácidos são aqueles com a superfície de maior energia potencial (isto é, energia livre mais negativa) dentro dos poros [19,20,22]. A Figura 19 mostra os arranjos de grupos silanóis em materiais de silicato. Esses silanóis em ponte dão origem às entalpias de ligação mais fortes de silanóis ligados por hidrogênio (Figura 19-d) que são ácidos mais fortes do que os vicinais (Figura 19-c). Diferentes estruturas de poros, cristalinidades e distribuições de ambientes químicos demonstram que há uma distinção entre a acessibilidade e a força dos sítios. No entanto, a força dos grupos de superfície em materiais OMS pode ser ajustada por morfologias diferentes ou a adição de heteroátomos (por exemplo, Al, Ni, V) [10,19, 21,58,61,62]. Assim, é essencial entender a acidez da OMS pura para uma modificação adequada.

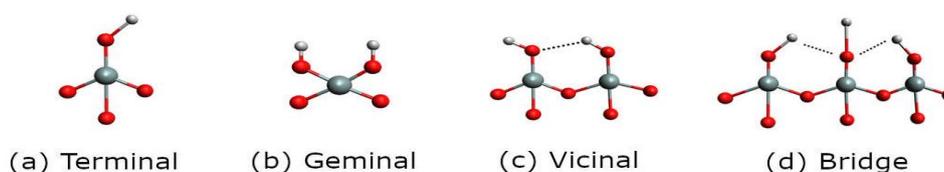


Figura 19. Diferentes arranjos de grupos Si-OH em materiais de silicato.

No caso de sílicas mesoporosas, Enumula e colaboradores [23] relataram por meio do perfil de NH₃-TPD, que a SBA-16 não apresenta qualquer dessorção apreciável de amônia. Gallo e colaboradores [21] ao investigar a SBA-15, utilizando espectroscopia de infravermelho com moléculas provas de amônia e piridina também não observaram acidez. Os resultados apresentados por estes pesquisadores não são totalmente comparáveis ao descrito neste trabalho, pois as condições experimentais são diferentes. Notavelmente, a superfície da sílica nunca será totalmente desprovida de silanóis, o que, conseqüentemente, sempre contribuem para a acidez da sua superfície.

Tabela 6. O número total de sítios ácidos (n_{Py}) obtido por Py-TPD, entalpia média^a ($-\Delta H_1$ e $-\Delta H_2$), número de sítios ($n_T = n_1 + n_2$) e densidade de Py adsorvido (α_{Py}) obtido por microcalorimetria de adsorção de piridina, considerando um modelo de reação com dois sítios ácidos.

OMS	$-\Delta H_1$ (kJ/mol)	n_1 (mmol/g)	$-\Delta H_2$ (kJ/mol)	n_2 (mmol/g)	n_T (mmol/g)	α_{Py} (Py nm ⁻²)
FDU-12	74,5	0,05	56,2	0,62	0,67	0,60
SBA-16	66,1	0,05	58,6	0,55	0,60	0,51
MCM-41	66,8	0,10	45,8	0,91	1,01	0,55
SBA-15	36,8	0,08	24,3	0,38	0,46	0,40

^aOs desvios padrões para $-\Delta H_i$ foram ± 1 kJ mol⁻¹, e aqueles para n_1 e n_2 foram $\pm 0,01$ e $0,03$ mmol g⁻¹, respectivamente, com base em experimentos em triplicata. Para $-\Delta H_1$, o valor calculado foi obtido considerando as adições iniciais de piridina na titulação usando a aproximação do reagente limitante.

A microcalorimetria de adsorção de piridina tem se mostrado uma ferramenta eficiente para diferenciar a força de sítios em muitos sólidos ácidos [52,55,56,63]. Chronister et al. [56] calcularam os dados termodinâmicos pela análise Cal-Ad de sílica gel, que foi tratada a 28 °C por 12 h sob vácuo. Um modelo de dois sítios foi proposto com as seguintes forças e quantidades: $-\Delta H_1 = 52,7$ e $-\Delta H_2 = 22,2$ kJ mol⁻¹; $n_1 = n_2 = 0,86$ mmol g⁻¹. Sob outra condição de hidratação (200 °C, 12 h sob vácuo), o valor de entalpia para o local mais forte ($-\Delta H_1$) foi 23 kJ mol⁻¹. Esses resultados confirmam a importância do tratamento térmico para preservar a natureza dos grupos silanóis na superfície. Considerando que, para todos os materiais OMS estudados, o número total de sítios ácidos reagindo com a piridina é menor do que o número total de silanóis disponíveis nos sólidos, isso pode indicar que uma vez que as primeiras moléculas de piridina atinjam os sítios mais reativos, as moléculas seguintes podem experimentar impedimento estérico para reagir com os grupos silanóis restantes. Além disso, conforme observado pelo número de sítios mais fortes (n_1), há menos silanóis (em pontes) com ligações polihidroxiladas.

Os valores de entalpia do primeiro e segundo sítios nos permite atribuir a natureza dos sítios que reagiram com a piridina para cada OMS. Esses resultados podem

ser inferidos com base na comparação com a sílica gel. O sítio um está relacionado com a piridina ligada a um hidrogênio conectado a um silanol com duas ligações de H (polihidroxilado), ou seja, duas pontes Si-OH (Figura 19-d). O sítio dois está relacionado a piridina ligada a um hidrogênio conectado a apenas um silanol (monohidroxilado), ou seja, Si-OH vicinal (Figura 19-c), exceto para SBA-15, os quais ambos os sítios estão provavelmente relacionados a silanóis monohidroxilados.

Drago e colaboradores [56,77] relataram dados termodinâmicos por análise Cal-Ad para sílica-gel evacuada a 28 °C com dois sítios: um com sítios polihidroxilados e outro com sítios isolados. Estes resultados indicam que a proximidade dos grupos hidroxila uns com os outros na superfície externa da sílica resulta em maior susceptibilidade à desidroxilação quando comparada aos grupos hidroxila nos poros das sílicas mesoporosas [22].

As maiores entalpias para os locais mais fortes (sítio 1) do que para a sílica gel são explicadas pelos grupos silanol altamente polares formados dentro dos poros da OMS, que expõem o OH principalmente nas paredes mesoporosas devido à rigidez de sua estrutura de acordo com dados de MAS RMN de ^{29}Si . O efeito de confinamento dos grupos silanol da estrutura dentro dos poros aumentará a distância da ligação O-H. Na verdade, este é um dos fatores analisados para avaliar a acessibilidade, uma vez que os ambientes químicos calculados sugerem esse comportamento, o que fortalece a interação da ligação de hidrogênio com a piridina. As pequenas diferenças nessas distâncias provavelmente causaram as diferenças entre os materiais OMS. Para SBA-15, o menor valor de entalpia ($-\Delta H_1 = 36,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicou que ou os Si-OH internos são muito mais uniformes na distribuição ou o acesso aos sítios mais fortes foi impedido. Esta OMS tem uma quantidade significativa de microporosidade, e as reações com os sítios mais ácidos podem ter sido bloqueadas pela entrada inicial da piridina, como explicamos antes. No entanto, com base em muitos relatos na literatura [21,23] que não atribuem acidez a SBA-15 ou mesmo a SBA-16, a hipótese de uma mistura de distribuição de silanóis monohidroxilados ou mesmo isolados pode desempenhar um papel fundamental, bem como a morfologia do material OMS no processo de adsorção [58]. Foi confirmado que a rede de mesoporos 3D altamente interconectada para SBA-15 mostrou restrições reais de difusão e mesmo passagens sem saída nos poros cilíndricos, supostamente uniformes no sistema de poros primário [59]. Portanto, ambos os efeitos são provavelmente responsáveis pela força média final mais baixa dos sítios da SBA-15. Uma diferença importante entre as estruturas de poros de SBA-15 e MCM-41 é que as paredes dos poros

contêm esses microporos e mesoporos estreitos, o que é característico da síntese com copolímeros tribloco [60]. O volume de microporo relativamente alto e a área de superfície da FDU-12, SBA-16 e MCM-41 indicam que uma densidade mais alta de silanóis acessíveis pode estar presente dentro de seus poros. Os sítios mais fortes observados para FDU-12 e SBA-16 sugerem que o acesso é facilitado pelo maior sistema de poros de janelas e gaiolas nesta estrutura cúbica. O mesmo é válido para MCM-41, mas neste caso o sistema de canal 1D não possui muitas restrições de difusão.

A força e distribuição dos sítios ácidos de ligação de hidrogênio discutidos aqui são bastante consistentes com os resultados de outros experimentos espectroscópicos na literatura [20]. MCM-41 e SBA-15 foram estudados por técnicas de RMN multinucleares (^1H , ^{15}N , ^2D e ^{29}Si) em estado sólido usando piridina- ^{15}N . Neste trabalho, a maioria dos grupos silanóis isolados foram confirmados como localizados na superfície interna de seus poros, que foram ligados por hidrogênio à piridina em baixa cobertura. Os espectros de ^{15}N MAS RMN em baixas temperaturas ($-150\text{ }^\circ\text{C}$) mostraram que a piridina pode se mover rapidamente entre os silanóis em temperatura ambiente, e o NOH era menor do que o valor real. Por ^1H MAS RMN, foi demonstrado que a maioria dos grupos silanóis surgiu de superfícies internas (poros), mas não de paredes ou pequenos poros, que não eram acessíveis à piridina. Ele também mostrou que havia pequenas variações nas distâncias H --- N das ligações de hidrogênio do silanol à piridina detectadas por ^{15}N MAS RMN por meio da largura das linhas espectrais, dependendo da peneira molecular. No entanto, não há resolução suficiente nos espectros de MAS RMN para detectar mudanças químicas dos possíveis diferentes sítios nesses poros. Assim, neste trabalho, demonstramos que a microcalorimetria com solução de piridina diluída foi capaz de detectar essas pequenas alterações, apresentando entalpias médias que dependem do ambiente dos silanóis na OMS. Os grupos silanóis não são capazes de protonar a piridina, formando piridínio, resultado que concorda com as medidas FT-IR e cálculos *ab initio* [61,62].

A restrição de espaço das moléculas de piridina pelos poros das sílicas mesoporosas leva a valores mais elevados de ΔH quando comparados a sílica gel. De acordo com Braga e colaboradores [22], a Si-MCM-41 evacuada a 200° C tem locais de ligação de hidrogênio mais forte que a sílica gel. Estes sítios são designados como grupos silanóis vizinhos que tem interação através de ligação de hidrogênio (Figura 19(d)). Estes sítios foram capazes de reter a piridina a temperaturas mais elevadas quando comparado a sílica gel. A estrutura hexagonal Si-MCM-41 conduz a fortes interações entre os grupos silanóis dentro dos poros. Consequentemente, as propriedades ácidas de Si-MCM-41 são

provavelmente causadas por efeitos indutivos entre grupos silanóis adjacentes, que são capazes de formar interações hidroxilas que são mais fortes do que as interações em silicatos amorfos [22].

Ocelli e colaboradores [78] estudaram a acidez de sílica gel e MCM-41 por análise de microcalorimetria com amônia como molécula sonda. Seus resultados confirmaram que o número de sítios de ligação de hidrogênio é maior na MCM-41 do que em sílica gel, sendo a densidade e a resistência do sítio ácido no gel de sílica significativamente menores que as medidas da MCM-41.

Em um artigo recente, Velthoen et al. desenvolveram um método baseado em piridina adsorvida em matrizes de sílica com diferentes forças de sítios ácidos (sílica, alumina, sílica-alumina amorfa e zeólita Y) usando espectroscopia UV-Vis de refletância [69]. O método nos permitiu distinguir diferentes bandas de absorção com base em diferentes modos de adsorção de piridina. As ligações relacionadas às transições eletrônicas da piridina podem ser associadas à força das espécies de superfície na superfície do catalisador. Comparado com o método FT-IR tradicional usando piridina adsorvida, que pode facilmente distinguir os locais de ácido de Brønsted e Lewis, o método UV-Vis poderia distinguir melhor a natureza e força entre os grupos hidroxila de superfície fracamente ácida (sítios de ligação H) ligados à piridina. Também observamos esse efeito em nosso FT-IR experimental, uma vez que todas as quatro OMS estudadas mostraram espectros semelhantes para piridina adsorvida. Assim, em comparação com nossas medidas microcalorimétricas, o método UV-Vis pode ser uma alternativa para caracterização de ácidos sólidos com sítios com forças diferentes.

Modelos de poros cilíndricos usando fragmentos de tridimita fundidos foram propostos para acomodar dados sobre o número de grupos silanóis [20,28]. Com base nesses modelos e em nossos resultados, podemos sugerir uma imagem qualitativa do arranjo dos diferentes grupos Si-OH dentro dos poros cilíndricos e em forma de gaiola (Figura 20). Este modelo propõe a presença de uma superfície de poro interna relativamente rugosa com alguns grupos silanóis altamente hidroxilados que são responsáveis pelos sítios mais fortes nos materiais OMS, conforme detectado por microcalorimetria. Além disso, os silanóis geminais e terminais (isolados) também estão presentes na superfície interna dos poros de OMS (sinais Q^2 e Q^3 dos espectros de MAS RMN de ^{29}Si), o que contribui para diminuir a força e, portanto, as entalpias médias do segundo sítio.

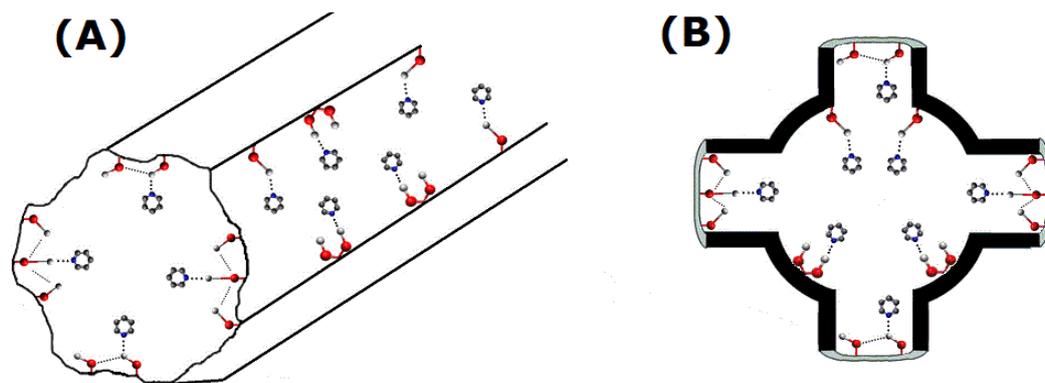


Figura 20. Modelo geral esquemático qualitativo de poros OMS compreendendo os silanóis aceitadores em uma superfície rugosa da parede de poro interna ligada a Py para: (A) poros cilíndricos e (B) em forma de gaiola.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, FDU-12, MCM-41, SBA-16 e SBA-15 foram sintetizados usando pequenas modificações de métodos verificados na literatura e:

- ✓ Os materiais produzidos e caracterizados têm poros bem definidos de ordenação estrutural de longo alcance;
- ✓ As propriedades doador-aceitador foram avaliadas pelo cálculo das densidades de Si-OH e Py da superfície. A natureza do Si-OH nestes materiais foi confirmada como sítios de ligação de hidrogênio usando FT-IR de adsorção de piridina como molécula sonda;
- ✓ Uma reação modelo de desidratação de etanol a 350 °C mostrou atividade desprezível para esses OMS, confirmando que sítios de Brønsted ou Lewis estavam ausentes nessas condições;
- ✓ O número de moles de piridina adsorvida (n_{Py}) foi menor do que o número de grupos hidroxila (n_{OH} , número máximo de sítios reativos) para todos os OMS, o que pode indicar impedimento estérico entre moléculas de piridina adjacentes que impedem alguns sítios de Si-OH de serem acessíveis;
- ✓ Foi determinado por microcalorimetria de adsorção de piridina em solução diluída de ciclohexano do sólido suspenso em ciclohexano que as amostras OMS sintetizadas têm dois tipos diferentes de sítios ativos e são mais fortes do que aquelas de sílica gel pura;
- ✓ Os grupos silanóis polares formados dentro dos poros do OMS expõem o OH principalmente nas paredes mesoporosas devido à rigidez de sua estrutura acoplada ao efeito de confinamento. Isso aumenta a distância da ligação O-H, o que fortalece a interação da ligação de hidrogênio com a piridina. As pequenas diferenças nessas distâncias provavelmente causaram as diferenças de força entre os sítios nos materiais OMS;
- ✓ A piridina reage primeiro com os grupos silanóis mais ácidos (em ponte), que estão relacionados a três grupos adjacentes que podem se ligar ao hidrogênio e estão localizados dentro dos mesoporos. O segundo sítio, muito mais numeroso, corresponde aos silanóis com uma única ligação de hidrogênio (vicinal). Os dados de entalpia obtidos mostraram que a força de ambos os sítios está na seguinte ordem: FDU-12 > MCM-41 ≥ SBA-16 > SBA-15. Esta ordem é semelhante à distribuição dos grupos piridina (αPy) e SiOH ($Q^3 + Q^2$);

- ✓ Com base em modelos propostos na literatura e em nossos próprios resultados, sugerimos ilustrações qualitativas do arranjo dos diferentes grupos Si-OH dentro dos poros. Os poros apresentam uma superfície interna parcialmente rugosa com alguns grupos silanóis altamente hidroxilados que são responsáveis pelos sítios mais fortes nos materiais OMS. Além disso, um número maior de silanóis vicinais compõe a maioria dos segundos sítios mais fortes. Complementando a estrutura da superfície, os silanóis geminais e terminais estão presentes nos poros internos e nas superfícies externas do OMS.

7. REFERÊNCIAS

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*. 359, 710–712 (1992).
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834–10843 (1992).
- [3] A.J. Schwanke, A.P.B. Santos, L. Bieseki, P.R.P. Campos, S.B.C. Pergher, *Materiais mesoporosos: um caminho acessível*, 1st edn. (Editora da UFRN - Edufrn, Natal, 2016) pp. 10-50.
- [4] Q. Wang, D.F. Shantz, *J. Solid State Chem.* 181, 1659–1669 (2008).
- [5] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* 125, 170–223 (2009).
- [6] Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.* 26, 3176–3205 (2014).
- [7] T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, *Microporous Mesoporous Mater.* 151, 113–125 (2012).
- [8] J. Weglarski, J. Datka, H. He, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 5161–5164 (1996).
- [9] H. Landmesser, H. Kosslick, U. Kürschner, A. Rolf Fricke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 971–977 (1998).
- [10] A. Corma, *Chem. Rev.* 97, 2373–2420 (1997)..
- [11] L. Washmon-Kriel, V.L. Jimenez, K.J. Balkus, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 10, 453–469 (2000).
- [12] N. Carlsson, H. Gustafsson, C. Thörn, L. Olsson, K. Holmberg, B. Åkerman, *Adv. Colloid Interface Sci.* 205, 339–360 (2014).
- [13] A. Vinu, V. Murugesan, O. Tangermann, M. Hartmann, *Chem. Mater.* 16, 3056–3065 (2004).
- [14] S.M.L. Santos, J.A. Cecilia, E. Vilarrasa-García, C. García-Sancho, I.J. Silva Junior, E. Rodríguez-Castellón, D.C.S. Azevedo, *Microporous Mesoporous Mater.*

- 260, 146–154 (2018).
- [15] Z. Zhou, M. Hartmann, *Chem. Soc. Rev.* 42, 3894–3912 (2013).
- [16] A. Maleki, H. Kettiger, A. Schoubben, J.M. Rosenholm, V. Ambrogi, M. Hamidi, *J. Control. Release.* 262, 329–347 (2017).
- [17] N. Vilaça, A.F. Machado, F. Morais-Santos, R. Amorim, A. Patrícia Neto, E. Logodin, M.F.R. Pereira, M. Sardo, J. Rocha, P. Parpot, A.M. Fonseca, F. Baltazar, I.C. Neves, *RSC Adv.* 7, 13104–13111 (2017).
- [18] F. Farjadian, S. Azadi, S. Mohammadi-Samani, H. Ashrafi, A. Azadi, *Heliyon.* 4, e00930 (2018).
- [19] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B.* 101, 6525–6531 (1997).
- [20] I.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, G.H. Findenegg, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem. B.* 107, 11924–11939 (2003).
- [21] J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, *Langmuir.* 26, 5791–5800 (2010).
- [22] P.R.S. Braga, A.A. Costa, J.L. de Macedo, G.F. Ghesti, M.P. de Souza, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Microporous Mesoporous Mater.* 139, 74–80 (2011).
- [23] S.S. Enumula, V.R.B. Gurram, R.R. Chada, D.R. Burri, S.R.R. Kamaraju, *J. Mol. Catal. A Chem.* 426, 30–38 (2017).
- [24] J. Fan, C. Yu, F. Gao, J. Lei, B. Tian, L. Wang, Q. Luo, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao, *Angew. Chemie Int. Ed.* 42, 3146–3150 (2003).
- [25] M. Kruk, C.M. Hui, *Microporous Mesoporous Mater.* 114, 64–73 (2008).
- [26] D. Zhao, *Science.* 279, 548–552 (1998).
- [27] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024–6036 (1998).
- [28] S.A. Kozlova, S.D. Kirik, *Microporous Mesoporous Mater.* 133, 124–133 (2010).
- [29] V. V. Potapov, L.T. Zhuravlev, *Glas. Phys. Chem.* 31, 661–670 (2005).

- [30] P.R.S. Braga, A.A. Costa, E.F. de Freitas, R.O. Rocha, J.L. de Macedo, A.S. Araujo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *J. Mol. Catal. A Chem.* 358, 99–105 (2012).
- [31] NIST Webbook. <https://webbook.nist.gov>, 2020, (accessed 31 March 2020).
- [32] R.M. Grudzien, B.E. Grabicka, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* 16, 819–823 (2006).
- [33] L.C.C. da Silva, *Síntese, caracterização e potenciais aplicações de materiais nanoporosos altamente ordenados*, Universidade de São Paulo, 2007.
- [34] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87, 1051-1069 (2015).
- [35] M. Ide, M. El-Roz, E. De Canck, A. Vicente, T. Planckaert, T. Bogaerts, I. Van Driessche, F. Lynen, V. Van Speybroeck, F. Thybault-Starzyk, P. Van Der Voort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 642-650 (2013).
- [36] K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith (Eds.), *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, 1st ed. (Pergamon Materials Series, Oxford, 2002) pp. 201-260.
- [37] C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* 16, 2918–2925 (2004).
- [38] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 2, 17–26 (1993).
- [39] L.T. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 173, 1–38 (2000).
- [40] M. Barczak, *New J. Chem.* 42, 4182–4191 (2018).
- [41] P. Ngene, S.F.H. Lambregts, D. Blanchard, T. Vegge, M. Sharma, H. Hagemann, P.E. de Jongh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 22456–22466 (2019).
- [42] I. Gillis-D’Hamers, I. Cornelissens, K.C. Vrancken, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, F. Daelemans, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 723-727 (1992).
- [43] V.L. Zholobenko, D. Plant, A.J. Evans, S.M. Holmes, *Microporous Mesoporous Mater.* 44–45, 793–799 (2001).
- [44] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.* 148, 569–574 (1994).
- [45] C. Jia, P. Beaunier, P. Massiani, *Microporous Mesoporous Mater.* 24, 69–82 (1998).

- [46] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 87, 5516–5521 (1983).
- [47] D.K. Murray, *J. Colloid Interface Sci.* 352, 163–170 (2010).
- [48] R. Atluri, Z. Bacsik, N. Hedin, A.E. Garcia-Bennett, *Microporous Mesoporous Mater.* 133, 27–35 (2010).
- [49] V.I. Lygin, *Russ. J. Gen. Chem.* 71, 1368–1372 (2001).
- [50] R.S. Drago, S.C. Dias, M. Torrealba, L. de Lima, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 4444–4452 (1997).
- [51] M.C.H. Clemente, G.A. V. Martins, E.F. de Freitas, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Fuel*. 239, 491–501 (2019).
- [52] F.C.G. de Mattos, E.N.C.B. de Carvalho, E.F. de Freitas, M.F. Paiva, G.F. Ghesti, J.L. de Macedo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, *J. Braz. Chem. Soc.* 28, 336–347 (2017).
- [53] A.I. Biaglow, D.J. Parrillo, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, *J. Catal.* 148, 213–223 (1994).
- [54] R.S. Drago, J.A. Dias, T.O. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7702–7710 (1997).
- [55] F.J. Feher, D.A. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1931–1936 (1990).
- [56] C.W. Chronister, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 4793–4798 (1993).
- [57] F.A.C. Garcia, V.S. Braga, J.C.M. Silva, J.A. Dias, S.C.L. Dias, J.L.B. Davo, *Catal. Letters*. 119 101–107 (2007).
- [58] S. Kingchok, S. Pornsuwan, *J. Porous Mater* (2020),
- [59] Stefan-Johannes Reich, Artur Svidrytski, Alexandra Hölzel, Justyna Florek, Freddy Kleitz, Wu Wang, Christian Kübel, Dzmitry Hlushkou, Ulrich Tallarek, *J. Phys. Chem. C* 122, 12350–12361 (2018).
- [60] L. Giraldo, M. Bastidas-Barranco, J. C. Moreno-Piraján, *Colloids Surf., A*, 496, 100–113 (2016).
- [61] A. Jentys, K. Kleestorfer, H. Vinek, *Microporous Mesoporous Mater.* 27, 321–328 (1999).
- [62] K. Marshall, G.L. Ridgewell, C.H. Rochester, J.J. Simpson, *Chem. Ind.* 775

(1974).

- [63] C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.*, *42*, 3956 (2013).
- [64] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.* *77*, 1 (2005).
- [65] S. Meoto, N. Kent, M. M. Nigra, M. M., M. Coppens, *Microporous Mesoporous Mater.* *249*, 61 (2017).
- [66] U. Ciesla, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.* *27*, 131(1999).
- [67] P. Gupta, S. Paul, *Catal. Today.* *236*, 153 (2014).
- [68] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, H. G. Fredrickson. B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science.* *279*, 548 (1998).
- [69] J. P. V. Damasceno, Dissertação de Mestrado, Universidade de Campinas, Brasil (2016).
- [70] X. Wang, P. Du, K. Chi, A. Duan, C. Xu, Z. Zhao, Z. Chen, H. Zhang, *Catal. Today.* *291*, 146 (2017).
- [71] J. Fan, C. Yu, J. Lei, B. Tu, Q. Zhang, T. Li, W. Zhou, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* *127*, 10794 (2005).
- [72] J. C. Moreno-Pirajan, L. Giraldo, *Microporous Mesoporous Mater.* *156*, 45 (2012).
- [73] C. Perego, S. Amarilli, A. Carati, C. Flego, G. Pazzuconi, C. Rizzo, G. Bellussi, *Microporous Mesoporous Mater.* *27*, 345 (1999).
- [74] Z. S. Seddegi, U. Budrthumal, A. A. Al-Arfaj, A. M. Al-Amer, S. A. I. Barri, *Appl. Catal. A Gen.* *225*, 167 (2002).
- [75] A. A. El-Rayyes, A. A. Al-Arfaj, U. K. A. Klein, S. A. I. Barri, *Catal. Lett.* *97*, 83 (2004).
- [76] E. P. Parry, *J. Catal.* *2*, 371 (1963).
- [77] R. S. Drago, C. E. Webster, J. M. McGilvray, *J. Am. Chem. Soc.* *120*, 538 (1998).
- [78] M. L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, *Appl. Catal. A Gen.* *183*, 231 (1999).
- [79] E. L. Moreno, K. Rajagopal, *Quim. Nova*, *32*, 538-542 (2009).

- [80] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA (2013).
- [81] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 12, 2496 (2000).
- [82] Y. Wang, F. Caruso, *Chem. Commun.* 1528 (2004).
- [83] A. Yu, Y. Wang, E. Barlow, F. Caruso, *Adv. Mater.* 17, 1737 (2005).
- [84] J. M. Kislner, A. Dahler, G. W. Stevens, A. J. O'Connor, *Microporous Mesoporous Mater.* 769, 44 – 45 (2001).



Accessibility and strength of H-acceptor hydroxyls of ordered mesoporous silicas probed by pyridine donor

Mayara R. Alves¹ · Mateus F. Paiva¹ · Pablo T. A. Campos¹ · Elon F. de Freitas¹ · Maria Clara H. Clemente¹ · Gesley Alex V. Martins¹ · Alceu T. Silveira Jr.² · Luis C. Cides da Silva³ · Marcia C. A. Fantini³ · Sílvia C. L. Dias¹ · José A. Dias¹

Accepted: 7 October 2020
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

Ordered mesoporous silica (OMS) is an important and useful material for a variety of applications, including catalysis, adsorption, sensing and controlled drug delivery. The surface chemistry and the silanol groups on OMS pores are key properties for the potential modification and application of this material. This research aimed to synthesize (using standard protocols) and differentiate the accessibility and strength of the H-acceptor Si–OH from FDU-12, SBA-16, MCM-41 and SBA-15 by pyridine (Py) donor, where the first two have cubic pore structures and the last two have hexagonal pore structures. Donor–acceptor properties were assessed by calculation of the surface Si–OH densities by thermogravimetry (TG), H₂O-TPD/MS, and ²⁹Si MAS and CP/MAS NMR. The nature of the Si–OH groups on these materials was determined to be hydrogen-bonding sites using FT-IR spectroscopy of Py adsorption. The reactivity of these silanol groups was probed by Py-TG and slurry microcalorimetry of Py adsorption in cyclohexane. Differences in accessibility and reactivity were discussed considering the total potential sites on the surface (n_{OH}) versus the actual sites that can react with the Py molecule (n_{Py}). By using microcalorimetry, it was possible to quantitatively distinguish the strength of the sites: The acidity order was approximately the same as the relative amount of silanol groups (Si–OH) and Py on the surface of the OMS materials (α_{Py}): FDU-12 > MCM-41 \geq SBA-16 > SBA-15.

Keywords Ordered mesoporous silica (OMS) · Microcalorimetry of pyridine adsorption · Water-TPD/MS · Thermogravimetry · Accessibility to Si–OH · Strength of silanol groups

1 Introduction

A breakthrough was achieved in the 1990s with the syntheses of nanostructured materials with large mesopores (2 nm < diameter < 50 nm), which are known as ordered mesoporous silica (OMS) and named the M41S family: MCM-41, MCM-48 and MCM-50 [1, 2]. This discovery revealed a variety of possible applications in catalysis, adsorption, sensing, and controlled drug transportation, among others, which immediately triggered many research

groups to study these new mesoporous materials. The number of published synthetic processes was so large that it was mandatory to certify reliable and reproducible methods to obtain these new OMS materials [3–5] and benefit nonexperts in this field. The expected applications of these materials rely primarily on the properties of the siloxane and the variety and distribution of silanol groups on the OMS surface. This is expected to affect the development of different modifications, such as the introduction of a metal (e.g., Al, Ni, V) to enhance the acidity in different reactions in which pure OMS is inactive [6–10].

Another important application involves modification of the OMS adsorption capacity. The expected loading efficiency will depend on the size of the adsorbate, as well as the pore size of the OMS adsorbent [11]. Applications involving enzyme adsorption are reported to be strongly affected by the electrostatic interactions between the enzyme and OMS, with a crucial dependence on the isoelectric point of the enzyme

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10934-020-00994-x>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ José A. Dias
jdias@unb.br; josediasunb@gmail.com
<http://www.labcat.unb.br>

Extended author information available on the last page of the article

[12]. The electrostatic forces on the OMS surface rest on the combination of their siloxane and silanol groups. Thus, quantitative information on the location and strength of the silanol groups on OMS is very significant for adsorption studies [11, 12]. Additionally, many OMS structures have been studied in recent years for their potential as drug transportation and delivery systems, which rely on the adsorption capacity of these materials. Thus, many revisions and papers have been published confirming these correlations [12–18].

Although considerable progress has been made in the synthesis and characterization of these porous materials, much less emphasis has been placed on the accessibility and mainly silanol acceptor capacity of mesoporous silica. The literature has many data on MCM-41 and SBA-15 accessibility, for example [19, 20], but little or no data are available for others (e.g., FDU-12 and SBA-16). The accessibility and donor–acceptor capacity of such OMS silanols are key properties for their modifications and further applications. Several techniques, such as Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, temperature-programmed desorption (TPD), solid-state nuclear magnetic resonance (MAS NMR), and calorimetric-adsorption (Cal-Ad) method by means of probe molecules (e.g., NH_3 , Py, CO), have been used to reveal the acidity properties of different materials [21–23]. These properties are accessibility, nature, strength, quantity, and distribution of active sites, which in most cases are measured as a function of the donor–acceptor interaction [22]. Because the donor–acceptor strength of surface groups may change substantially with structure and morphology, there is always a demand for knowledge about those parameters [10, 14].

Thus, the aim of this research was to synthesize using standard protocols of the literature and investigate the H-acceptor capacity of four OMS types (FDU-12, SBA-16, MCM-41 and SBA-15) by means of a donor molecule. These four OMSs were chosen to analyze the influence of the pore structure properties (cubic and hexagonal structures and specific surface areas) on acidity. This characterization involved the investigation of structural and acidity properties, which were studied by FT-IR, small-angle X-ray scattering (SAXS), ^{29}Si MAS and CP/MAS NMR spectroscopy, low-temperature adsorption/desorption of N_2 (-196°C), thermogravimetry (TG), TPD of water or pyridine followed by continuous mass spectrometry (TPD/MS), and microcalorimetry in liquid-phase pyridine adsorption. The accessibility and reactivity are discussed.

2 Experimental

2.1 Syntheses of ordered mesoporous silicas

Syntheses of all the OMS materials (FDU-12, SBA-16, MCM-41 and SBA-15) followed standard procedures from

the literature with a few modifications [5, 22, 24–27]. All reagents were analytical grade and used without any further purification and included aqueous ammonia (NH_4OH , 28–30%, Vetec), hydrochloric acid (HCl, 37%, Vetec), tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%, Sigma–Aldrich), cetyltrimethylammonium chloride (CTAC, Sigma–Aldrich), 1,3,5-trimethylbenzene (TMB, Aldrich), Pluronic P123 (Aldrich), Pluronic 127 (Aldrich), anhydrous pyridine (99.8%, Aldrich), KCl (99.9%, Vetec), deionized water (Merck Millipore, Milli-Q, model direct 8), and N_2 or synthetic air ($\text{O}_2 + \text{N}_2$, with $20 \pm 0.5\%$ O_2), where both special gases 5.0 were obtained from White Martins/Praxair Inc. The detailed procedures are described in the Electronic Supplementary Material.

2.2 Structural characterization of OMS

The OMS materials were structurally characterized by FT-IR, SAXS, TEM, ^{29}Si MAS and CP/MAS NMR spectroscopy, and adsorption and desorption of N_2 gas at low temperature (-196°C) for textural analysis. A detailed description of these characterizations is provided in the Electronic Supplementary Material.

2.3 Measurements of accessibility and donor–acceptor properties

The OMS materials were studied using the following techniques: desorption of water or pyridine by thermogravimetry (TG), temperature programmed desorption of water or pyridine followed by mass spectrometry (TPD/MS), and microcalorimetry in liquid-phase with pyridine adsorption.

The H_2O -TPD and Py-TPD experiments were performed on a TA Instruments thermal analyzer (model SDT 2960) using Pt crucibles and the following program under N_2 flow (110 mL min^{-1}): heating ramp at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ up to 100°C , isothermal treatment at 100°C for 30 min, and heating ramp at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ from 100 up to 950°C . Pyridine was preadsorbed onto the OMS materials according to the procedure described in the Electronic Supplementary Material. Once the samples with adsorbed pyridine were prepared, they were stored in a glove bag with N_2 and analyzed immediately by TG/DTG. The number of OH groups (n_{OH}) was quantitatively calculated in the samples, without pyridine, by water desorption, according to the calculations described in the literature [28, 29]. The number of pyridine molecules bonded to the silanol groups (n_{Py}) was quantitatively determined by analysis of the mass loss of the materials before and after pyridine adsorption, taking into consideration the hydration of each sample. The method developed in our laboratory [30] is detailed in the Supplementary Material.

The H_2O -TPD/MS and Py-TPD/MS experiments were performed by means of a temperature-programmed

desorption reactor coupled with a mass spectrometer (TPD/MS). The reaction system obtained from Altamira Instruments (AMI-90R) has and consisted of a TCD detector coupled to a Dycor Ametek mass spectrometer (range 0–100 m/e) with continuous and simultaneous detection in up to eight channels. The OMS material (100 mg) was placed in a "U"-shaped quartz reactor tube that was inserted into the furnace of the equipment. The TPD experiment was performed using the following program: (i) the OMS was dried at 100 °C (25 to 100 °C, heating ramp of 10 °C min⁻¹) for a total of 60 min under N₂ flow at 20 cm³ min⁻¹; (ii) a heating ramp of 10 °C min⁻¹ was applied under N₂ flow of 10 cm³ min⁻¹ up to 950 °C. The reaction products were monitored via their respective mass fragments (m/e): 18 and 17 (base peak and additional peak of water); 79, 78, 52 and 51 (base peak and additional peaks of pyridine; according to NIST Webbook [31]). In all cases, the peak at m/e = 28 (N₂) was used as a reference for the background.

Liquid-phase microcalorimetry of pyridine in cyclohexane slurries was used to measure the evolved heat and to calculate the enthalpies of OMS (FDU-12, SBA-16, MCM-41, and SBA-15). All prepared OMS materials were activated at 200 °C for 4 h before the experiments. A diluted pyridine solution (0.100 mol L⁻¹) in cyclohexane was added by titration to the solid slurry in anhydrous cyclohexane using a calibrated gas-tight syringe (Hamilton, 5 mL), and the heat evolved was determined in an isoperibol calorimeter (model ISC 4300, Calorimetry Sciences Corporation). The thermal bath of the calorimeter was regulated at 28.0000 °C before starting the experiment. Samples (0.5 g) of OMS were weighed and transferred to an isothermal calorimetric cell, followed by the addition of 25 mL of anhydrous cyclohexane. These operations were carried out in a dry nitrogen glove box. The pyridine solution was added incrementally (e.g., 0.05 mL per injection) to the slurry at intervals of 4 min, which was sufficient to the system equilibrate. The heat of diluted pyridine added to cyclohexane was measured separately and considered negligible for the heating system. The equivalent energy of the system was measured by a calibration curve before and after each titration.

3 Results and discussion

3.1 Basic structural and textural characterizations of OMS

The successful syntheses of OMS materials could be proven by different standard methods that are used in the literature, such as FT-IR, SAXS, textural analysis by N₂ adsorption, TEM, and ²⁹Si MAS and CP/MAS NMR. A detailed description and discussion of these characterization techniques is provided in the Supplementary Material. However, SAXS

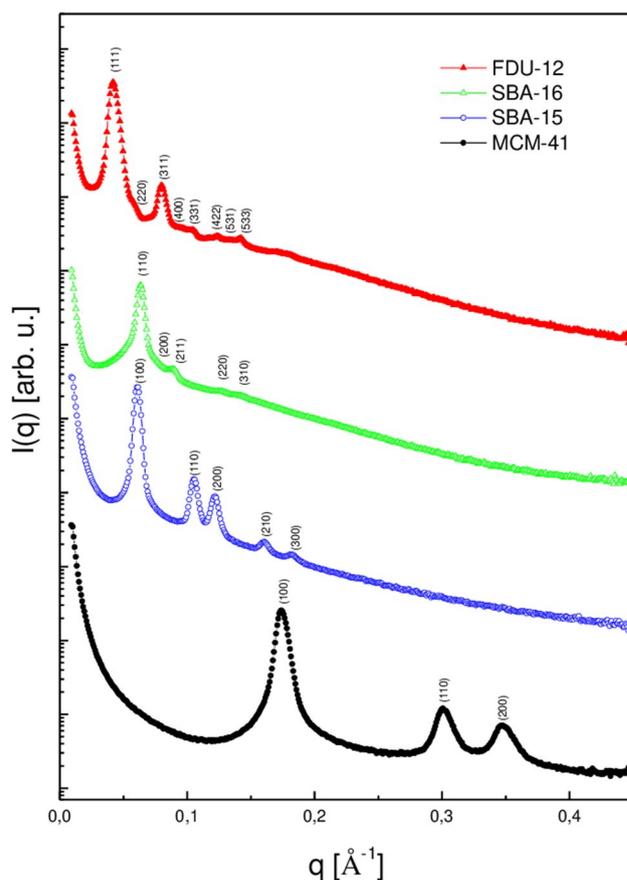


Fig. 1 SAXS patterns of the OMS materials FDU-12, SBA-16, SBA-15, and MCM-41, with displaced intensities on a logarithmic scale

is presented with more detailed explanation to demonstrate the correct synthetic procedure and a brief description of the other results is also included for the sake of clarity.

The FT-IR spectra of calcined OMS materials showed the characteristic absorptions of the silica framework vibrations (Fig. S1), in agreement with the literature [8, 22, 28]. The bands at approximately 1640 cm⁻¹ and 3450 cm⁻¹ were attributed to the presence of adsorbed water molecules on the silanol surface. Generally, these bands are not specific to different silicas and are independent of their structure.

The SAXS patterns of the mesoporous silicas are shown in Fig. 1. All samples display typical diffraction peaks, confirming the ordered structural arrangement of pores. The SAXS diffraction pattern of the FDU-12 sample exhibits eight characteristic peaks that can be attributed to the indexed reflections (111), (220), (311), (400), (331), (442), (531) and (533) of a cubic structure with *Fm3m* symmetry, indicating successful synthesis [25]. In the curve for MCM-41, three peaks, corresponding to the indexed reflections (100), (110) and (200), are observed. The (100) plane shows high intensity, and its position was observed to shift to lower 2θ after the removal of the

template and subsequent condensation of silanol groups [5, 22]. The last two reflections confirm that the synthesized material was composed of a highly ordered bidimensional hexagonal arrangement of pores in space group $P6mm$. Regarding the SBA-15 material, five Bragg reflections were observed, indexed as the (100), (110), (200), (210) and (300) diffraction facets. The occurrence of these reflections corresponds to the mesoporous silica whose diffraction signals are attributed to the periodic arrangement of the parallel channels, suggesting the formation of a mesostructured solid with bidimensional hexagonal $P6mm$ symmetry [26]. The structure of SBA-16 is characterized by a three-dimensional network of cage-like pores arranged in a cubic structure with body-centered symmetry connected through small mesopores. The results of the SAXS analysis indicate that the obtained SBA-16 had well-resolved diffraction patterns, suggesting an ordered mesostructure representative of the cubic space group Imm [26, 27, 32], where the (110), (211), (220) and (310) reflections are present. The unit cell parameters (a_0), which are the distances between the centers of two adjacent pores, are correlated with the values of q (100) and d (100) that were calculated according to the literature [33].

The textural properties of the OMS materials were examined by low-temperature nitrogen sorption isotherms and pore size distribution (Fig. S2-A and B) using the Brunauer–Emmett–Teller (BET), t-plot, and NLDFT (non-local density functional theory) models.

All isotherms were predominately type IV(a), consistent with mesoporous materials with different hysteresis behaviors, but a contribution of microporosity (type I) is also evident, with a high N_2 adsorption at low relative pressures ($p/p^0 < 0.1$). In the region of relative pressure values $0.2 < p/p^0 < 0.95$, adsorption of the second and third layers of N_2 occurred, which was accompanied by the characteristic capillary condensation in the mesopores at $p/p^0 \approx 0.65$, 0.42, and 0.43 for SBA-15, FDU-12 and SBA-16, respectively. For MCM-41, the important adsorption at low p/p^0 is considered mainly due to monolayer coverage of the pore walls [1]. These observations agree with IUPAC classification [34].

About hysteresis behaviors, practically no hysteresis was observed for MCM-41, because of small width pores (~4 nm), which is typical of materials with ordered uniform pores [1, 2, 34]. In the case of SBA-15 with hexagonal pore structure, the isotherms present a similar profile, but now it shows hysteresis type H1 loop, which is associated with porous materials composed of ordered uniform pores, but larger than those of MCM-41. SBA-15 showed type H1 loop characteristic of narrow range of mesopores. FDU-12 and SBA-16 samples exhibit type H2(a). This type of hysteresis is associated with different mechanisms of condensation and evaporation in pores with a narrow neck and broad body (cage-like pores, pore entrances narrower than cages). All

those behaviors are compatible with standard samples in the literature [5].

The main properties of the investigated samples are summarized in Table 1. The total pore volume (V_{tot}) for isotherms of type IV(a) can be obtained at a relative pressure close to unity (e.g., $p/p^0 = 0.98$) by assuming the pores filled with nitrogen in the liquid state (i.e., application of Gurvich rule). The pore volume calculated by NLDFT ($V_{p(DFT)}$) is fair close to V_{tot} confirming that the model employed is well fitted. In addition, it can be observed that the calculated microporous area has contributed to the total area of OMS materials, as well as the volume of micropores in V_{tot} . Thus, an overview of the contribution of the micropore parameters clearly shows a significant role in the distribution of silanols on the accessible surface. It is known that micropores originate high silanol group concentration (hydroxyl nests), which may be accessible by different probe molecules [35].

Transmission electron microscopy (TEM) is an essential technique for investigating the structures of materials. It can produce images that are the projections of three-dimensional structure and contain crystallographic information. Fig. S3 shows the images of the synthesized OMS materials (i.e., FDU-12, SBA-16, MCM-41 and SBA-15). TEM images show the mesoporous structures, in addition to fringes that are a consequence of different interactions between the electron beam and the ordered pores, which can be hexagonal, square, etc. generating the image pattern with high or low absorption. The detailed analysis of the images confirmed the proper syntheses of hexagonal pores in MCM-41 and

Table 1 Unit cell parameters obtained by SAXS and textural properties from N_2 adsorption/desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$

OMS/parameter	FDU-12	SBA-16	MCM-41	SBA-15
a_0 (nm) ^a	25.9 ± 2.7	14.01 ± 0.02	4.18 ± 0.01	11.92 ± 0.07
S_{BET} (m ² /g) ^b	672	705	1109	684
S_{Mic} (m ² /g) ^c	184	300	205	187
S_{Mes} (m ² /g) ^d	488	405	904	497
V_{tot} (cm ³ /g) ^e	0.56	0.48	0.85	1.05
$V_{p(DFT)}$ (cm ³ /g) ^f	0.52	0.40	0.83	0.92
V_{Mic} (cm ³ /g) ^g	0.22	0.13	0.19	0.09
V_{Mes} (cm ³ /g) ^h	0.34	0.35	0.66	0.96

^aCalculated according to the literature [33]

^bSpecific surface area obtained by the BET method in the p/p^0 range of 0.02 to 0.2. The standard error (2σ) was $\pm 10\text{ m}^2/\text{g}$

^cMicroporous surface area obtained by the t-plot method

^dMesoporous surface area was obtained by the $S_{BET} - S_{Mic}$

^eTotal pore volume calculated by the amount of gas adsorbed at $p/p^0 = 0.98$

^fPore volume calculated by NLDFT Model

^gMicropore volume calculated by t-plot

^hMesopore volume calculated by $V_{tot} - V_{Mic}$

SBA-15 and the cubic space group of FDU-12 and SBA-16, according to the literature [5, 24].

Solid-state ^{29}Si NMR is an important tool for silicon chemical environment determination in different silicates [5, 36], confirming the species formation designated Q^4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$], Q^3 [$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$], and Q^2 [$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$]. Fig. S4 shows the ^{29}Si MAS NMR spectra of calcined FDU-12, SBA-16, MCM-41, and SBA-15, as well as the respective deconvolutions, providing more specific information regarding species Q^4 , Q^3 and Q^2 [32, 33, 36, 37]. The relative intensities attributed to the different Q^n groups are presented in Table 2. Among the studied OMS materials, FDU-12 showed the highest concentration of Q^3 and Q^2 species or SiOH groups, whereas SBA-15 presented the lowest SiOH concentration. The lower amount of Q^3 and Q^2 species in the mesoporous silicas may indicate a lower number and accessibility of these OH groups. The correlation of these parameters to the strength and accessibility of Si–OH groups will be further discussed. In addition, ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of OMS materials (Fig. S5) were obtained and confirmed the presence of Q^2 and Q^3 silicon sites [38].

3.2 Acidity of synthesized OMS materials

3.2.1 Accessibility of sites by temperature programmed water desorption

First, it is important to understand and demonstrate the accessibility of the acid sites of a molecular sieve. Once an OMS material is prepared, calcined, and exposed to a certain atmosphere (humidity, for instance), the silicon chemical environment will be created. Thermal and/or vacuum treatments will change the amount and distribution of surface silanol and siloxane groups on silica-based materials [39–41]. In this sense, the use of H_2O -TPD/MS is very advantageous because the water signal ($m/e = 18$) can be monitored by mass spectrometry. The pattern of H_2O -TPD/MS of the molecular sieves is shown in Fig. 2. All OMS materials showed the same general behavior: (i) the first signal (between 110 and 300 °C) is associated with desorption

Table 2 ^{29}Si MAS NMR relative magnitudes of Q^n environments obtained by deconvolution using the composite Gaussian–Lorentzian function (Origin v 8.0)

OMS	Q^4	Q^3	Q^2	SiOH (%) ^a	CD ^b
FDU-12	77	22	1	24	0.77
SBA-16	81	17	2	21	0.81
MCM-41	80	18	2	22	0.80
SBA-15	85	11	4	19	0.85

^aRelative amount of silanol groups ($\text{mol}\% \text{ Si}$) = $[(2\text{Q}^2 + \text{Q}^3)/(\text{Q}^2 + \text{Q}^3 + \text{Q}^4)] \times 100$

^bCondensation degree (CD) = $\text{Q}^4/(\text{Q}^2 + \text{Q}^3 + \text{Q}^4)$ [35]

of surface water from the Si–OH of the most condensed structure (i.e., bridge silanols); (ii) the second signal is associated with the dehydroxylation between the remaining silanol groups, mainly the isolated silanols, generating siloxanes and water ($\text{Si–OH}\cdots\text{OH–Si} \rightarrow \text{Si–O–Si} + \text{H}_2\text{O}$) [19, 42]. It should be noted that the OMS materials were pretreated at 100 °C under dry N_2 for 2 h before these measurements.

The presence of different Si–OH groups on the surface of silica and OMS materials has been extensively studied in the literature by FT-IR, mainly DRIFTS. We observed (Fig S6) two main bands in the range of 3767–3700 cm^{-1} related to O–H vibrations from isolated Si–OH groups and a broader band at 3600 cm^{-1} assigned to surface silanol groups with hydrogen bonds (bridge silanols) [43–45]. The positions of these bands may shift slightly depending on the nature of the silica material and demonstrate the presence of different silanol groups on it.

The nature of Si–OH groups was also probed by a combination of ^{29}Si and ^1H - ^{29}Si CP/MAS NMR experiments for each OMS. It has been shown by ^1H - ^{29}Si CP/MAS NMR that geminal and free Si–OH groups can be promptly discriminated (Q^2 and Q^3 environments) and are not affected by the presence of water molecules for quantification purposes [46, 47]. The Si–OH groups are more influenced by the surfactant used, which forms a hydration layer on the interface surfactant-silica wall [48]. The results of fitting the experimental spectra clearly showed that two of the three chemical environments of the OMS are related to silicon nuclei that are coupled to nearby protons. The areas under the deconvoluted signals are directly proportional to the species of the respective structural units of the sample, which allowed calculation of the relative proportion of silicon

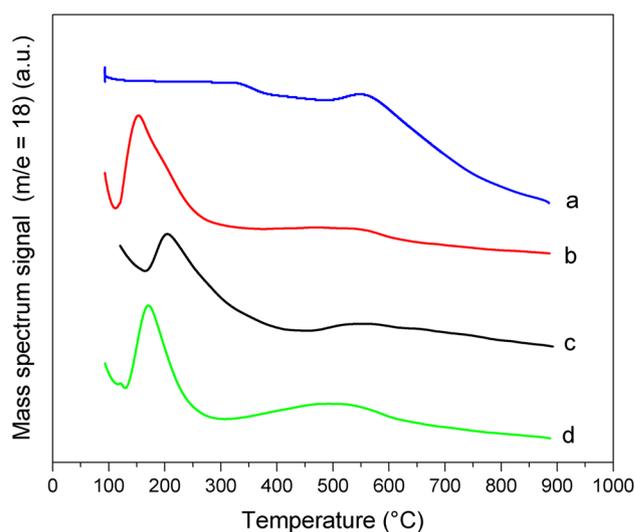


Fig. 2 H_2O -TPD/MS curves for the OMS: (a) SBA-15; (b) FDU-12; (c) MCM-41, (d) SBA-16

environments (Table 2) and the molar percentage of silanol groups [32, 33, 36, 37]. For all studied OMS materials under our experimental protocol synthesis and calcination conditions, the integrated relative intensities of the signals indicated that most of the silicon atoms belong to Q⁴ substructures (> 77%), whereas Q² environments had the lowest concentration (< 4%). Among the studied OMS, FDU-12 showed the highest concentration of Q³ and Q² species and SiOH groups (24%) and consequently the lowest condensation degree (0.77), whereas SBA-15 presented the lowest SiOH concentration (19%) and the highest condensation degree (0.85). It is important to keep in mind that the relative amount of the respective environments of Si–OH is an indication of distribution and not of the relative strength.

A quantitative measurement of the total Si–OH groups on the OMS was performed by the thermogravimetric method, which has been largely conducted in the literature [29, 48, 49]. Thus, using the proposed equations [29] and based on the Zhuravlev model, the total number of OH groups was determined (Table 3). As observed in Fig. 2, according to the H₂O-TPD/MS experiments performed on these OMSs, only water was released from the heating treatment.

The n_{OH} value represents the maximum number of sites that each OMS can provide and be accessed by a suitable probe molecule to directly react with. A suitable probe has an appropriate size and conditions of adsorption. The n_{OH} is an important parameter that may drive the design of any modified OMS material. It can be noted that the obtained data in Table 3 are close to some other values calculated under approximately the same conditions of preparation and calcination (e.g., 3.6 and 3.5 mmol g⁻¹ for MCM-41 and SBA-15, respectively, but a larger difference were found for SBA-16, 8.3 mmol g⁻¹) [28, 35]. It should also be noted that the n_{OH} data for FDU-12 were not found in the literature. Nonetheless, these data should be carefully considered because there are a variety of silanol density data in the literature, mainly due to different experimental methods of preparation, calcination, calculation and the chosen stage boundary point, discussed by Zuravlev [39], which have been pointed out in the literature [28, 35, 50]. If one looks at literature, no systematic procedure can be found for OMS

materials to calculate silanol densities. The accessibility for Py probe (columns 4 and 5) will be discussed in the next section.

3.2.2 Accessibility of sites by pyridine and acid strength

First, the nature of the silanol interaction with pyridine was examined by two methods: (i) FT-IR of adsorbed pyridine and (ii) gas-phase dehydration of ethanol. The FT-IR spectra (Fig. 3) of FDU-12, SBA-16, MCM-41 and SBA-15 clearly showed that the sites present on these OMSs formed practically only hydrogen bonds with pyridine; i.e., they function much more as H-acceptors than H-donors through py interaction. The main absorption bands are located at 1489 and 1447 cm⁻¹. The absence of a clear band at approximately 1540 cm⁻¹ confirms that no Brønsted sites (proton donor) are present on these samples. Additionally, the shift in the band at 1447 cm⁻¹ is not large enough to indicate Lewis sites (electron acceptance) [10]. Furthermore, a model reaction for OMS materials was conducted using dehydration of ethanol. This reaction did not show any detectable conversion (Fig. S7) because it depends on the presence of Brønsted or Lewis acid sites forming mainly ethylene or diethyl ether products [51]. Thus, these results corroborated the presence of only hydrogen-bonding sites in these materials.

Once the nature and the total number of sites were disclosed, the number of sites accessed by pyridine was examined with different experiments. First, Py-TPD was employed, which took into consideration the mass losses associated with desorption of water and pyridine in separate experiments, as detailed in the supplementary material [52]. The unique profiles of the TG/DTG curves of all OMS samples (Fig. 4) show a mass loss attributed to the release of physically adsorbed water (up to approximately 100 °C) and another loss between 100 and 350 °C due to pyridine desorption. The range of pyridine desorption on the OMS materials was much lower than that of other catalysts with stronger acid sites [30, 50, 51]. To ensure that the assignment of desorption in the TG experiment was correct, Py-TPD/MS was conducted under similar conditions (e.g., MCM-41). It could be seen (Fig. S8) that there was simultaneous desorption of

Table 3 Calculated number of Si–OH groups and the number of Py by TG methods for OMS materials

OMS	n _{OH} (mmol g ⁻¹) ^a	α _{OH} (OH nm ⁻²) ^b	n _{Py} (mmol g ⁻¹)	α _{Py} (Py nm ⁻²)
FDU-12	3.23	2.89	0.84	0.75
SBA-16	3.36	2.87	0.71	0.61
MCM-41	2.92	1.59	1.25	0.68
SBA-15	5.14	4.52	0.68	0.60

^an_{OH} = 2H₂O = 2 (W_i - W_f)/100 MM_{H₂O}, where W_i and W_f are the mass losses (wt%) in the temperature range (110–950 °C) and MM_{H₂O} is the water molar mass

^bThe number of OH groups (α_{OH}) per 1 nm² was calculated from the equation: α_{OH} = n_{OH} NA 10⁻¹⁸/S_{BET}, where: n_{OH} (10⁻³ × mmol g⁻¹); NA—Avogadro constant, S_{BET}—OMS specific surface area obtained by BET method (m² g⁻¹), 10⁻¹⁸—conversion factor from m² to nm²

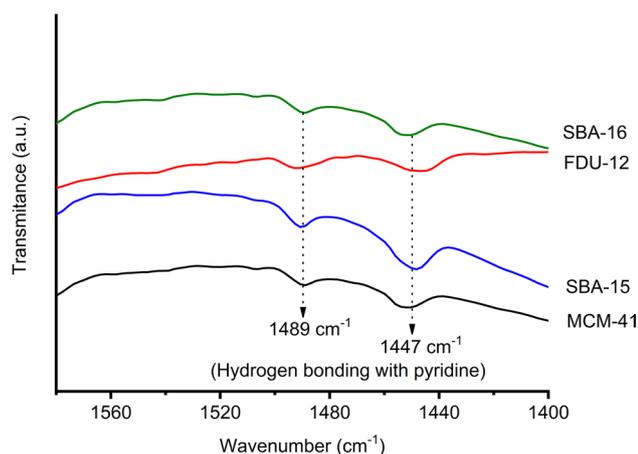


Fig. 3 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on OMS: SBA-16, FDU-12, SBA-15, and MCM-41

Py and water in the same region, which confirmed that not all Si–OH sites of OMS reacted with pyridine during its adsorption.

This was reinforced by the quantitative calculation of the total number of Py molecules desorbed (n_{Py}) from accessed sites (Table 3, column 4). The n_{Py} is lower than n_{OH} , which corroborates the results of Py-TPD/MS experiments. There are a number of reasons that could lead to site concentrations obtained by a probe molecule (n_{Py}) being lower than the actual number of OH groups (n_{OH}) on the OMS inner surface, e.g., inactive hydroxyl groups and steric interactions between adjacent probe molecules that preclude an OH site from being accessible [53]. Thus, the data confirm those reasons and agree with others.

The data in Table 3 account for the number of sites on OMS accessible to pyridine, but equally important would be to know if they are homogeneous and have similar strength. Enthalpy has been used as an important measure of acid strength, providing a temperature-independent relative acidity scale [54–56]. Application of microcalorimetry in liquid phase in the preparation and design of new catalysts has shown great quantitative merit in that the nature and energy of adsorbed species can be addressed [57]. It is important to note that titration in liquid phase makes possible to discriminate the acid strength more accurately than in conventional gas–solid phase titration [58–60]. Differences between intrinsic and effective acidity that surface acidic groups of a catalyst present in a liquid is an important issue in the relationship between acidity and activity [59], which is addressed by slurry calorimetry.

The calorimetric analysis was based on obtaining data from the curves of heat evolved versus total amount of pyridine added, which was plotted as enthalpy versus total pyridine added for an easier comparison (Fig. S9). The model employed linearization of straight portions of the original

curve, assuming a two-acid site present in a solid acid, based on the best fitting parameters for these OMS materials. Then, the strength of the acid sites of OMS was probed by liquid-phase microcalorimetry of pyridine adsorption. Enthalpies are calculated as a measure of acid strength by measuring the heat of interaction between a diluted probe base and the acid sites of a solid in a noninteracting solvent. The average strength and number of sites in the mesoporous silicas are reported in Table 4. It should be noted that the total amount of pyridine (n_{Py}) obtained by Py-TPD is similar to that obtained by microcalorimetry (i.e., $n_1 + n_2$, Table 4, column 6). This confirms that both experiments assessed approximately the same sites on each OMS material.

Based on the strength of the most acidic sites, the order of OMS acidity was FDU-12 > MCM-41 \geq SBA-16 > SBA-15, with $-\Delta H_1 = 74.5, 66.8, 66.1$ and 36.8 kJ mol $^{-1}$, respectively. The acidity order is approximately the same as the order of accessibility of pyridine to the silanol groups (α_{Py}) for both Py-TPD and calorimetry measurements, as well as the relative amount of silanol groups (Si–OH or $Q^3 + Q^2$) inside the pores and on the surface of the OMS materials (Table 2). Although all pores are large enough to permit the entrance of pyridine (kinetic diameter = 0.54 nm), the presence of different amounts and the location of the most acidic sites for its hydrogen bonding is not the same. These are probably related to the synthesis conditions, the geometric environment of OMS that leads to their distribution, the accessibility (diffusion) inside the pores and the presence of relative amount of microporous in the OMS. Additionally, pyridine molecules could be bonded to some extent the external surface area of the OMS, which has other chemical environments with weaker strength. The most acidic sites are those with the highest potential energy surface (negative free energy) inside the pores [19, 20, 22]. The nature of the most reactive sites for hydroxylated silica surfaces (Fig. 5) are those with three mutually hydrogen-bonded hydroxyl groups [55, 56]. Nonetheless, one should be aware that the strength of surface groups on OMS materials can be tuned either by different morphologies, grafting silyls or other organic functional groups, or the addition of heteroatoms (e.g., Al, Ni, V) [10, 19, 21, 58, 61, 62]. Thus, it is essential to understand the pure OMS acidity for adequate modification.

The microcalorimetry of pyridine adsorption has proven to be an efficient tool to differentiate the strength of sites in many solid acids [52, 55, 56, 63]. Chronister et al. [56] calculated the thermodynamic data from Cal-Ad analysis of silica gel, which was treated at 28 °C for 12 h under vacuum. A two-site model was proposed with the following strength and quantities: $-\Delta H_1 = 52.7$ and $-\Delta H_2 = 22.2$ kJ mol $^{-1}$; $n_1 = n_2 = 0.86$ mmol g $^{-1}$. Under another hydration condition (200 °C, 12 h under vacuum), the enthalpy value for the strongest site ($-\Delta H_1$) was 23 kJ mol $^{-1}$. These results confirm how important the thermal treatment is to preserve the

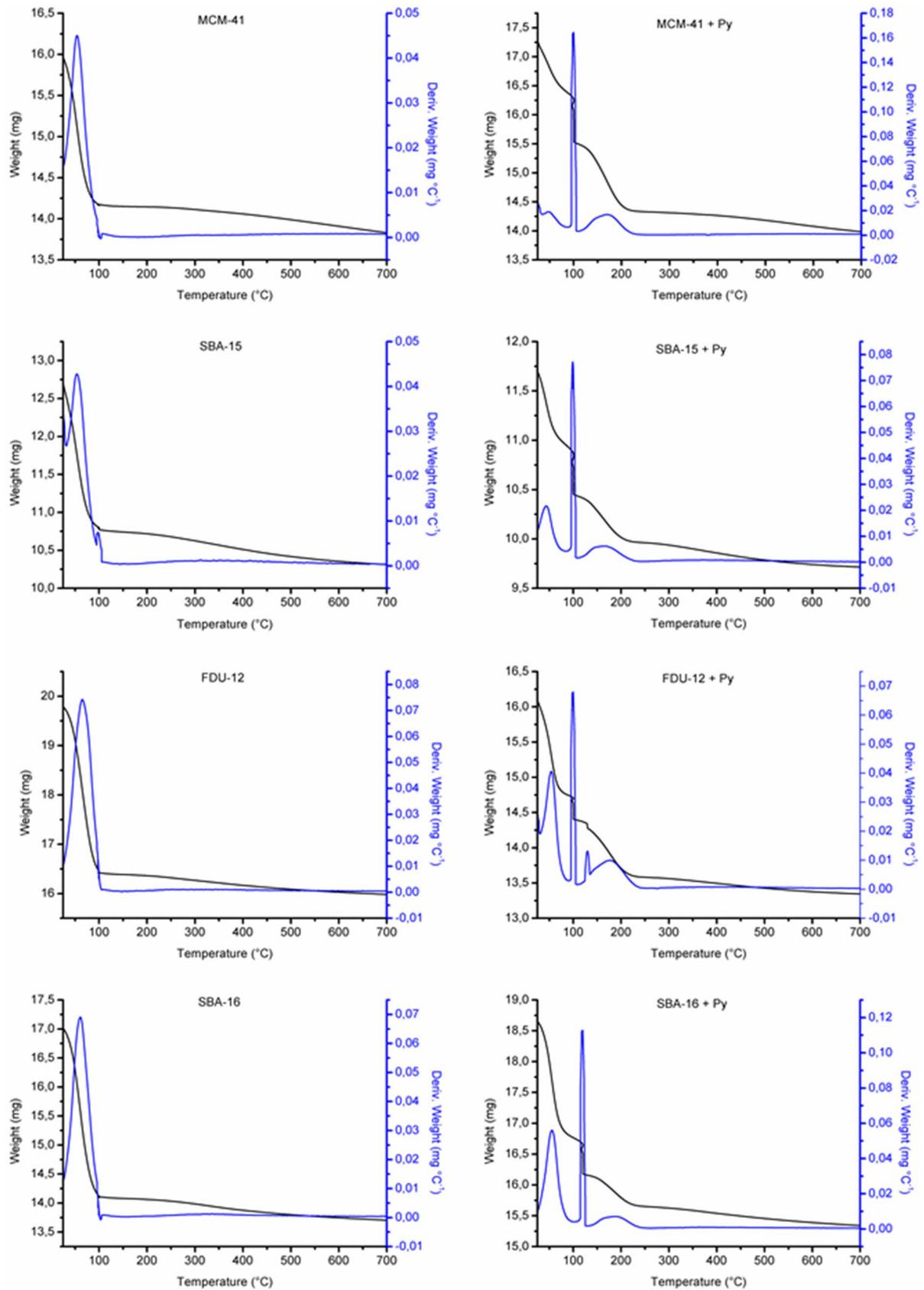


Fig. 4 Curves obtained by TG/DTG of OMS: MCM-41; SBA-15; FDU-12 and SBA-16 before (left) and after (right) adsorption of pyridine (Py-TPD)

Table 4 The total number of acid sites (n_{py}) obtained by Py-TPD, average enthalpy ($-\Delta H_1$ and $-\Delta H_2$), number of sites ($n_T = n_1 + n_2$) and density of adsorbed Py (α_{py}) obtained by microcalorimetry of pyridine adsorption, considering a two-site model reaction

OMS	$-\Delta H_1$ (kJ/mol)	n_1 (mmol/g)	$-\Delta H_2$ (kJ/mol)	n_2 (mmol/g)	n_T (mmol/g)	α_{py} (Py nm $^{-2}$)
FDU-12	74.5	0.05	56.2	0.62	0.67	0.60
SBA-16	66.1	0.05	58.6	0.55	0.60	0.51
MCM-41	66.8	0.10	45.8	0.91	1.01	0.55
SBA-15	36.8	0.08	24.3	0.38	0.46	0.40

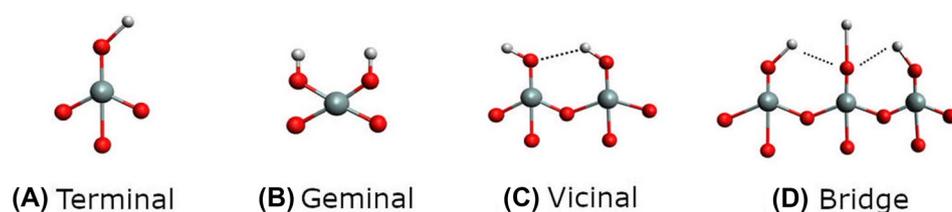
The standard deviations for $-\Delta H_1$ and $-\Delta H_2$ were ± 1 kJ mol $^{-1}$, and those for n_1 and n_2 were ± 0.01 and 0.03 mmol g $^{-1}$, respectively, based on triplicate experiments. For $-\Delta H_1$, the value was obtained by initial additions of pyridine in the titration using the limiting reagent approximation

nature of silanol groups on the surface. Considering that for all studied OMS materials, the total number of acid sites reacting with pyridine is lower than the total number of available silanols on the solids, it may indicate that once the first pyridine molecules reach the most reactive sites, the following molecules may experience steric hindrance to react with the remaining silanol groups. Moreover, as observed by the number of the strongest sites (n_1), there are fewer poly-hydrogen-bonded silanols (bridges). Figure 5 shows the arrangements of silanol groups on silicate materials. Those bridge silanols give rise to the strongest binding enthalpies of hydrogen-bonded silanols (Fig. 5d) that are stronger acids than the mono-hydrogen-bonded silanols, i.e., vicinal (Fig. 5c). Different pore structures, crystallinities and distributions of chemical environments demonstrate that there is a distinction between the accessibility and strength of the sites.

The enthalpy values of the first and second sites allow us to assign the nature of the sites reacted with pyridine for each OMS. These results may be inferred based on a comparison with silica gel. Site one is related to pyridine hydrogen bonded to poly-hydrogen-bonded silanols (bridge Si-OH, Fig. 5d), whereas site two is related to mono-hydrogen-bonded silanols (vicinal Si-OH, Fig. 5c), except for SBA-15, which is probably related to mono-hydrogen-bonded silanols.

The higher enthalpies for the strongest sites (site 1) than for silica gel are explained by the highly polar silanol groups formed inside the pores of OMS, which expose the OH mainly on the mesoporous walls due to the rigidity of their framework in agreement with ^{29}Si MAS NMR data. The

confinement effect of the structure's silanol groups within the pores will increase the O-H bond distance. In fact, this is one of the factors analyzed to evaluate accessibility, since the calculated chemical environments suggest this behavior, which strengthens the hydrogen bonding interaction with pyridine. The small differences in these distances probably caused the differences among the OMS materials. For SBA-15, the smaller enthalpy value ($-\Delta H_1 = 36.8$ kJ mol $^{-1}$) indicated that either the inner Si-OH are much more uniform in distribution or access to the strongest sites was precluded. This OMS has a significant amount of microporosity, and reactions with the most acidic sites might have been blocked by the initial pyridine entrance, as we explained before. Nonetheless, based on many reports in the literature [21, 23] that attribute no acidity to SBA-15 or even SBA-16, the hypothesis of a mixture of mono-hydrogen-bonded or even isolated silanols distribution may play a role, as well as morphology of OMS material in adsorptive process [64]. It has been confirmed that a highly interconnected (3D-mesopore network for SBA-15 showed real constrictions and dead ends in the supposedly uniform cylindrical pores in the primary pore system [65]. Thus, both effects are probably accounting for the final lower average strength of SBA-15 sites. An important difference between the pore structures of SBA-15 and MCM-41 is just that the pore walls contain these micropores and narrow mesopores, which is characteristic of synthesis with triblock copolymers [66]. The relatively high micropore volume and surface area of FDU-12, SBA-16 and MCM-41 indicate that a higher density of accessible silanols may be present inside their pores. The strongest sites observed for FDU-12 and SBA-16 suggest that the access is

Fig. 5 Different arrangements of Si-OH groups on silicate materials

facilitated by the largest pore system of windows and cages in this cubic structure. The same is valid for MCM-41, but in this case the 1D-channel system does not have much diffusion restrictions.

The strength and distribution of the hydrogen bonding acid sites discussed here are quite consistent with the results of other spectroscopic experiments in the literature [20]. MCM-41 and SBA-15 have been studied by multinuclear (^1H , ^{15}N , ^2D and ^{29}Si) solid-state NMR techniques using pyridine- ^{15}N . In this work, the majority of isolated silanol groups were confirmed to be in the inner surface of their pores, which were hydrogen bonded to pyridine at low coverage. ^{15}N MAS NMR spectra at low temperatures ($-150\text{ }^\circ\text{C}$) showed that pyridine can quickly jump among the silanols at room temperature, and the apparent n_{OH} was smaller than the real value. By ^1H MAS NMR, it was demonstrated that most silanol groups arose from inner surfaces (pores) but not from walls or small pores, which were not accessible to pyridine. It also showed that there were small variations in the H–N distances from the hydrogen bonds of silanol to pyridine detected by ^{15}N MAS NMR as broadness of lines, depending on the molecular sieve. However, there is not enough resolution in the MAS NMR spectra to detect chemical shifts of the possible different sites on those pores. Thus, in this work, we demonstrated that microcalorimetry with diluted pyridine was able to detect these small changes, showing average enthalpies that depend on the silanol OMS environment. The silanol groups are not able to protonate pyridine, forming pyridinium, a result that agrees with FT-IR measurements and ab initio calculations [67, 68].

In a recent paper, Velthoen et al. developed a method based on pyridine adsorbed on silica matrices with different strengths (silica, alumina, amorphous silica-alumina and zeolite Y) using reflectance UV–Vis spectroscopy [69]. The method allowed us to distinguish different absorption bands based on different pyridine adsorption modes. The bonds related to pyridine electronic transitions could be associated with the strength of surface species on surface of the catalyst. Compared to the traditional FT-IR method using adsorbed pyridine, which can easily distinguish Brønsted and Lewis acid sites, the UV–Vis method could distinguish better in nature and strength between weakly acidic surface hydroxyl groups (H-bonding sites) bonded to pyridine. We also observed this effect in our experimental FT-IR, since all four studied OMS showed similar spectra for pyridine adsorbed. Thus, compared to our microcalorimetric measurements, the UV–Vis method might be an alternative for in-depth characterization of solid acids with sites with different strengths.

Models of cylindrical pores using fused tridymite fragments have been proposed to accommodate data concerning the number of silanol groups [20, 28]. Based on these models and our results, we can suggest a qualitative picture

of the arrangement of the different Si–OH groups inside cylindrical and cage-like pores (Fig. 6). This model proposes the presence of a relatively rough inner pore surface with a few highly hydroxylated silanol groups that are responsible for the strongest sites in the OMS materials, as detected by microcalorimetry. In addition, the geminal and terminal (isolated) silanols are also present on the pore inner surface of OMS (Q^2 and Q^3 signals of ^{29}Si MAS NMR spectra), which contributes to decreasing the strength and hence the average enthalpies of the second site.

4 Conclusions

In this report, FDU-12, MCM-41, SBA-16 and SBA-15 were synthesized using minor modifications of verified methods in the literature. The produced and characterized materials have well-defined pores of long-range structural ordering. Donor–acceptor properties were assessed by calculating the surface Si–OH and Py densities. The nature of the Si–OH on these materials was confirmed as hydrogen-bonding sites using FT-IR of pyridine adsorption. Additionally, a model reaction of ethanol dehydration at $350\text{ }^\circ\text{C}$ showed negligible activity for those OMSs, confirming that Brønsted or Lewis sites were absent under those conditions. The number of moles of pyridine adsorbed (n_{Py}) was less than the number of hydroxyl groups (n_{OH} , maximum reactive sites) for all OMS, which might indicate steric hindrance between adjacent pyridine molecules that precludes some Si–OH sites from being accessible. It was determined by slurry microcalorimetry in cyclohexane of diluted pyridine adsorption that the synthesized OMS samples have two different types of active sites and are stronger than those of pure silica gel. The polar silanol groups formed inside the pores of OMS expose the OH mainly on the mesoporous walls because the rigidity of their framework coupled to the confinement effect. This increases the O–H bond distance, which strengthens the hydrogen bonding interaction with pyridine. The small differences in these distances probably caused the strength differences among the OMS materials. Pyridine reacts first with the most acidic silanol groups (bridge), which are related to three adjacent groups that can bind to hydrogen and are located within the mesopores. The second site, which is much more numerous, corresponded to mono-hydrogen-bonded silanol (vicinal). The obtained enthalpy data showed that the strength of both sites was in the order $\text{FDU-12} > \text{MCM-41} \geq \text{SBA-16} > \text{SBA-15}$. This order is similar to the distribution of pyridine (αPy) and SiOH groups ($Q^3 + Q^2$). Based on models proposed in the literature and our results, we suggest qualitative illustrations of the arrangement of the different Si–OH groups inside the pores. The pores present a partially rough inner surface

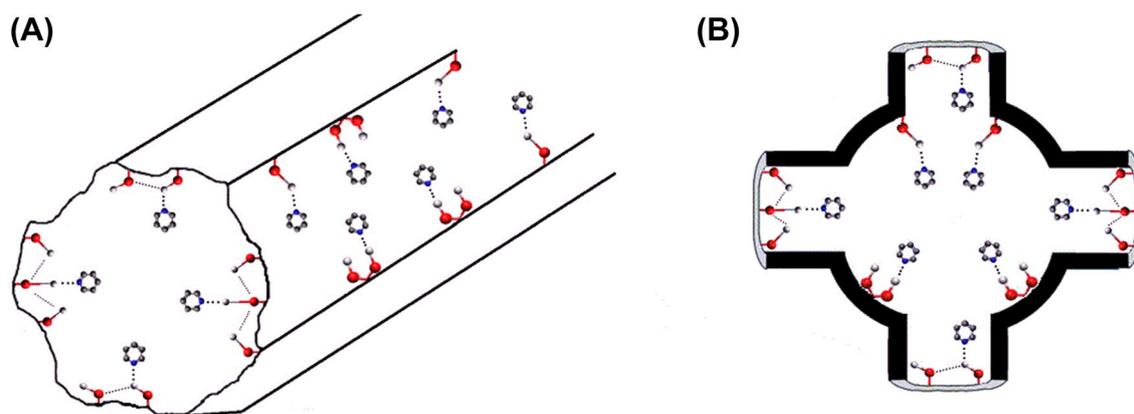


Fig. 6 General qualitative schematic model of OMS pores comprising H-acceptor silanols in a rough inner pore wall surface bonded to Py for a cylindrical and **b** cage-like pores

with a few highly hydroxylated silanol groups that are responsible for the strongest sites in the OMS materials. Additionally, a higher number of vicinal silanols compose the majority of the second strongest sites. Complementing the surface structure, geminal and terminal silanols are present on the inner pores and external surfaces of OMS.

Acknowledgements We acknowledge CNPq (Grant n° 307091/2018-0 and 307845/2019-2), CAPES (Grant n° 001) for research and graduate student scholarships and the financial support provided by DPI/IQ/UnB, MCTIC/CNPq (Grant n° 480165/2013-0 and 484384/2012-0), CAPES, FAPDF (Grant n° 0193.001799/2017 and 0193.001348/2016), FINATEC, FINEP/CTPetro/CTInfra, and Petrobras. Thanks CAPES for the postdoctoral fellowship for LCCS, and to CNPq for the research fellowship for MCAF. Also, LCCS wants to thank INCT 2014—nanotecnologia farmacêutica: uma abordagem transdisciplinar, Proc. n° 2014/50928-2, NanoSight NS300, FAPESP Proc. 17/17075-4. In addition, we would like to thank Dr. Tatiane Oliveira dos Santos from Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) at IF/UFG-Brazil for TEM measurements.

Author contributions MRA performed and participated in most of the experimental work as part of her PhD dissertation (e.g., synthesis of MCM-41 and SBA-15; thermogravimetric analysis, acquisition of ^{29}Si MAS and CP/MAS NMR spectra; textural data). MFP helped to obtain FT-IR spectra, H_2O -TPD and Py-TPD data using TG/DTG. EFF designed and conducted the microcalorimetric experiments. PTA design and helped to obtain H_2O -TPD/MS and Py-TPD/MS data, as well as the TEM images. MCH Clemente designed and run all ethanol dehydration reactions. GAVM helped to obtain and deconvolute ^{29}Si MAS and CP/MAS spectra. LCCS, MCAF, and ATS helped in the synthesis of FDU-12, SBA-15, and SBA-16, designed, conducted, and interpreted the SAXS experiments. SCLD designed and discussed the accessibility and acidity characterization of the materials. JAD coordinated the work and wrote the first drafts of the paper. All authors assisted in article writing revision, data interpretation and discussion of the results.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare no competing financial or any other conflict of interest.

References

1. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359**, 710–712 (1992). <https://doi.org/10.1038/359710a0>
2. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992). <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
3. A.J. Schwanke, A.P.B. Santos, L. Bieseki, P.R.P. Campos, S.B.C. Pergher, *Materiais Mesoporosos: Um Caminho Acessível*, 1st edn. (Editora da UFRN - Edufrn, Natal, 2016), pp. 10–50
4. Q. Wang, D.F. Shantz, *J. Solid State Chem.* **181**, 1659–1669 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.015>
5. V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* **125**, 170–223 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
6. Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.* **26**, 3176–3205 (2014). <https://doi.org/10.1002/adma.201305319>
7. T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, *Microporous Mesoporous Mater.* **151**, 113–125 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.006>
8. J. Weglarski, J. Datka, H. He, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **92**, 5161–5164 (1996). <https://doi.org/10.1039/ft9969205161>
9. H. Landmesser, H. Kosslick, U. Kürschner, A. Rolf Fricke, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **94**, 971–977 (1998). <https://doi.org/10.1039/a707879j>
10. A. Corma, *Chem. Rev.* **97**, 2373–2420 (1997). <https://doi.org/10.1021/cr960406n>
11. L. Washmon-Kriegl, V.L. Jimenez, K.J. Balkus, *J. Mol. Catal.* **10**, 453–469 (2000). [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(99\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(99)00123-X)
12. N. Carlsson, H. Gustafsson, C. Thörn, L. Olsson, K. Holmberg, B. Åkerman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **205**, 339–360 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.08.010>
13. A. Vinu, V. Murugesan, O. Tangermann, M. Hartmann, *Chem. Mater.* **16**, 3056–3065 (2004). <https://doi.org/10.1021/cm049718u>
14. S.M.L. Santos, J.A. Cecilia, E. Vilarrasa-García, C. García-Sancho, I.J. Silva Jr., E. Rodríguez-Castellón, D.C.S. Azevedo, *Microporous Mesoporous Mater.* **260**, 146–154 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.044>
15. Z. Zhou, M. Hartmann, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3894–3912 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3cs60059a>

16. A. Maleki, H. Kettiger, A. Schoubben, J.M. Rosenholm, V. Ambrogi, M. Hamidi, *J. Control. Release.* **262**, 329–347 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.07.047>
17. N. Vilaça, A.F. Machado, F. Morais-Santos, R. Amorim, A. Patrícia Neto, E. Logodin, M.F.R. Pereira, M. Sardo, J. Rocha, P. Parpot, A.M. Fonseca, F. Baltazar, I.C. Neves, *RSC Adv.* **7**, 13104–13111 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7RA01028A>
18. F. Farjadian, S. Azadi, S. Mohammadi-Samani, H. Ashrafi, A. Azadi, *Heliyon.* **4**, e00930 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00930>
19. X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 6525–6531 (1997). <https://doi.org/10.1021/jp971366>
20. I.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, G.H. Findenegg, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem. B.* **107**, 11924–11939 (2003). <https://doi.org/10.1021/jp0349740>
21. J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, *Langmuir* **26**, 5791–5800 (2010). <https://doi.org/10.1021/la903661q>
22. P.R.S. Braga, A.A. Costa, J.L. de Macedo, G.F. Ghesti, M.P. de Souza, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Microporous Mesoporous Mater.* **139**, 74–80 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.020>
23. S.S. Enumula, V.R.B. Gurram, R.R. Chada, D.R. Burri, S.R.R. Kamaraju, *J. Mol. Catal. A* **426**, 30–38 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.032>
24. J. Fan, C. Yu, F. Gao, J. Lei, B. Tian, L. Wang, Q. Luo, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3146–3150 (2003). <https://doi.org/10.1002/anie.200351027>
25. M. Kruk, C.M. Hui, *Microporous Mesoporous Mater.* **114**, 64–73 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.015>
26. D. Zhao, *Science* **279**, 548–552 (1998). <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
27. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024–6036 (1998). <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
28. S.A. Kozlova, S.D. Kirik, *Microporous Mesoporous Mater.* **133**, 124–133 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.04.024>
29. V.V. Potapov, L.T. Zhuravlev, *Glas. Phys. Chem.* **31**, 661–670 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0111-z>
30. P.R.S. Braga, A.A. Costa, E.F. de Freitas, R.O. Rocha, J.L. de Macedo, A.S. Araujo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *J. Mol. Catal. A* **358**, 99–105 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.002>
31. NIST Webbook. <https://webbook.nist.gov>, 2020. Accessed 31 March 2020.
32. R.M. Grudzien, B.E. Grabicka, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* **16**, 819–823 (2006). <https://doi.org/10.1039/B515975J>
33. L.C.C. da Silva, Síntese, caracterização e potenciais aplicações de materiais nanoporosos altamente ordenados, Universidade de São Paulo (2007). <https://doi.org/10.11606/T.46.2007.tde-03082007-094353>.
34. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
35. M. Ide, M. El-Roz, E. De Canck, A. Vicente, T. Planckaert, T. Bogaerts, I. Van Driessche, F. Lynen, V. Van Speybroeck, F. Thybault-Starzyk, P. Van Der Voort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 642–650 (2013). <https://doi.org/10.1039/c2cp42811c>
36. K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith (eds.), *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, 1st edn. (Pergamon Materials Series, Oxford, 2002), pp. 201–260
37. C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **16**, 2918–2925 (2004). <https://doi.org/10.1021/cm049526z>
38. C.-Y. Chen, H.-X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 17–26 (1993). [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80058-3](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80058-3)
39. L.T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A* **173**, 1–38 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)
40. M. Barczak, *New J. Chem.* **42**, 4182–4191 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7NJ04642A>
41. P. Ngene, S.F.H. Lambregts, D. Blanchard, T. Vegge, M. Sharma, H. Hagemann, P.E. de Jongh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 22456–22466 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9CP04235K>
42. I. Gillis-D’Hamers, I. Cornelissens, K.C. Vrancken, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, F. Daelemans, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **88**, 723–727 (1992). <https://doi.org/10.1039/ft9928800723>
43. V.L. Zholobenko, D. Plant, A.J. Evans, S.M. Holmes, *Microporous Mesoporous Mater.* **44–45**, 793–799 (2001). [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00262-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00262-1)
44. A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.* **148**, 569–574 (1994). <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1243>
45. C. Jia, P. Beaunier, P. Massiani, *Microporous Mesoporous Mater.* **24**, 69–82 (1998). [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00144-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00144-9)
46. D.W. Sendorf, G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.* **87**, 5516–5521 (1983). <https://doi.org/10.1021/j150644a041>
47. D.K. Murray, *J. Colloid Interface Sci.* **352**, 163–170 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.045>
48. R. Atluri, Z. Bacsik, N. Hedin, A.E. Garcia-Bennett, *Microporous Mesoporous Mater.* **133**, 27–35 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.04.007>
49. V.I. Lygin, *Russ. J. Gen. Chem.* **71**, 1368–1372 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1013997717868>
50. R.S. Drago, S.C. Dias, M. Torrealba, L. de Lima, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4444–4452 (1997). <https://doi.org/10.1021/ja9633530>
51. M.C.H. Clemente, G.A.V. Martins, E.F. de Freitas, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Fuel* **239**, 491–501 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.026>
52. F.C.G. de Mattos, E.N.C.B. de Carvalho, E.F. de Freitas, M.F. Paiva, G.F. Ghesti, J.L. de Macedo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, *J. Braz. Chem. Soc.* **28**, 336–347 (2017). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160183>
53. A.I. Biaglow, D.J. Parrillo, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, *J. Catal.* **148**, 213–223 (1994). <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1203>
54. R.S. Drago, J.A. Dias, T.O. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7702–7710 (1997). <https://doi.org/10.1021/ja9639123>
55. F.J. Feher, D.A. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1931–1936 (1990). <https://doi.org/10.1021/ja00161a044>
56. C.W. Chronister, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4793–4798 (1993). <https://doi.org/10.1021/ja00064a045>
57. P. Carniti, A. Gervasini, in *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, vol. 154, by ed. A. Auroux (Springer Series in Material Science, London, 2013), pp. 552–569.
58. A. Gervasini, A. Auroux, *Thermochim. Acta* **567**, 8–14 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.028>
59. P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux, *Chem. Mater.* **17**, 6128–6136 (2005). <https://doi.org/10.1021/cm0512070>
60. E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* **224**, 164–169 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.001>
61. Y. Liu, *Catalysts* **8**(537), 1–14 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8110537>
62. H.-P. Lin, L.-Y. Yang, C.-Y. Mou, S.-B. Liu, H.-K. Lee, *New J. Chem.* **24**, 253–255 (2000). <https://doi.org/10.1039/b001858i>
63. F.A.C. Garcia, V.S. Braga, J.C.M. Silva, J.A. Dias, S.C.L. Dias, J.L.B. Davo, *Catal. Lett.* **119**, 101–107 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9204-8>
64. S. Kingchok, S. Pornsuwan, *J. Porous Mater.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00932-x>
65. S.-J. Reich, A. Svidrytski, A. Hölzel, J. Florek, F. Kleitz, W. Wang, D. Hlushkou, U. Tallarek, *J. Phys. Chem. C* **122**, 12350–12361 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03630>

66. L. Giraldo, M. Bastidas-Barranco, J.C. Moreno-Piraján, *Colloids Surf. A* **496**, 100–113 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.049>
67. A. Jentys, K. Kleestorfer, H. Vinek, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 321–328 (1999). [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00265-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00265-0)
68. K. Marshall, G.L. Ridgewell, C.H. Rochester, J.J. Simpson, *Chem. Ind.* 775 (1974).
69. M.E.Z. Velthoen, S. Nab, B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 21647–21659 (2018)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Affiliations

Mayara R. Alves¹ · Mateus F. Paiva¹  · Pablo T. A. Campos¹ · Elon F. de Freitas¹  · Maria Clara H. Clemente¹  · Gesley Alex V. Martins¹  · Alceu T. Silveira Jr.² · Luis C. Cides da Silva³  · Marcia C. A. Fantini³  · Sílvia C. L. Dias¹  · José A. Dias¹ 

Mayara R. Alves
<http://www.labcat.unb.br>

Mateus F. Paiva
<http://www.labcat.unb.br>

Pablo T. A. Campos
<http://www.labcat.unb.br>

Elon F. de Freitas
<http://www.labcat.unb.br>

Maria Clara H. Clemente
<http://www.labcat.unb.br>

Gesley Alex V. Martins
<http://www.labcat.unb.br>

Alceu T. Silveira Jr.
alceu@iq.usp.br

Luis C. Cides da Silva
luisvides@gmail.com

Marcia C. A. Fantini
mfantini@if.usp.br

Sílvia C. L. Dias
<http://www.labcat.unb.br>

- ¹ Universidade de Brasília – Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte - Instituto de Química - Laboratório de Catálise, Brasília, DF 70910-900, Brazil
- ² Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Butantã, São Paulo, SP 05508-000, Brazil
- ³ Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Cidade Universitária, Rua do Matão N° 1371, São Paulo, SP 05508-090, Brazil