RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 04/07/2021.

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Híbridos ureasil-poliéter conjugados com zeólitas MFI para acetilação do glicerol

ELEN MARIA FELICIANO PEREIRA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Pereira, Elen Maria Feliciano
P436h Híbridos ureasil-poliéter conjugados com zeólitas MFI para acetilação do glicerol / Elen Maria Feliciano Pereira. – Araraquara : [s.n.], 2019
66 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli

1. Glicerina. 2. Zeólitas. 3. Processo sol-gel. 4. Catálise heterogênea. 5. Tecnologia química. I. Título.

Bibliotecária Responsável: Valéria Aparecida Moreira Novelli - CRB/8 4634

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Híbridos ureasil-poliéter conjulgados com zeólitas MFI para acetilação do glicerol"

AUTORA: ELEN MARIA FELICIANO PEREIRA
ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profª. Drª. LEILA APARECIDA CHIAVACCI FAVORIN
Departamento de Fármacos e Medicamentos / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA
Labquim-Laboratório de Pesquisa em Química / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca

Araraquara, 04 de julho de 2019

DADOS CURRICULARES

Nome Elen Maria Feliciano Pereira

Brasileira – data nascimento 28/02/1992

E-mail elen.mf.pereira@gmail.com

Endereço:

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM). Rua Prpf. Francisco Degni, 55. Jd. Quitandinha, CEP: 14800-900 – Araraquara – SP. Telefone 16 3301 – 9758.

Formação acadêmica

2011-2016 Bacharelado em Química –Instituto de Química —Universidade Estadual Paulista - Campus Araraquara

Produção Bibliográfica

Possato, L.G. et al Controlling the porosity and crystallinity of MgO catalysts by addition of surfactant in the sol-gel synthesis. Catalysis Today, v. 1, p.,1, 2018

Participação em eventos científicos:

XVII Brazilian Materials Research Society Meeting – SBPMat 2018 (Natal – RN de 16 a 20 de setembro de 2018). Apresentação de trabalho oral : Correlations between catalytic activity and swelling behavior of zeolite loaded organic-inorganic hybrid materials.

Outros:

Colaboradora no projeto de pesquisa intitulado "*Correlations between catalytic activity and swelling behavior of zeolite loaded organic-inorganic hybrid materials*" realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas. Proposta 20170303

Colaboradora no projeto de pesquisa intitulado "*In situ SAXS measurements during programmed temperature change: study of the Li+/Eu3+ co-dopage on the nano-structural properties of siloxano-polyehter hybrid materials*" realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas. Proposta 20170749

Colaboradora no projeto de pesquisa intitulado "*Formation of TiO2/SO42- - foams from the sol-gel process associated to emulsion templates: in situ SAXS measurements during programmed temperature change*" realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas. Proposta 201780278

Este trabalho é dedicado aos meus pais, João e Elizabete, e ao meu irmão João Victor por terem sido meu alicerce quando eu mais precisei durante todos esses anos e por nunca terem desistido de mim quando nem eu mesma acreditava mais.

AGRADECIMENTOS

Por toda ajuda e confiança depositada em mim por minha família durante todos esses anos, vocês são meu porto seguro sempre. Eu amo vocês.

Pela orientação do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

A Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli e ao Dr. Peter Hammer por todos os momentos divididos na convivência de laboratório durante todos esses anos.

A Paula, por mesmo no fim da caminhada, ter sido fundamental para que os momentos dentro e fora do laboratório se tornassem prazerosos, mesmo quando o que nos restava era passar a madrugada trabalhando. Obrigada por me deixar receber um pouco do amor dos seus bichinhos!

A Karina, por ter sido talvez, a pessoa que mais acreditou e acredita em mim em Araraquara. Poder ter você por perto é fundamental para mim.

A Bruna, por estar presente em minha caminhada mesmo de longe durante todos esses anos, você é muito mais do que minha melhor amiga, sabe bem disso. Obrigada!

Ao Gustavo, por ter aceitado a me ajudar lá no começo, por ter me aturado tantas vezes com minhas dúvidas e reclamações. Se esse trabalho chegou ao fim, você tem grande parcela nisso. Espero um dia poder ajudar alguém nesse meio acadêmico tanto ou mais quanto você me ajudou.

Pela acessibilidade ao o Grupo de Pesquisa em Catálise, na pessoa do Prof. Dr. Leandro Martins.

Aos colegas de GFQM por todos os momentos de descontração e discussões que mostram que o diferente também importa.

Aos servidores do Departamento de Fisíco-Química e Bioquímica e Tecnologia Química. E a todo o Instituto de Química.

Pela oportunidade dos experimentos e de aprendizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

As agências de fomento FAPESP, CAPES e CNPq.

“Cada um de nós compõe a sua história. Cada ser em si carrega o dom de ser capaz e ser feliz.”
Almir Sater

RESUMO

Neste trabalho a metodologia sol-gel foi utilizada para a preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) à base de óxido de poli-etileno (PEO), ligado de forma covalente com o agente acoplador 3(isocianatopropil) – trietoxisilano (IsoTREOS) conjugados com um material zeolítico do tipo MFI, visando aplicações como catalisador para a reação de acetilação do glicerol e assim agregar valor a esse coproduto gerado na produção do biodiesel. O objetivo desta dissertação é demonstrar que o sinergismo entre híbridos do tipo siloxano-poliéter e as zeólitas pode ser explorado na produção de hidrogéis com atividade catalítica. As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciaram a homogeneidade na dispersão do material zeolítico na matriz híbrida Os difratogramas de raios-X apresentaram os picos característicos da estrutura cristalina da zeolita ZSM-5 após a conjugação com a matriz U-PEO. Os resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) revelaram que não ocorre uma mudança significativa na temperatura de transição vítrea (T_g), após a conjugação da matriz híbrida com a zeólita e revelaram uma diminuição do pico endotérmico associado à fusão dos domínios cristalinos do PEO1900, indicando uma possível interação matriz-zeólita. As análises por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) confirmaram a interação entre a matriz híbrida e a zeólita pelo deslocamento das bandas associadas ao oxigênio tipo éter não coordenado. Medidas de Espalhamento de Raios X a baixo Ângulo (SAXS) mostraram que os reagentes de partida na reação de produção do solketal foram rapidamente absorvidos pela matriz híbrida levando um deslocamento de $q_{máx}$ de 2.37 para 1.31 nm^{-1} após 1 min de reação. As medidas da atividade catalítica frente à reação de acetilação do glicerol evidenciaram uma conversão de aproximadamente 40% após 10 mins de reação e uma alta seletividade durante o processo catalítico. Os resultados demonstraram que a matriz híbrida conjugada com a zeólita mantém uma atividade catalítica comparável a da zeolíta não conjugada.

Palavras Chave: glicerol, zeólita, híbridos orgânico-inorgânicos, catálise heterogênea, solketal

ABSTRACT

In this work the sol-gel methodology was used for the preparation of organic-inorganic hybrid (HOI) materials based on polyethylene oxide (PEO) - covalently bonded with the coupling agent 3 (isocyanatopropyl) triethoxysilane (IsoTREOS) conjugate with a zeolitic material of the MFI type, aiming at applications as catalyst for glycerol acetylation reaction and thus add value to this byproduct generated in biodiesel production. The objective of this dissertation is to demonstrate that the synergism between siloxane-polyether hybrids and zeolites can be explored in the production of catalytic activity hydrogels. Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes showed homogeneity in the dispersion of zeolite material in the hybrid matrix. XDR patterns showed the characteristic peaks of the ZSM-5 zeolite crystal structure after conjugation with the U-PEO matrix. Differential Scanning Calorimetry (DSC) results revealed that no significant change in glass transition temperature (Tg) occurs after conjugation of hybrid matrix with zeolite and revealed a decrease in endothermic peak associated with fusion of crystalline domains of PEO1900. , indicating a possible matrix-zeolite interaction. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyzes confirmed the interaction between the hybrid matrix and zeolite by shifting the bands associated with uncoordinated ether oxygen. Small-angle X-ray Scattering (SAXS) measurements showed that the starting reagents in the solketal production reaction were rapidly absorbed by the hybrid matrix leading a qmax shift from 2.37 to 1.31 nm-1 after 1 min of reaction. Measurements of catalytic activity in the glycerol acetylation reaction showed approximately 40% conversion after 10 mins of reaction and high selectivity during the catalytic process. The results showed that the zeolite-conjugated hybrid matrix maintains a catalytic activity comparable to that of unconjugated zeolite.

Keywords: glycerol, zeolites, organic-inorganic hybrids, heterogeneous catalysis, solketal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Principais setores de aplicação do glicerol	16
Figura 2	Estrutura de construção primária (tetraedros TO4) que interagem para formar blocos estruturais de geometria diversa que se organizam para formar as estruturas que se conhece atualmente	20
Figura 3	Número de publicações encontradas com o termo MFI na base de dados www.scopus.com	22
Figura 4	Elementos da estrutura MFI (a) unidade de construção pentasil e (b) combinação dos sistemas de canais interconectados	22
Figura 5	Estrutura dos canais retos com abertura circulares e os canais sinusoidais com aberturas elípticas.	23
Figura 6	Reações de maior importância com o glicerol como reagente	25
Figura 7	Mecanismo de reação da formação do produto da acetilação do glicerol (a) formação do hemicetal (b) formação do solketal	26
Figura 8	Aplicações dos materiais HOI em diferentes áreas	27
Figura 9	Representação esquemática dos materiais HOI (a) classe I e (b) classe II	27
Figura 10	Representação dos materiais híbridos do tipo siloxano-poliéter. A magnificação das regiões mostra a cadeia orgânica do PEO (esquerda), atuando como separador, e os nódulos formados pela reticulação –Si-O-Si- (direita) da matriz	28
Figura 11	Esquema dos mecanismos de hidrólise e condensação via catálise (a) ácida e (b) básica	31
Figura 12	Esquema reacional de modificação da zeólita para eliminar impurezas.	33
Figura 13	Esquema reacional para síntese do precursor híbrido	34
Figura 14	Formação do monolitos híbridos (U-PEO) e compósitos (U-PEO:Zeo)	35
Figura 15	Programação da temperatura utilizada para analises de DSC	37
Figura 16	Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos. (a) e (b) montagem do carrossel e (c) sistema imerso em banho com temperatura controlada.	38
Figura 17	Micrografias obtidas por MEV das amostras: (a) Matriz híbrida U-PEO, (b) Zeolíta MFI e (c) Compósito U-PEO:Zeo	40
Figura 18	Curvas termogravimétricas (a) TG e (b) DTG para as amostras do hibrido (U-PEO-preta), da zeólita (Zeo-azul) e do compósito conjugado (U-PEO:Zeo-vermelho)	42
Figura 19	Curvas de DSC para as amostras U-PEO (preta) e U-PEO:Zeo (vermelha).	44
Figura 20	Espectros de FTIR do U-PEO (preto), zeólita (azul) e U-PEO:Zeo (vermelhor): (a) total (b) entre 1800 – 400 cm-1 e (c) entre 1200-1000 cm-1	46
Figura 21	Segunda derivada dos espectros das amostras com o ajuste Gaussiano da região de interesse do espectro FTIR (a), U-PEO, (c) Zeo e (e) U-PEO:Zeo	49
Figura 22	Difratogramas de raios-X da matriz híbrida U-PEO, da Zeólita modificada e do compósito contendo a zeólita (U-PEO:Zeo)	50
Figura 23	Curvas de SAXS em escala log-log da matriz híbrida, da zeólita e matriz híbrida contendo a zeólita	52

Figura 24	Curvas de SASX tridimensionais em escala log-log durante a primeira hora de reação catalítica das medidas *in situ*	53
Figura 25	Curva de SASX do compósito U-PEO:Zeo (preta) e a curva pela lei de potência para subtração (vermelha) da função experimental.	54
Figura 26	Curvas de SASX obtidas por meio da subtração da lei de potência para o compósito durante a primeira hora de reação catalítica temporal das medidas *in si-tu.*	54
Figura 27	Evolução do $q_{máx}$ e da área do pico de correlação durante o intumescimento da matriz no meio reacional monitorado por meio das medidas de SAXS *in situ*	55
Figura 28	Conversão e seletividade ao solketal usando como catalisador a matriz pura e contendo zeólita para reação de acetilação do glicerol	56
Figura 29	Conversão da matriz híbrida com zeólita e da estrutura zeolítica para acetilação do glicerol	59

LISTA DE ABREVIATURAS

U-PEO	Ureasil-poliéter
U-PEO:Zeo	Ureasil-poliéter conjugado com zeólita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivada
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
Tg	Transição Vítrea
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios X
SAXS	Espalhamente de Raios X a Baixo Ângulo
HOI	Híbridos Orgânico-Inorgânicos
Ocarb	Oxigêncio Carbonil
Oéter	Oxigênio Éter
PEO	Òxio de polietileno
PEO 1900	O,O'-bis(2-aminopropil) –poli(óxido de etileno oxide) de massa molar 1900 g·mol-1
IsoTREOS	3-isocianato propiltrietoxi silano
ΔCp	Capacidade calorífica
ΔHf	Entalpia de fusão
ΔHp	Entalpia de fusão do PEO 100% cristalino
Dc	Grau de Cristalinidade

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades Físico-Químicas do Glicerol	24
Tabela 2	Quantidades iniciais dos reagentes necessários para síntese de 25 g do precursor híbridos U-PEO.	34
Tabela 3	Principais resultados obtidos das análises térmicas	44
Tabela 4	Atribuição das bandas observadas no FTIR	45

SUMÁRIO

1.1 Introdução 17
1.2 Objetivos 18
1.2.1 Objetivo Geral 18
1.2.2 Objetivos Específicos 18
CAPÍTULO 2: 20
ESTADO DA ARTE 20
2.1 Zeólitas 21
2.2 Zeólitas da classe MFI 22
2.3 Glicerol 24
2.3.1 Sínteses envolvendo o glicerol 25
2.4 Híbridos Orgânico-Inorgânicos 27
2.5. Híbridos ureasil-poliéter 29
2.6. Processo Sol-Gel 30
CAPÍTULO 3 33
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 33
3.1 Materiais 34
3.2 Procedimento Experimental 34
3.2.1 Modificação da zeólita 34
3.2.2 Síntese do precursor híbrido 35
3.2.3 Hidrólise e condensação do precursor. 36
3.3 Caracterização 37
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 37
3.3.2 Análise Termogravimétrica (TG) 37
3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 37
3.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 37
3.3.5 Difração de Raios X 38
3.3.6 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) 38
3.3.7 Ensaio catalítico 38
CAPÍTULO 4 40
RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
4.2 Comportamento térmico e estrutura molecular 42
4.2.1 Termodecomposição 42

4.2.3 Estrutura molecular 45
4.3 Cristalinidade e nanoestrutura 51
4.3.1 Difração de raios X (DRX) 51
4.3.2 Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS). 52
4.3 Teste catalítico 57
CAPÍTULO 5: 59
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS 59
5.1 Conclusões 60
5.2 Perspectivas Futuras 61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 62

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Com o avanço tecnológico em escala mundial, o aumento exponencial do consumo de energia se torna cada dia mais presente em nosso cotidiano. Desta maneira, tornam-se indispensáveis pesquisas voltadas para formas de energia alternativa, entre elas, o biodiesel tem se destacado, como fonte de energia renovável, devido a sua biodegradação, toxicidade reduzida e um perfil de emissão de gases inferior[1] quando comparado a combustíveis convencionais. Uma das rotas sintéticas mais populares para a produção de biodiesel é conhecida como reação de transesterificação, e considerada como a principal rota de obtenção do biodiesel, que é baseada na catálise básica[2] da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol ou etanol), gerando assim um coproduto denominado propano-1,2,3-triol, popularmente chamado de glicerol e comercialmente como glicerina.

Esta rota de produção de biodiesel tornou o glicerol uma matéria-prima amplamente disponível e de baixo custo, uma vez que a cada 9 Kg de biodiesel produzidos, 1 Kg de glicerol é gerado[1]. Como resultado desse crescente interesse na produção de biodiesel, um excedente de glicerol é obtido[3] e muitas vezes não consegue ser consumido em suas aplicações tradicionais. A **Figura 1** mostra que após refinado, o glicerol apresenta mais de 1500 aplicações, especialmente nas indústrias de cosméticos/farmacêutica e papel/celulose.

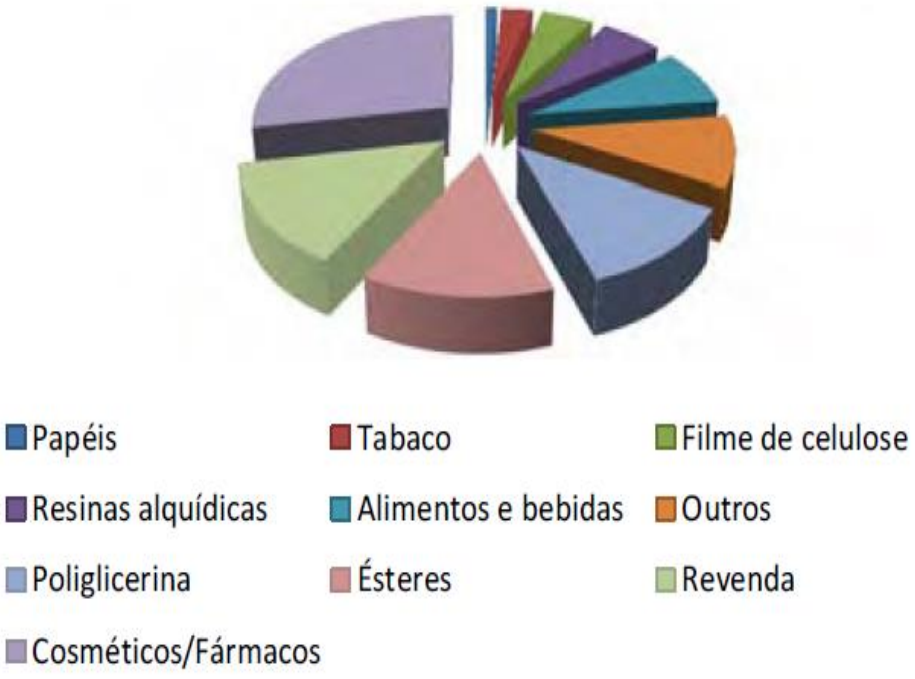

Figura 1: Principais setores de aplicação do glicerol[2].

Contudo, esse excesso de produção associado à cadeia do biodiesel não pode ser totalmente absorvido pelo mercado consumidor[1,4] leva ao desenvolvimento de novas abordagens tecnológicas para a utilização desse coproduto, como a conversão em moléculas químicas com maior valor agregado. Recentemente foi mostrado por Khayoon et al[5] e Zhang et al[1] que a reação de acetilação do glicerol obtendo como produto principal o solketal, utilizando catalisadores zeolíticos, é uma alternativa atraente para a valorização dessa matéria prima em excesso, uma vez que o produto gerado é amplamente utilizado em diversos setores como em flavorizantes, aromatizantes e na formulação de diesel e gasolina, aumentando as propriedades anticongelantes e reduzindo a viscosidade[6], além de reduzir a emissão de CO_2 e aldeídos[7] produzidos por esses combustíveis.

CAPÍTULO 5:

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

O presente trabalho mostrou que a conjugação de estruturas zeolíticas na matriz híbrida U-PEO possibilita a junção de dois mundos (polímeros orgânicos sintético e minerais zeoliticos) até então não explorados no desenvolvimento de materiais para microreatores.

O compósito U-PEO:Ze usado na acetilação do glicerol mostrou uma conversão catalítica crescente que passou de ~40% em 10 min para ~70% em 60 min de reação, evidenciando que sua atividade frente a produção do solketal, não sofreu alteração significtiva após a conjugação coma a matrix hibrida U- PEO.

Foi mostrado também que a conjugação da matriz híbrida com a estrutura zeolítica gerou um controle difusional quando comparado à reação da zeólita pura.

Os resultados da caracterização estrutural e térmica mostraram a eficiência da rota sol-gel na conjugação das matrizes híbridas com a zeólita. As características dos materiais iniciais se mantiveram após a conjugação resultando em propriedades de interesse como, por exemplo, o intumescimento da matriz híbrida, a atividade catalítica dos sítios ácidos da zeólita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ZHANG ,S.; ZHAO ,Z.; AO,Y. Design of highly efficient Zn-, Cu-, Ni- and Co-promoted M-AlPO4 solid acids: The acetalization of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**,v.496,p. 32–39; 2015

[2] MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONCALVES, V. L. C. Glycerochemistry: new products and processes from glycerin of biodiesel production. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648; 2009;

[3] TRIFOI, A. R.; AGACHI, P. Ș.; PAP, T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,v. 62,p. 804–814; 2016

[4] MANJUNATHAN, P., MARADUR, S. P., HALGERI, A.B., SHANBHAG, G. V. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystal-lite size and the role of acidity of beta zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**;v. 396,p. 47–54; 2015

[5] M.S. KHAYOON, B.H. HAMEED. Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni–Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v.464– 465, p. 191– 199; 2013

[6] SILVA, P H.R.; GONÇALVES, V L.C.; MOTA, C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. **Bioresource Technology**, v.101 p. 6225–6229; 2010

[7] BAGHERI, S.; JULKAPLI, N; MUHD,N.; YEHYE, W. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.41, p. 113–127; 2015

[8] GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise.Lisboa: Fundação Caloustre Gulbenkian,. p. 17-40; 2004

[9] POSSATO, L. G.Transformação do glicerol em compostos de interesse petroquímico catalisada por zeólitas com ordem hierárquica de poros Araraquara : [s.n], 2013 81 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

[10]WEITKAMP,J. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics 131 (1), pp. 175-188; 2000.

[11]FLANIGEN E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, v.137. p. 11-35; 2011

[12]ARGAUER, R. LANDOLT, G. R. US PATENT 3.702.886, 1972;

[13] www.scopus.com.br – Acessado em 06/06/2019

[14]RAMSARAN, A. Desilicated ZSM-5 zeolite as catalyst for the dehydration of ethanol. Philosophy Doctor Thesis. Concordia University Montreal, Quebec, Canada, 1996.

[15] CHAMINAND, J.; DJAKOVITCH, L.; GALLEZOT, P.; MARION, P.; PINEL, C.; & ROSIER, C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 359-361;2004.

[16] MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; SASTRE, E.; PÉREZ-PARIENTE, J. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1-4, p. 105-117;2004.

[17] BAGHERI, S., JULKAPLI, N. M., & YEHYE, W. A., Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,v 41, p. 113–127; 2015.

[18] KAUTZ J.; FELTRIN W.; SALES E. S.; EIFLER-LIMA V. L. E; MERLO, A. A. Reações de condensação do glicerol com compostos carbonílicos . Síntese, caracterização e aplicação em cristais líquidos. **Química. Nova**, Vol. 38, No. 8, p.1053-1062. 2015

[19] JOSÉ N. M.; ALMEIDA PRADO; L. A. S. DE, Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química. Nova**, Vol. 28, No. 2, p.281-288. 2005

[20] FINI, R. Sistemas híbridos orgânico-inorgânicos contendo nanopartículas magnéticas: aplicações em hipertermia magnética e liberação controlada de fármacos Araraquara : [s.n.], 2017 97 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

[21] BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; TANIA M. H. COSTA; MARCIA R. GALLAS; Materiais Híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel, **Química. Nova**, Vol. 32, No. 7, p.1926-1933. 2009

[22] HALL, P. G.; DAVIES, G. R.; MCINTYRE, J.; WARD, I. M; BANNISTER, D. J.; LE BROCQ, K. M. F. Ion conductivity in polysiloxane comb polymers with ethylene glycol. Polymer. Communications, v. 27, p.98-100. 1986

[23] FISH, D.; KHAN, I. M.; SMID, J. Conductivity of solid complexes of lithium perchlorate with poly{[-methoxyhexa(oxyethylene)ethoxy]methylsiloxane}. **Macromolecular. Chem. Rapid. Communications,** 1986, 7, 115-120

[24] CHAKER, J., A.; Correlações entre estrutura e propriedades de condução iônica em materiais híbridos siloxanopoli(propileno óxido), dopados com sais de sódio e potássio; 2004.164 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – SP, UNESP, Araraquara, 2004.

[25] MOLINA, E. F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V. Ligand exchange inducing efficient incorporation of CisPt derivatives into ureasil-PPO hybrid and their interactions with the multifunctional hybrid Network. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 27, p. 7931-7939. 2012.

[26] MOLINA, E. F.; MARÇAL, L.; CARVALHO, H. W. P.; NASSAR, E. J; CIUFFI, K. J. Triureasil gel as a multifunctional organic-inorganic hybrid matrix. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 1575-1582, 2013.

[27] LOPES, L.; MOLINA, E. F.; CHIAVACCII, L. A.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V.; PULCINELLI, S. H. Drug-matrix interaction of sodium diclofenac incorporated into ureasil-poly(ethylene oxide) hybrid materials. **RSC Advances**, v.2, n.13, p.5629-5636. 2012.

[28] SANTILLII, C. V.; CHIAVACCI, L. A.; LOPES, L.; PULCINELLI, S. H.; OLIVEIRA, A. G. Controlled drug release from Ureasil-polyether hybrid materials. **Chemistry of Materials,** v. 21, n. 5, p.463-467. 2009.

[29] DAHMOUCHE K.; CARLOS, L. D.; ZEABERMUDEZ, V. DE; SÁ FERREIRA, R. A.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Structural modelling of Eu3+-based siloxanepoly(oxyethylene) nanohybrids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3249-3257. 2001.

[30] MOLINA, E. F. Matrizes híbridas siloxano-poliéter para liberação controlada de fármacos. 2010. 168 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

[31] CAETANO, B. L.; GUIBERT, C. ; FINI, R. ; FRESNAIS, J. ; PULCINELLI, S. H. ; MENAGER, C. ; SANTILLI, C. V. . Magnetic hyperthermia-induced drug release from ureasil-PEO-γ-Fe_2O_3 nanocomposites. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, v. 6, p. 63291-63295. 2016.

[32] LIGHTFIIT, P.; NOWINSKI, J. L.; BRUCE, P. G. Crystal structures of the polymer electrolytes poly(ethylene oxide)4:MSCN (M = NH4, K). Journal of the American Chemical Society., v.116 p.7469-7470. 1994.

[33] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. INTRODUCTION. In:. Sol-gel science. San Diego: Academic Press,. Chap. 1, p.1-18, 1990

[34] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.171-180. 1995.

[35] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v.25, n.5, p.835-841.2002.

[36] GAWEL, B.; GAWEL, K.; OYE, G. Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials. **Materials**, v.3, n.4, p.2815-2833.2010.

[37] PALÁCIO, G. BOYER, D.AMIEN ; THERIAS, S. ; PULCINELLI, S. H. ; MAHIOU, R. ; CHADEYRON, G. ; SANTILLI, C. V. . Accelerated ultraviolet aging of structural and luminescent properties of the ureasil-polyether hybrid materials U-PEO:$Eu3^{+}$ and U-PPO:$Eu3^{+}$. **Polymer**, v.177, p.102-110, 2019.

[38] DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Small-Angle X-ray Scattering Study of Sol−Gelderived siloxane−PEG and siloxane−PPG hybrid materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, 4937-4942. 1999.

[39] PALÁCIO,G.- Condutores Iônicos Transparentes e Materiais Fluorescentes Baseados em Blendas Híbridas PEO/PPO – Siloxano 2016, Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

[40] MENDES, J. Formadores de filmes híbridos orgânicos inorgânicos do tipo ureasilpoliéter para liberação controlada de fármacos. 2012. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012

[41] MOLINA, E. F.; JESUS, C. R. N.; CHIAVACCI, L. A.; PULCINELLI, S. H.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. Ureasil-polyether hybrid blend with tuneable hydrophilic/hydrophobic features based on U-PEO1900 and U-PPO400 mixtures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.70, n.2, p.317-328. 2014.

[42] MOLINA, E. F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BLANCHANDIN, S.; BRIOIS, V. Controlled cisplatin delivery from ureasil-PEO1900 hybrid matrix. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 10, p. 3461-3466, 2010.

[43] STRAWHECKER, K. E. MANIAS, E.; Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide) in the Presence of Na+ Montmorillonite Fillers; Chemistry of. Materials,v.15, p.844-849. 2003.

[44] NUNES S. C.; DE ZEA BERMUDEZ V.; D.OSTROVSKII; SILVA M. M.; BARROS, S.; SMITH, M. J., CARLOS, L. D. ROCHA, J., AND . MORALES, E, Diurea Cross-Linked Poly(oxyethylene)Siloxane Ormolytes for Lithium Batteries **Journal of The Electrochemical Society**, 152, 2 A429-A438 2005

[45] DE ZEA BERMUDEZ, V.; OSTROVSKII D; GONÇALVES M. C.; CARLOS L. D.; SA FERREIRA, R.E A.; REISA L. AND JACOBSSON, P. Urethane cross-linked poly(oxyethylene)/siliceous nanohybrids doped with $Eu3^{+}$ ions.Phys. Chem. Chem. Phys. ,v.6,p.638–648 2004.

[46] NUNES, S.C; DE ZEA BERMUDEZ, V.; OSTROVSKII, D; BARBOSA, P.C.; SILVA, M.M; SMITH, M.J.. Cationic and anionic environments in LiTFSI-doped di-ureasils with application in solid-state electrochromic devices.**Chemical Physics**,v.345, p.32-40. 2008.

[47] COUDURIER,G; NACCACHE, C.; AND C. VEDRINE J. Uses of I.R. Spectroscopy in identifying ZSM Zeolite Structure, Journal of the . **Chemical Society, Chemical Commun.ications**. 1982.

[48] JANSEN, J. C.; VAN DER GAAG; F.J. AND . VAN BEKKUM,H. IDENTIFICATION OF ZSM-TYPE AND OTHER 5-RING CONTAINING ZEOLITES BY I.R. SPECTROSCOPY, **ZEOLITES**, V. 4, p.369-372.1984.

[49] FERNANDES, M.; BARBOSA, P. C.; SILVA, M.; SMITH, M. J. & DE ZEA BERMUDEZ, V.. Di-ureasil hybrids doped with LiBF4: Spectroscopic study of the ionic interactions and hydrogen bonding. **Materials Chemistry and Physics**, v.129, p.385-393. 2011.

[50] http://www.iza-online.org – Acessado em 05/06/2019

[51] CHIAVACCI, L. A.; DAHMOUCHE, K.; SILVA, N. J. O.; CARLOS, L. D.; AMARAL, V. S.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V.; CRAIEVICH, A. F. Effect of presence of an acid catalyst on structure and properties of iron-doped siloxanepolyoxyethylene nanocomposites prepared by sol-gel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.345-346, p.585-590. 2004.

[52] Database of structure of International Zeolite Association – Acessado em 06/06/2019

[53] PAREDES, M.; PULCINELLI, S. H.; PENICHE, C.; GONÇALVES, V.; SANTILLI, C. V. Chitosan/(ureasil-PEO hybrid) blend for drug delivery. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.72, n.2, p.233-238. 2014.

[54] CHAKER, J. A.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI S. H.; DAHMOUCHE, K.; BRIOIS, V.; JUDEINSTEIN, P. Multi-scale structural description of siloxane-PPO hybrid ionic conductors doped by sodium salts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n.8, p.744-757. 2007.

[55] ZAIONCZ, S.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. SAXS characterization of new nanocomposites based on epoxy resin/Siloxane/MMA/acrylic acid hybrid materials. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.295, n.3, p.243-255. 2010.

[56] RIELLO, P.; MINESSO, A.; CRAIEVICH, A.; BENEDETTI, A. Synchrotron SAXS study of the mechanisms of aggregation of sulfate zirconia sols. **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, n.15, p.3390-3399. 2003.

[57] www.acros.com//portal/alias__Rainbow/lang__en/tabID__41/DesktopDefaul.aspx.

Acessado em 30/06/2019

[58] PAREDES ZALDIVAR, Mayté. Materiais híbridos Ureasil-polióxido de etileno/quitosana para aplicação na liberação controlada de fármacos. 2015. 144 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Quimica., 2015.