

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

P436h Pereira, Elen Maria Feliciano
 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.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Híbridos ureasil-poliéter conjugados 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:



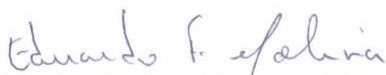
Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. 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-polyether 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 Prof^a Dr^a 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 Físico-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 zeólita 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 $q_{\text{máx}}$ 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 zeólita 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 (T_g) 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 q_{max} 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 hemiacetal (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 análises 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) Zeólita MFI e (c) Compósito U-PEO:Zeo	40
Figura 18	Curvas termogravimétricas (a) TG e (b) DTG para as amostras do híbrido (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 (vermelho): (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 <i>in situ</i>	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 <i>in si-tu</i> .	54
Figura 27	Evolução do $q_{\text{máx}}$ e da área do pico de correlação durante o intumescimento da matriz no meio reacional monitorado por meio das medidas de SAXS <i>in situ</i>	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 hídrida 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	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
HOI	Híbridos Orgânico-Inorgânicos
Ocarb	Oxigênio Carbonil
Oéter	Oxigênio Éter
PEO	Óxio de polietileno
PEO 1900	O,O'-bis(2-aminopropil) –poli(óxido de etileno oxide) de massa molar 1900 g·mol ⁻¹
IsoTREOS	3-isocianato propiltriethoxi silano
ΔC_p	Capacidade calorífica
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_p	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 inferior¹ 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 básica² 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 gerado¹. Como resultado desse crescente interesse na produção de biodiesel, um excedente de glicerol é obtido³ 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.

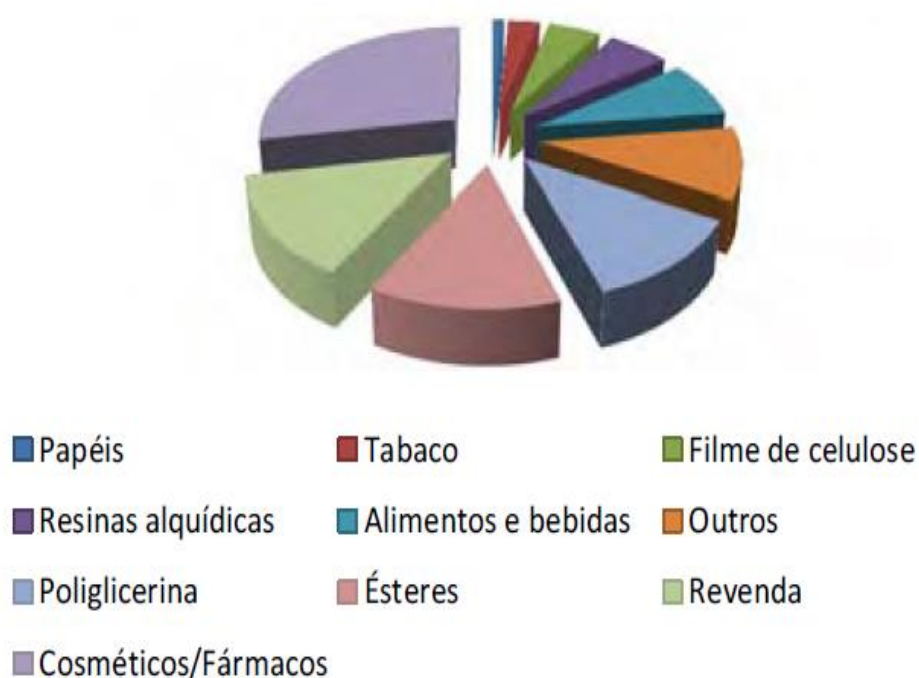


Figura 1: Principais setores de aplicação do glicerol².

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 al⁵ e Zhang et al¹ 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 viscosidade⁶, além de reduzir a emissão de CO₂ e aldeídos⁷ produzidos por esses combustíveis.

1.2 Objetivos e Etapas

1.2.1 Objetivo Geral

Desta maneira, o objetivo geral deste trabalho é o desenvolver novos materiais, sintetizados pela rota sol-gel, a base de ureasil-poliéter, conjugados com zeólita da classe MFI, e a avaliação do potencial catalítico, destes novos materiais, para aplicação como catalisadores insolúveis na reação de acetilação do glicerol e produção do solketal.

1.2.2 Etapas

Este objetivo geral é acompanhado da avaliação da adição de zeólita, do tipo MFI, nas propriedades morfológicas, térmicas, estruturais e nanoestruturais das matrizes híbridas do U-PEO. Desta maneira, algumas etapas se tornam indispensáveis, entre elas:

- Síntese do novo material compósito U-PEO:Zeo:
 - Adequação da rota sol-gel para a conjugação do catalisador no interior da matriz U-PEO;
- Influência da adição de zeólita, do tipo MFI, na estrutura da matriz por meio de:
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - Análise Termogravimétrica (TG);
 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

- Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
 - Difração de Raios X (DRX);
 - Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS);
- Avaliação da atividade catalítica.

CAPÍTULO 2:

ESTADO DA ARTE

2.1 Zeólitas

De origem grega, o termo zeólita, de *Zeo* (ferver) e *Lithos* (pedra), foi utilizado pela primeira vez em 1756 quando Axel Fredrick Cronsted, um mineralogista sueco, observou que ao esquentar o mineral, hoje denominado estilbita, ocorria a eliminação de vapor de água, originário da evaporação da água presente nos microporos da estrutura. Hoje em dia, esse termo é atribuído a uma série de aluminossilicatos cristalinos contendo um ou mais metais alcalinos ou alcalinos terrosos como compensadores de cargas². Esses materiais apresentam estrutura cristalina altamente ordenada com arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al) ligados por átomos de oxigênio, para formar estruturas maiores, e finalmente, as redes cristalinas⁸, como mostra a **Figura 2**.

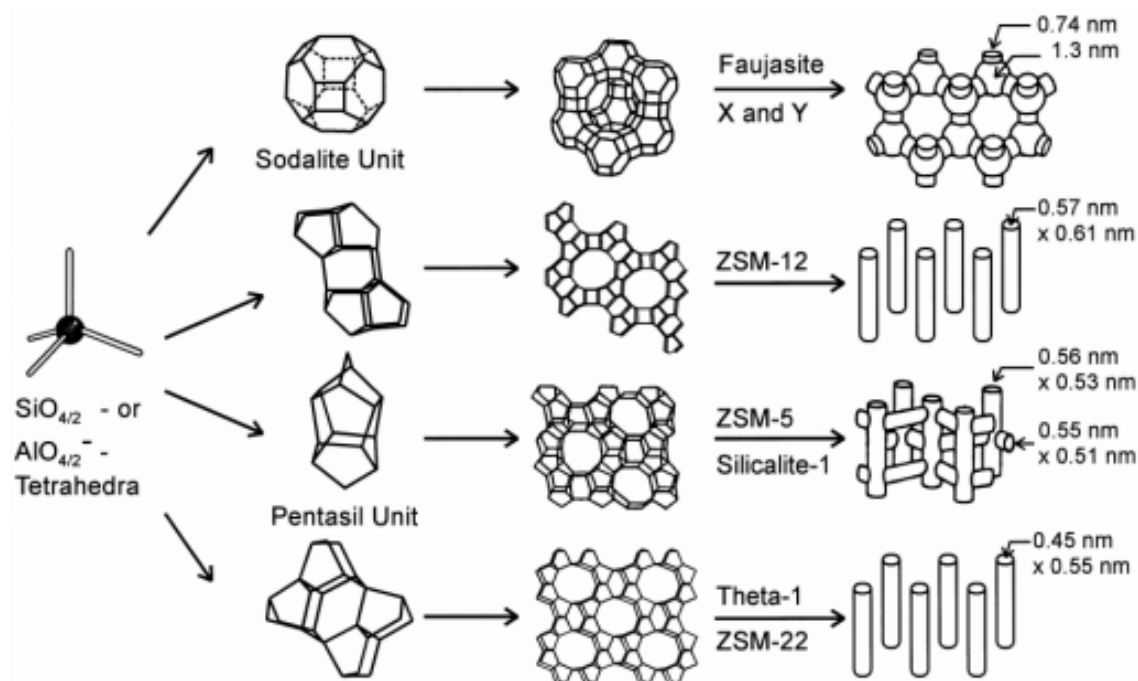


Figura 2: Estrutura de construção primária (tetraedros TO_4) que interagem para formar blocos estruturais de geometria diversa que se organizam para formar as estruturas que se conhece atualmente⁸.

As zeólitas apresentam fórmula química $M_{2/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$, onde “n” é a valência do cátion compensador de carga M e os sub índices “x” e “y” podem variar de $0 \leq x$ e/ou $y \leq 1$, segundo a regra de Loewenstein⁹ gerando assim uma diversidade de estruturas. Mesmo existindo uma vasta diversidade de estruturas naturais, como a faujasita, estilbita, etc, o ramo industrial e tecnológico não mede esforços para o desenvolvimento de zeólitas sintéticas a fim de minimizar desvantagens, geralmente encontrada em zeólitas naturais, como por exemplo, a presença de impurezas e irregularidades estruturais. Além disso, a possibilidade de sintetizar estruturas não existentes na natureza amplia a gama de aplicação desses materiais¹⁰, podendo ser

citados como, por exemplo, catalisadores trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura, indústrias de refino do petróleo e petroquímica⁹. Dentre estas aplicações, as zeólitas apresentam alta eficiência como catalisadores e esta propriedade se deve a algumas características peculiares desses materiais, como:

- Alta área específica;
- Propriedades de adsorção variando de espécies altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- Canais e cavidades de tamanho compatível com a maioria das moléculas, usadas na indústria, como matéria-prima;
- Morfologia complexa na formação de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, por exemplo, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição¹¹.

2.2 Zeólitas da classe MFI

Pertencente à classe sintética, a zeólita de estrutura MFI chama atenção pela possibilidade de aplicação em diversos processos industriais, seja em processos de separação ou como catalisador, despertando o interesse de profissionais de diversas áreas da ciência. Este fato é ilustrado na **Figura 3**, onde é possível observar o número de publicações como resultado para a busca do termo MFI na base de publicações científicas Scopus¹³.

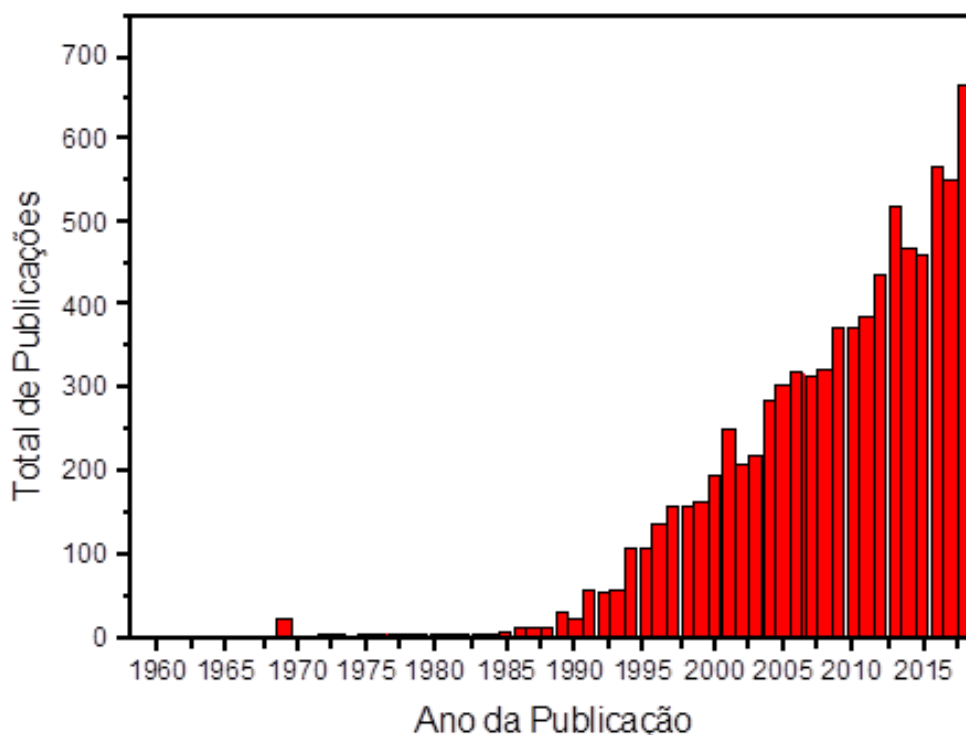


Figura 3: Número de publicações encontradas com o termo MFI na base de dados www.scopus.com
Elaborado pelo autor

A estrutura MFI é caracterizada por possuir uma unidade de construção chamada de pentasil, **Figura 4 a**, que pode ser descrita como a combinação de dois sistemas de canais interconectados, um deles formando canais retos e o outro formando canais sinusoidais ou "zig-zag"¹⁴, como mostra a **Figura 4 b**. Os canais retos possuem poros com aberturas de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, enquanto os canais sinusoidais possuem poros com abertura de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, como destacado na **Figura 5**. Possuindo canais de anéis 10 membros, a diferença entre eles se dá nas aberturas dos canais, enquanto os retos apresentam abertura cilíndrica, os sinusoidais apresentam abertura elípticas¹⁴.

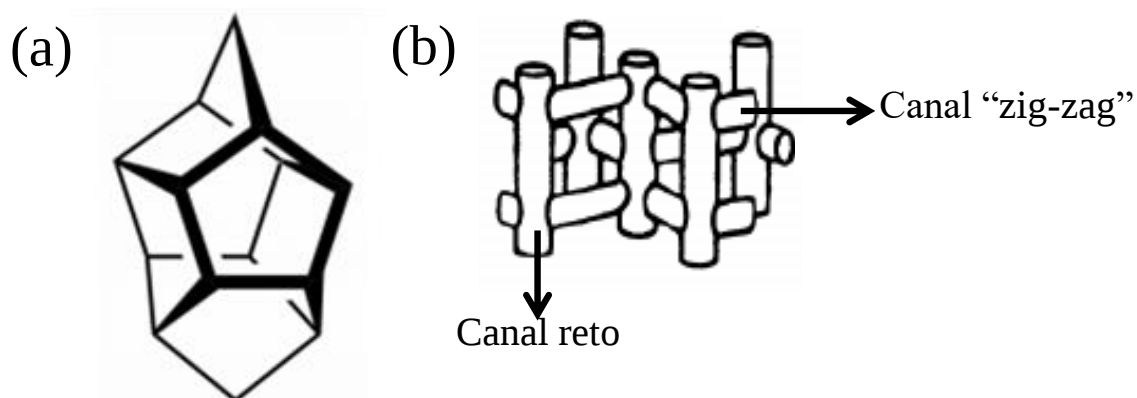


Figura 4: Elementos da estrutura MFI (a) unidade de construção pentasil e (b) combinação dos sistemas de canais interconectados.

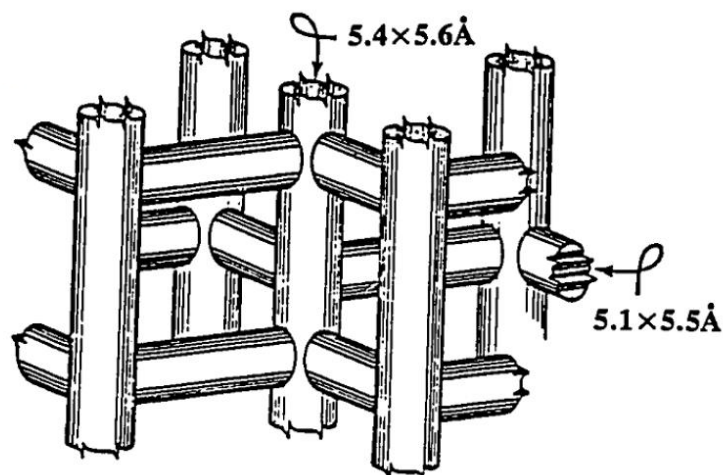


Figura 5: Estrutura dos canais retos com abertura circulares e os canais sinusoidais com aberturas elípticas.

Foi no ano de 1972 que os pesquisadores Robert J. Argauer e George R. Landolt, da então *Mobil Oil Corporation*, relataram pela primeira vez a síntese da zeólita, denominada ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil), possibilitando assim um melhor entendimento a respeito das propriedades e estrutura da zeólita MFI.

2.3 Glicerol

O 1,2,3-propanotriol, ou glicerol, é um álcool trihidroxilado, líquido, translúcido, viscoso, de gosto doce e higroscópico, completamente solúvel em etanol e em água, pouco solúvel em solventes orgânicos como acetato de etila e insolúvel em hidrocarbonetos, enquanto que glicerina é o nome atribuído aos produtos comerciais que contem uma pureza acima de 95% de glicerol⁹.

Descoberto em 1779 por Scheele⁹, quando realizou o aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva, o glicerol recebeu na época o nome de “o doce princípio das gorduras”. Ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, assim como em todas as células animais e vegetais na forma de lipídios sendo possível sua síntese através do propeno, processo conhecido desde 1949⁹. As propriedades físico-químicas do glicerol são apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas do Glicerol⁵⁷

Estado Físico	Líquido Viscoso
Aparência	Claro
Odor	Leve
pH (100g/L sol. Aq.)	5
Ponto de Fusão (°C)	18
Ponto de ebulição (°C)	290
Ponto de inflamação (°C)	160
Pressão de vapor (Pa) a 50°C	0.003
Densidade específica	1.261
Solubilidade	Solúvel em água
Temperatura de autoignição (°C)	400
Temperatura de decomposição (°C)	> 290
Viscosidade (20 °C, mPa.s)	1069
Tensão superficial (2 °C, mN/m)	63,4
Calor de vaporização (J/mol)	
55°C	88,12
95°C	76,02
Calor de formação (kJ/mol)	667,8
Condutividade térmica (W/m.K)	0,28

2.3.1 Sínteses envolvendo o glicerol

Devido à presença de três grupos hidroxila, o glicerol apresenta versatilidade e alta reatividade química, podendo ser convertido em produtos químicos de maior valor agregado e interesse científico⁴, a partir de diversas reações, como por exemplo, a hidrogenólise para produção de agente anticongelante e polímeros¹⁵, a síntese de ésteres para produção de gliceróis como surfactantes¹⁶, entre outras, como mostra o esquema apresentado na **Figura 6**.

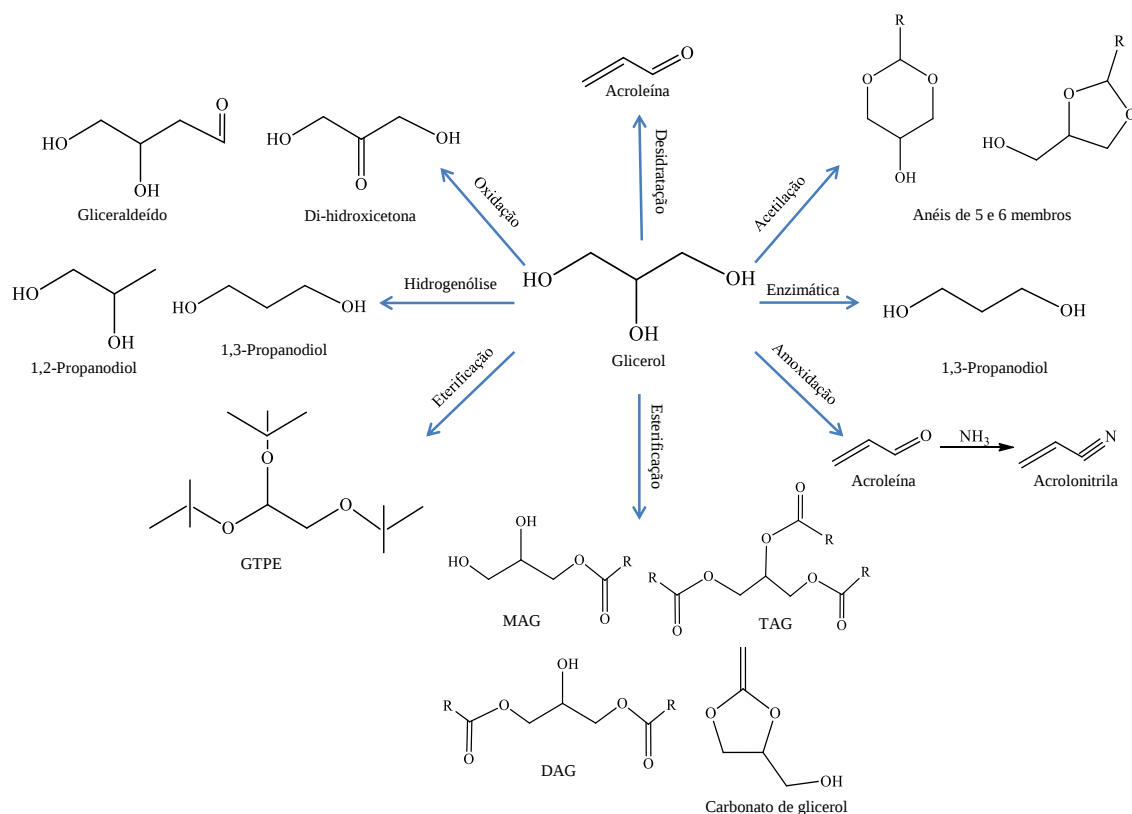


Figura 6: Reações de maior importância com o glicerol como reagente ^{Adaptada 17}

Entre estas possibilidades, está a formação de acetais e cetais, substâncias obtidas pela reação de álcoois com aldeídos ou cetonas, catalisadas em meio ácido. Estas substâncias apresentam diversas aplicações, destacando-se o uso como aditivos para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina¹⁷. As reações do glicerol com aldeídos, em geral, fornecem dois acetais; um com anel de cinco carbonos e outro com seis. Já nas reações com cetonas, forma-se, quase que exclusivamente, o cetal com cinco carbonos, denominado solketal, cujo mecanismo de formação está apresentado na **Figura 7**¹⁸.

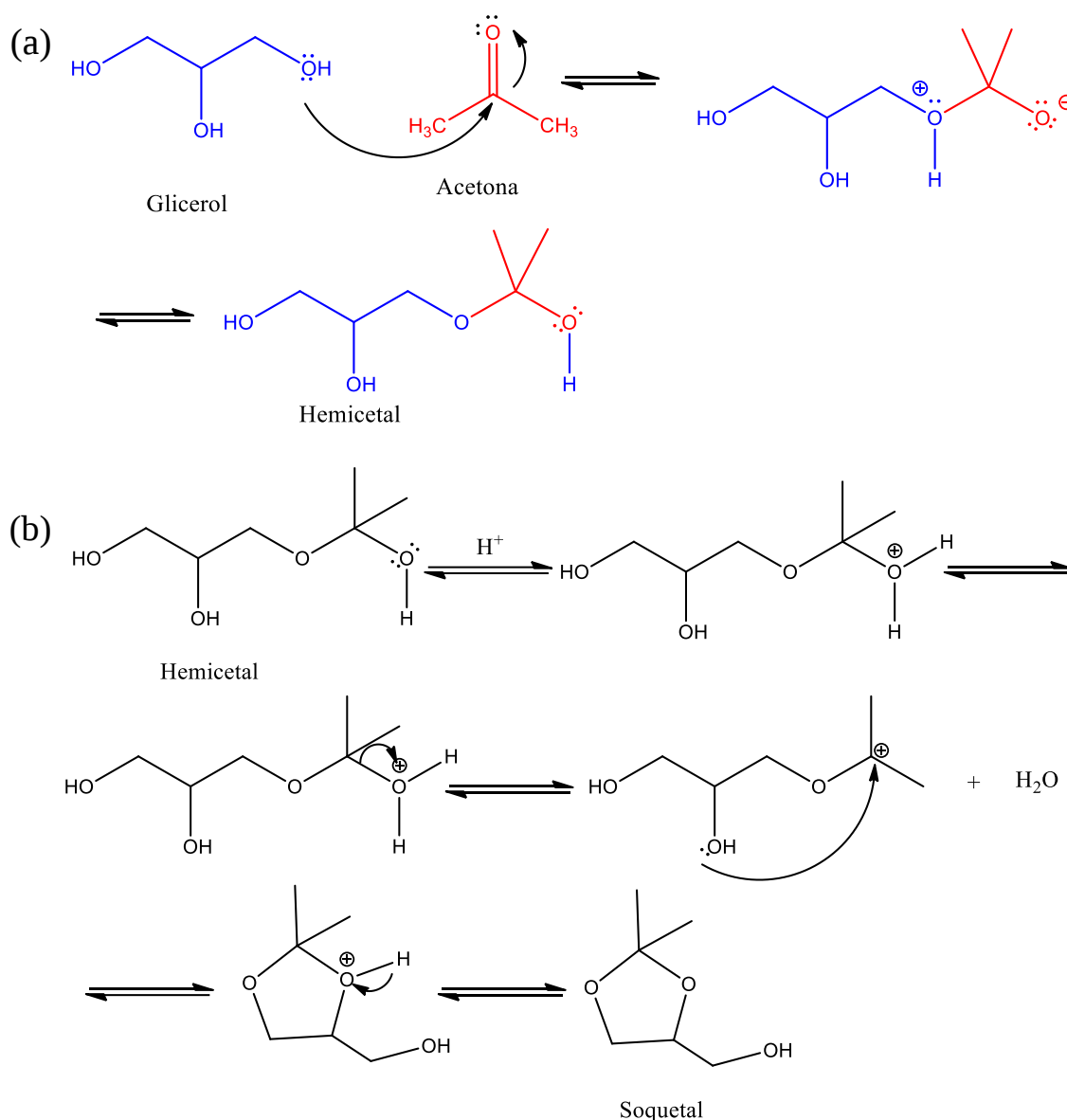


Figura 7: Mecanismo de reação da formação do produto da acetilação do glicerol (a) formação do hemicetal (b) formação do solketal¹⁸.

2.4 Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) são preparados pela conjugação, em nível molecular, de componentes orgânicos e inorgânicos o que resulta em nanoestruturas únicas e propriedades funcionais de grande interesse comercial e tecnológico, a partir da combinação da estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a facilidade de processamento dos polímeros orgânicos¹⁹. Esta sinergia de propriedades permite o desenvolvimento de novos materiais aplicados em diferentes campos da tecnologia. Um esquema de onde estes materiais podem ser aplicados é mostrado na **Figura 8**.

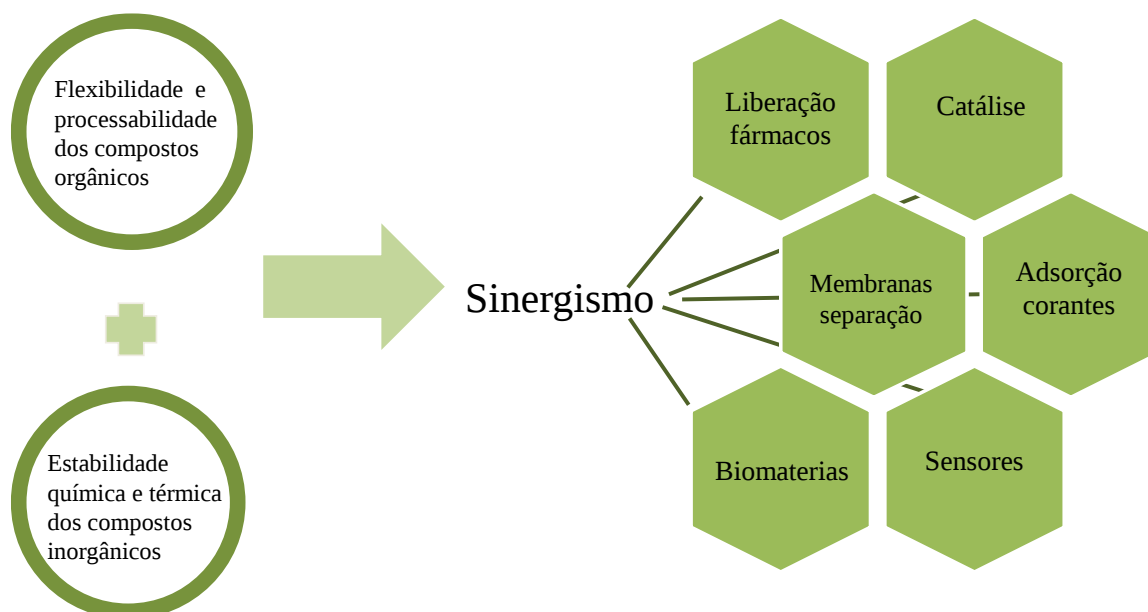


Figura 8: Aplicações dos materiais HOI em diferentes áreas Adaptada 20

HOI são definidos como nanocompósitos, materiais no qual os componentes orgânicos e inorgânicos apresentam distribuição de pelo menos uma das fases em escala nanométrica¹⁹, e podem ser classificados de acordo com a natureza de sua interface em Classe I ou Classe II:

- Classe I: Componentes orgânicos e inorgânicos são conectados por meio de ligações de hidrogênio, força de Van der Waals ou ligação iônica, **Figura 9(a)**;
- Classe II: Componentes orgânicos e inorgânicos são ligados covalentemente ou por ligações iônica-covalentes, **Figura 9(b)**.

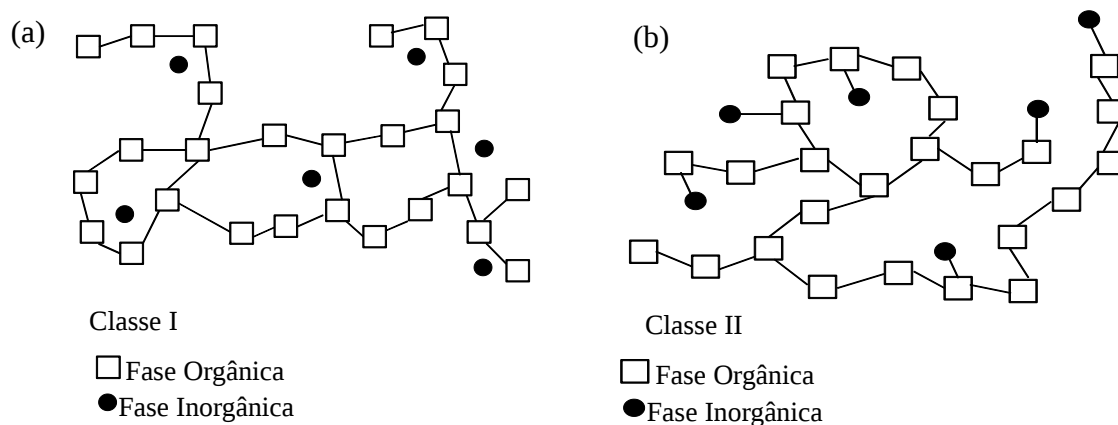


Figura 9: Representação esquemática dos materiais HOI (a) classe I e (b) classe II²¹.

2.5. Híbridos ureasil-poliéter

Dentro do vasto universo dos HOI, destacam-se os óxidos de silício (sílicas, silicatos, silanos, etc), como o caso dos materiais híbridos siloxano-poliéter, também chamados de ureasil-poliéter, sintetizados pela primeira vez por Hall et al²² e Smid et al²³ seguidos pela investigação de Spindler e Shriver²⁴. Nesses híbridos os domínios de siloxano, formados por ligações -Si-O-Si-, atuam como pontos de reticulação das cadeias poliméricas do poliéter, como mostra a **Figura 10**, dando origem assim a uma rede tridimensional²⁵⁻²⁹. As principais propriedades destes materiais são a biocompatibilidade, boa resistência mecânica, transparência e flexibilidade^{25,27}, justificando assim seu grande interesse científico-tecnológico.

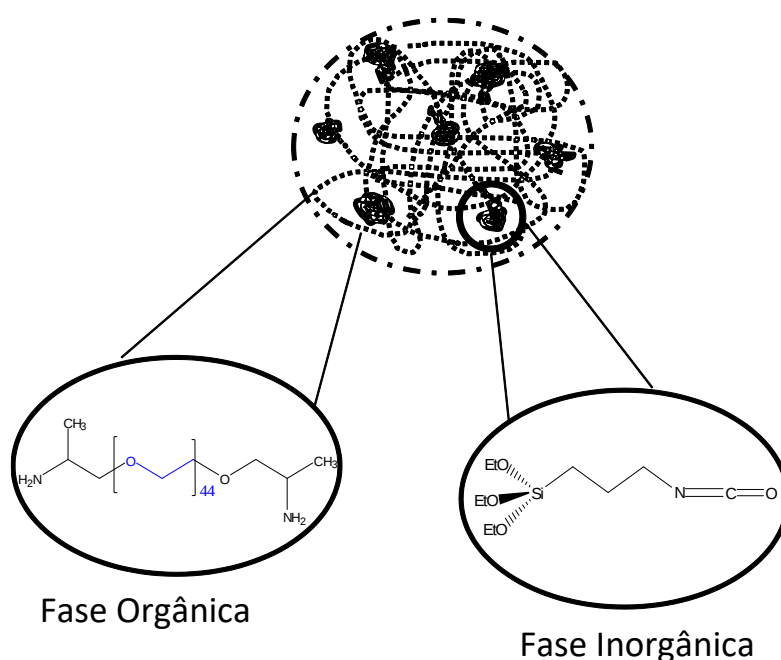


Figura 10: Representação dos materiais híbridos do tipo siloxano-poliéter. A magnificação das regiões mostra a cadeia orgânica do PEO (esquerda), atuando como separador, e os nódulos formados pela reticulação -Si-O-Si- (direita) da matriz.

A rede híbrida desses materiais siloxano-poliéter apresentam dois possíveis sítios de coordenação diferentes, o oxigênio da carbonila (O_{carb}), presente no grupo ureia e o oxigênio tipo éter (O_{eter}), proveniente dos monômeros que compõe o PEO³⁰⁻²⁴. Estes diferentes sítios polares de coordenação são capazes de complexar, ou solvatar, praticamente todos os cátions dos elementos metálicos da tabela periódica, além de moléculas com atividade terapêutica (fármacos), agrotóxicos e fertilizantes, dentre outras moléculas³². Em função destas propriedades e características das matrizes híbridas siloxano-poliéter, torna-se possível explorar novas conjugações matriz-

moléculas, como o caso de estruturas zeolíticas, visando o desenvolvimento de novos compósitos com propriedades inéditas e consistentes com aplicações em catalise heterogênea.

Este material conjugado, inédito na literatura, que denominaremos U-PEO:Zeo, mostra um grande potencial para aplicação do conceito de catálise heterogênea, conhecido na literatura pela zeólita não incorporada, para a reação de formação do solketal¹⁸. Esta conjugação entre matriz-catalisador, utilizando de um suporte hidrofílico e insolúvel, com propriedades de hidrogel, ampliará o campo de aplicações das matrizes híbridas no que se refere ao desenvolvimento de novos microreatores. A vantagem destes novos materiais frente aos catalisadores convencionais, geralmente encontrados na forma de pós, é a possibilidade de recuperação facilitada do meio reacional. Uma metodologia de síntese para estes novos materiais, bem conhecida na literatura para a preparação de híbridos do tipo siloxano-poliéter, é a metodologia sol-gel³³.

2.6. Processo Sol-Gel

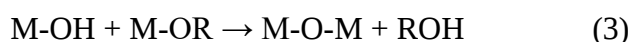
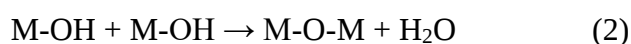
Híbridos ureasil-poliéter podem ser preparados por uma rota de síntese conhecida como sol-gel, que envolve a transição característica do estado sol para estado gel. Por definição o “sol” é constituído por uma suspensão de partículas coloidais ou uma solução de macromoléculas polimérica, enquanto que o estado “gel” é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais interconectadas, um gel coloidal, ou por cadeias poliméricas entrelaçadas, um gel polimérico, que imobiliza a fase líquida nos volumes livres³⁴⁻³⁶.

Esse processo é fundamentado no controle cinético das reações de hidrólise e condensação que levam à formação do sol e acabam por dar origem a redes tridimensionais de partículas ou de cadeias poliméricas. O processo pode ser dividido em quatro etapas que consistem na: *Hidrólise do precursor; Policondensação do precursor hidrolisado (formação do gel e gelificação); Envelhecimento e Secagem*³⁷.

As reações de hidrólise e policondensação ocorrem, geralmente, simultaneamente, principalmente quando se faz uso soluções aquosas de sais inorgânicos como precursor. No caso do uso de alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos, a hidrólise e a condensação podem ser catalisadas por ácido ou base e sua

cinética depende do tipo de precursor utilizado, temperatura, condições da reação, pH e força iônica³⁷.

Para os precursores alcóxidos $M(OR)_x$ a reação com água produz um complexo denominado aquo ou hydroxo, $M-OH$, equação (1). Esta etapa leva à formação de uma espécie química fundamental para as reações de condensação, o $M(OH)(OR)_{x-1}$, que levam à formação dos policondensados, $M-O-M$, equação (2) e (3).



A cinética de formação e crescimento a partir do processo de hidrólise, é dependente do pH da solução e determina o mecanismo de catálise. Se a hidrólise for catalisada por meio básico, a reação se processará a partir de uma substituição nucleofílica e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo, como mostra a **Figura 11(a)**. Por outro lado, se a hidrólise for induzida por catalisada ácida, ocorrerá uma reação eletrofílica e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo, como mostra a **Figura 11(b)**.

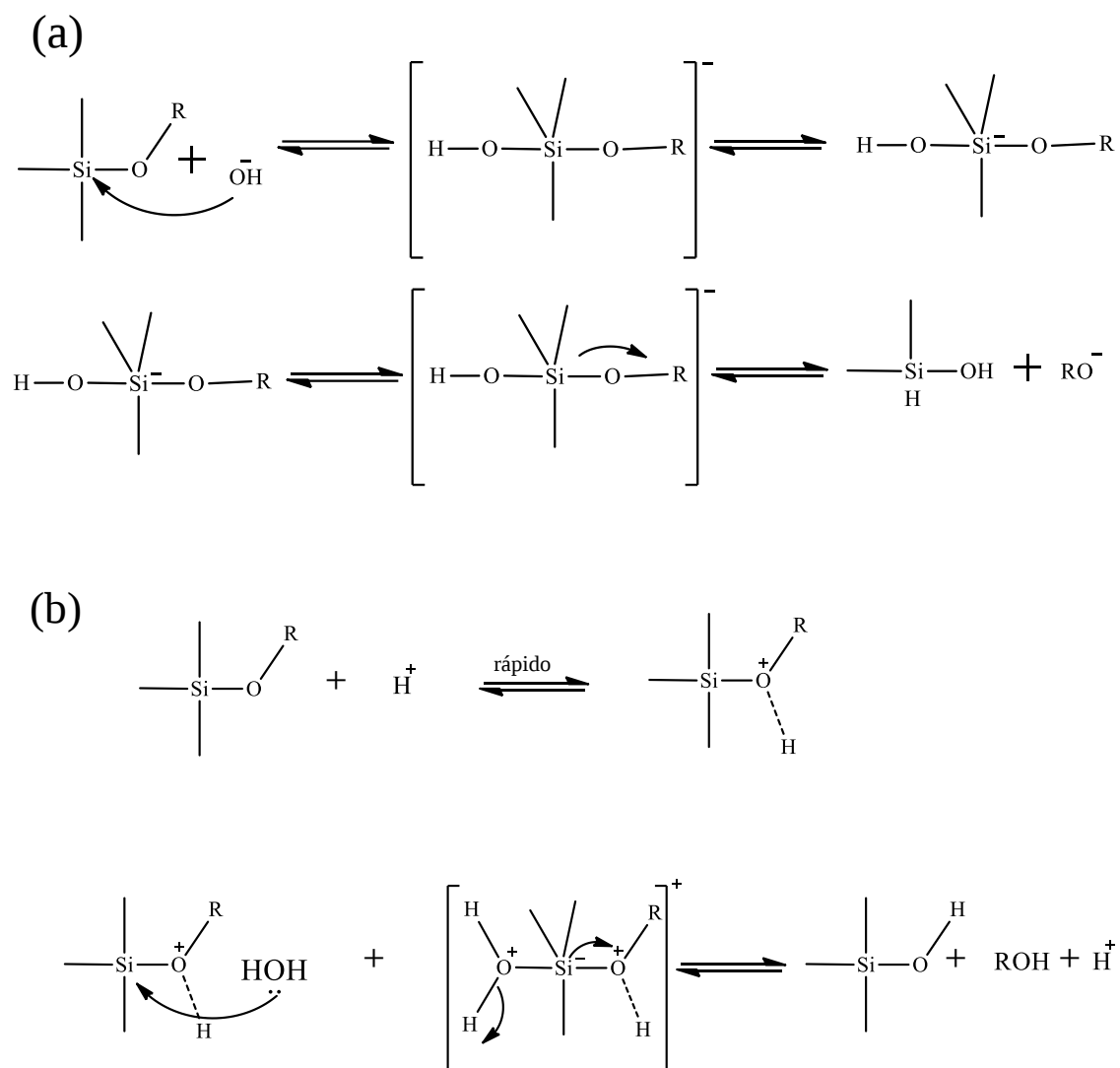


Figura 11: Esquema dos mecanismos de hidrólise e condensação via catálise (a) ácida e (b) básica³⁸.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a síntese do precursor híbrido foram o O,O'-bis(2-aminopropil)-poli(óxido de etileno) (PEO) (CAS #65605-36-9), com massa molar de $1900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich); 3-isocianato propiltrietoxi silano (IsoTREOS) (CAS #24801-88-5) (95% Sigma-Aldrich), e etanol anidro (99,5%, Sigma-Aldrich) (CAS #64-17-5). Para a modificação da zeólita foi utilizada a ZSM-5 comercial (CAS # 1318-02-01) (Zeolyst International) e o nitrato de amônia (CAS #6484-52-2) (Sigma-Aldrich). Para a reação de acetilação do glicerol foi utilizado glicerol (CAS #56-81-5) (>95% Acros Organics) e acetona P.A (CAS #67-64-1) (Sigma-Aldrich).

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Modificação da zeólita

A amostra de zeólita comercial, na forma amoniacal, foi adicionada a uma solução 0,1 M de NH_4NO_3 , m:v = 1:5, o que corresponde a um excesso molar de cinco vezes de cátions NH_4^+ na solução em relação à quantidade de sítios de alumínio presentes na massa de zeólita, para eliminar possíveis impurezas. A mistura foi mantida sob agitação por 3 h a temperatura ambiente e em seguida foi lavada com água deionizada. Esse procedimento foi repetido por três vezes seguido da secagem em estufa a 80°C durante 24 h. Ao final deste procedimento, a zeólita foi calcinada a temperatura de 500°C por 2 h para eliminação de NH_3 e adquirir a forma ácida como mostra o esquema representado na **Figura 12**.

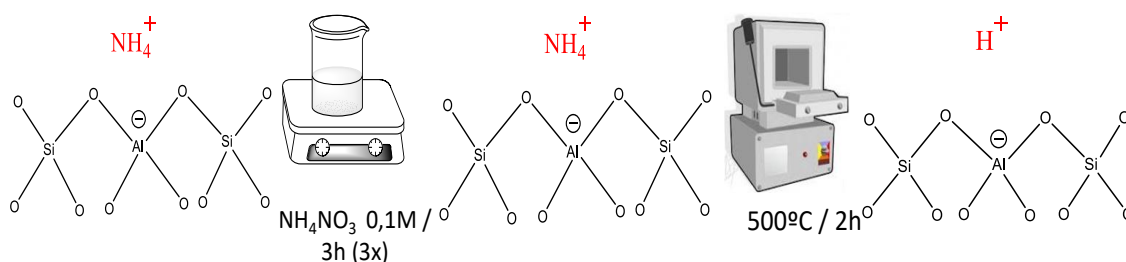


Figura 12: Esquema reacional de modificação da zeólita para eliminar impurezas. ^{Elaborada pelo autor}

3.2.2 Síntese do precursor híbrido

Os materiais HOI de U-PEO e os híbridos conjugados com a zeólita (U-PEO:Zeo), foram sintetizados a partir da rota sol-gel. Esta metodologia, bem conhecida na literatura para preparação destes materiais ureasil-poliéter³³, consiste em um processo de duas etapas. A primeira etapa é a formação do precursor híbrido, formado pela ligação covalente do agente reticulador IsoTREOs nos dois grupos amino terminais presentes na macromolécula do PEO funcionalizado, em uma razão molar de 2:1, levando a formação de um grupo ureia³⁸ e por consequência a formação do agrupamento ureasil (ureia/siloxano), **Figura 13**. Esta etapa é tipicamente realizada em refluxo por 6 h a 78°C sob agitação magnética³⁹, onde os reagentes de partida são solubilizados em etanol em uma relação massa:volume de 1:2, onde 1 é a massa final do híbrido orgânico-inorgânico a ser sintetizado, em gramas, e 2 é o volume de etanol, em mililitros. Ao final da reação, uma solução etanoica contendo 39% em massa do precursor híbrido ureasil-poliéter é obtida e armazenada em dessecador à temperatura ambiente. As condições utilizadas para o preparo de 25 g de U-PEO são encontradas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Quantidades iniciais dos reagentes necessários para síntese de 25 g do precursor híbridos U-PEO.

Substância	Massa (g) ou volumes (mL)
PEO1900	25 g
IsoTREOs	5,44 mL
Etanol	50 mL

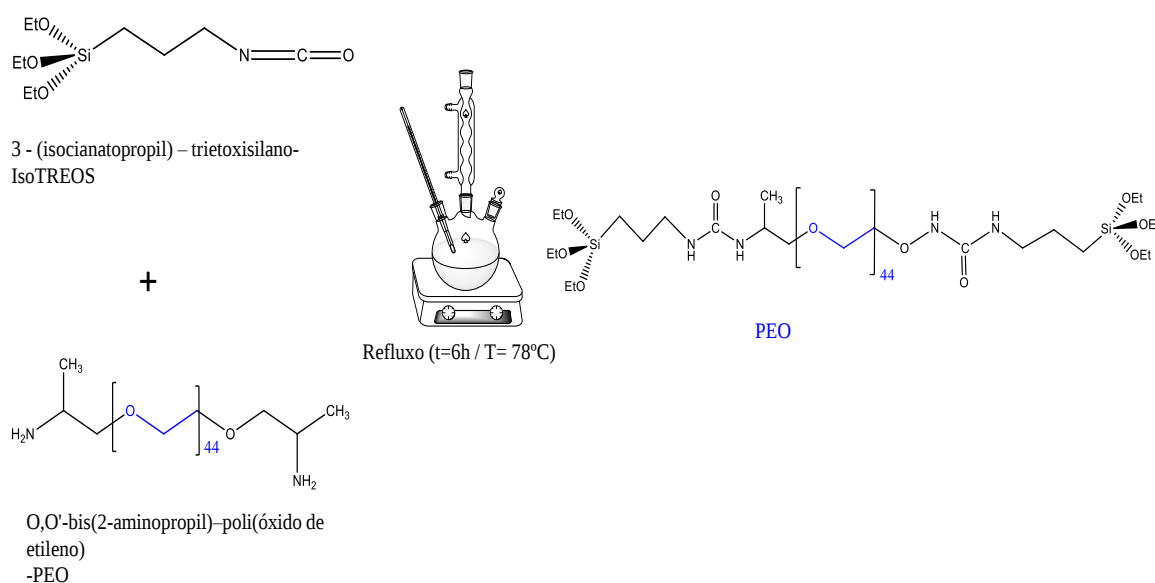


Figura 13: Esquema reacional da síntese do precursor híbrido Elaborada pelo autor

3.2.3 Hidrólise e condensação do precursor.

A segunda etapa da síntese consiste na reação sol-gel, onde matrizes híbridas, ureasil-poliéter, na forma de corpos monolitos foram preparados a partir de reações de hidrólise e condensação dos grupos $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, presentes nas extremidades da molécula do precursor híbrido. As amostras foram preparadas considerando a massa final do material HOI igual a 0,5 g, para isso, foi usado um volume de 1,6 mL da solução etanólica contendo o precursor híbrido, ao qual foi adicionado 15 μL de uma solução de HNO_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), como catalisador (catálise em meio ácido). Para o preparo das amostras U-PEO conjugadas com zeólitas, 0,15 g da zeólita modificada foi adicionada à solução do precursor, sob agitação magnética até ocorrer a dispersão do pó (5 min), seguida da adição de 15 μL do catalisador HNO_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), levando a formação do U-PEO:Zeo. A massa de zeólita modificada utilizada foi tal para satisfazer a relação de 30% em massa da matriz U-PEO (0,5 g). Essa foi a quantidade máxima possível de ser adicionada na matriz híbrida.

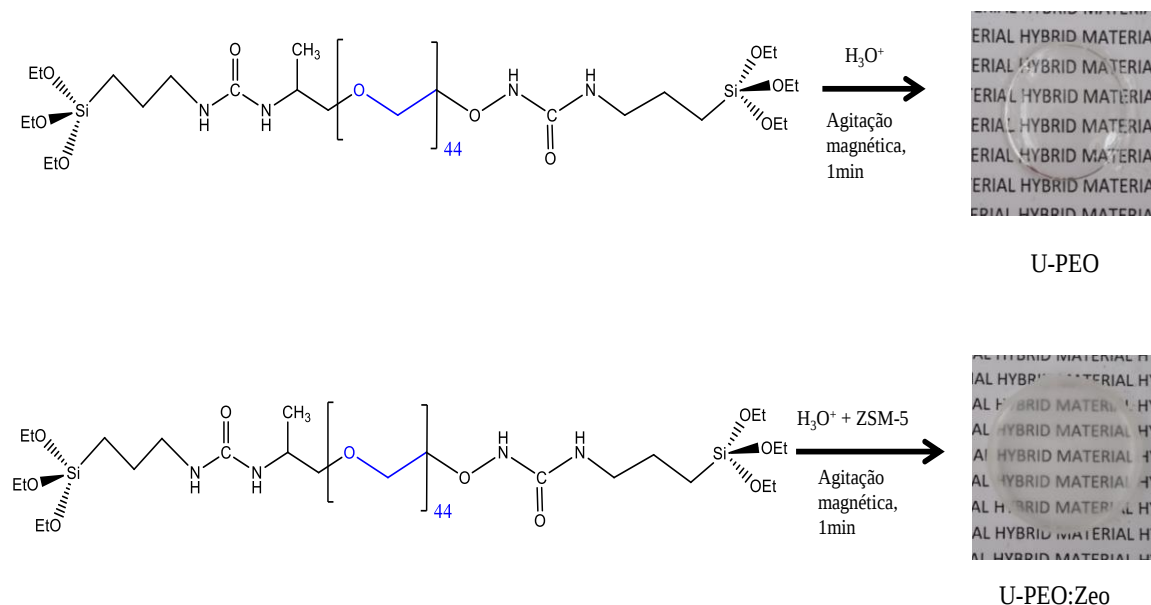


Figura 14 – Formação do monolitos híbridos (U-PEO) e compósitos (U-PEO:Zeo).^{Elaborada pelo autor}

3.3 Caracterização

Técnicas diversas foram empregadas com a finalidade de caracterizar as amostras em diferentes níveis estruturais, assim como propriedades catalíticas que mostram a potencialidade do material para aplicação na reação de acetilação do glicerol.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) JEOL, JSM-6330F. Foi realizado o recobrimento da amostra com uma fina camada de carbono para permitir a condução de elétrons.

3.3.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise da estabilidade térmica das amostras U-PEO, U-PEO:Zeo e Zeo foram avaliadas utilizando um equipamento SDT Q600, em uma faixa de temperatura de 25°C a 1000°C com uma taxa de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 100 mL/min.

3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento DSC-Q100. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 150°C, mantendo por 2 min para eliminar H₂O residual e então resfriado a uma taxa de 10°C até -60°C. Uma segunda varredura foi realizada de -60°C até 120°C para analisar as transições térmicas. As medidas foram realizadas em cadinho de alumínio aberto com fluxo de nitrogênio constante de 50 mL min⁻¹. O diagrama da programação de temperatura empregada é mostrado na **Figura 15**.

3.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras de U-PEO, sem e com zeólita, e da zeólita na forma de pó foram coletados na faixa espectral entre 4000 e 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex/ATR

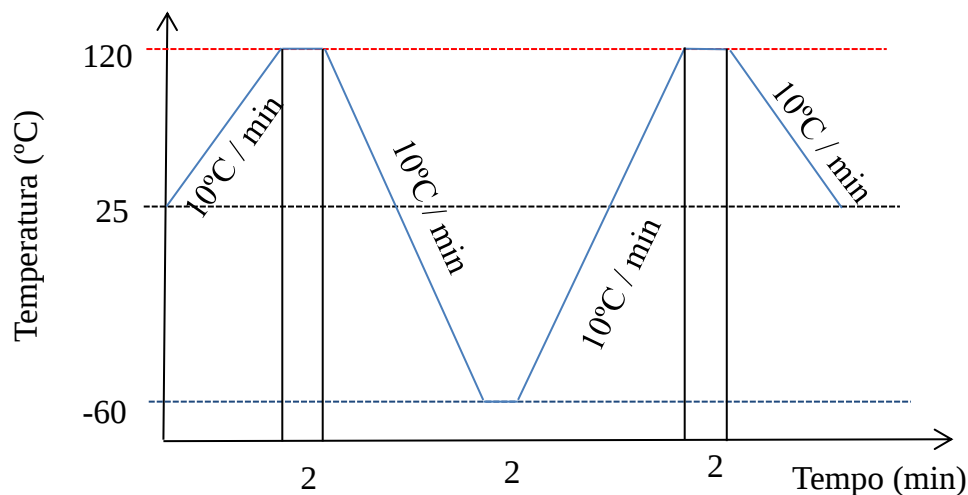


Figura 15: Programação da temperatura utilizada para as análises de DSC. ^{Adapta 40}

3.3.5 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras híbridas de U-PEO, sem e com zeólita e da zeólita foram realizadas no equipamento D5000 DIFRAC PLUS XRD Commander – SIEMENS, usando a geometria BRAGG-BRENTANO, Θ - 2Θ , radiação $\text{CuK}\alpha$ (λ 1.5406 Å), detector de cintilação e monocromador de grafite, em passo de $0.02^\circ/3\text{s}$ e intervalo angular (2Θ) entre 2 - 60° .

3.3.6 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

A nanoestrutura dos híbridos U-PEO, sem e com zeólita, foram analisados por SAXS no Laboratório Nacional de Luz Sincontron (LNLS), usando um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda $\lambda = 1.485$ Å e um detector CCD bidimensional localizado a uma distância de 909,8 mm da amostra. O espalhamento parasita do ar e das fendas foi subtraído da intensidade total espalhada de modo que as curvas resultantes foram normalizadas considerando-se os efeitos do decaimento natural da fonte de radiação, da sensibilidade do detector e da transmitância da amostra. Foram realizados ensaios em temperatura ambiente e *in situ* com o sistema reacional. Medidas *in situ* foram realizadas fazendo passar na amostra, com auxílio de uma bomba peristáltica, um fluxo constante da solução reacional em uma temperatura controlada de 40°C .

3.3.7 Ensaio catalítico

As matrizes híbridas U-PEO, sem e com zeólita, foram empregadas na reação de acetilação do glicerol em fase líquida com a finalidade de avaliar atividade catalítica e

seletividade à reação. Os testes foram realizados em um sistema carrossel, que permite acompanhar ao mesmo tempo até seis reações, sob as mesmas condições de temperatura, tempo de reação e agitação e de desta maneira diminuir possíveis erros experimentais, como mostra **Figura 16**. A reação foi conduzida em temperatura controlada de 40°C, usando 200mg de glicerol, 3mL de acetona e 100mg do catalisador U-PEO:Zeo cortados em formato circular com 4 mm de diâmetro. A análise quantitativa dos produtos foi feita por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo GC-2014 Shimadzu Gas Chromatograph.

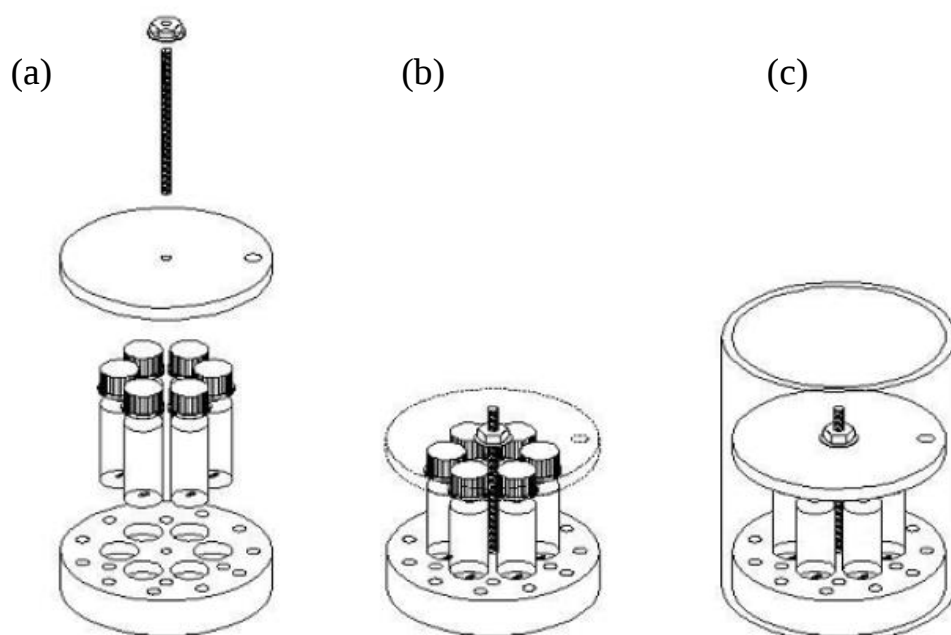


Figura 16: Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos. (a) e (b) montagem do carrossel e (c) sistema imerso em banho com temperatura controlada.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características Microestruturas

A microestrutura dos materiais foi analisada por MEV o que permitiu visualizar a superfície e a textura das amostras. As micrografias da matriz híbrida U-PEO, da zeólita modificada e do compósito U-PEO:Zeo são mostradas nas **Figuras 17(a), (b) e (d)**, respectivamente. Observa-se na micrografia **Figura 17(a)** que a superfície da matriz híbrida do U-PEO não apresenta nenhum contraste característico de materiais cristalinos. A homogeneidade morfológica e ausência de contraste de fase em escala micrométrica indica que a formação da rede híbrida ocorreu de acordo com o observado anteriormente⁵⁸, não existindo separação de fase.

A micrografia da **Figura 17(b)**, referente à amostra da zeólita MFI, mostra os agregados de forma e tamanho irregular, formados de partículas facetadas, **Figura 17(c)**, resultando em uma morfologia característica da zeólita pertencente à classe MFI, que apresenta unidade de construção pentasil. Na micrografia do compósito, **Figura 17(d)**, é possível observar a presença de aglomerados semelhantes ao da estrutura zeolítica espalhados por toda a superfície da matriz híbrida, mostrando uma dispersão homogênea do material zeolítico na matriz.

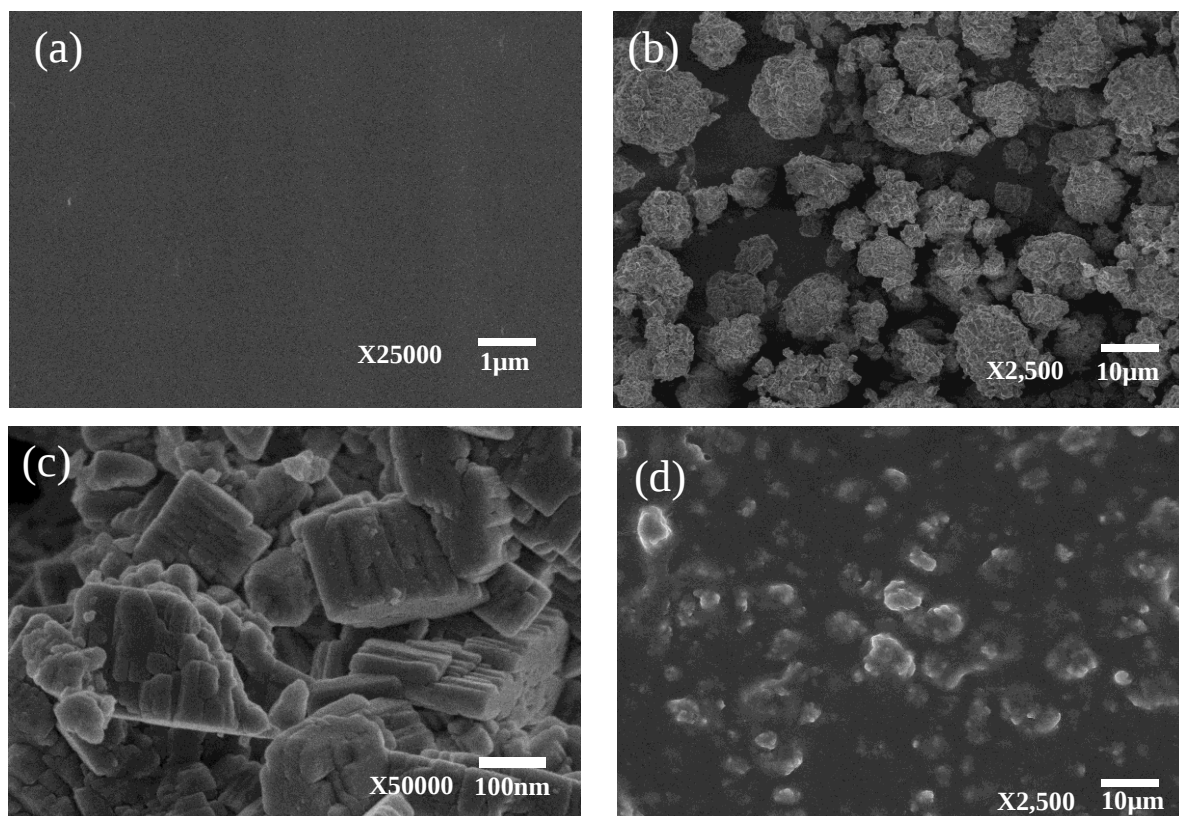


Figura 17: Micrografias obtidas por MEV das amostras: (a) Matriz híbrida U-PEO, (b) Zeólita MFI e (c) Compósito U-PEO:Zeo.

4.2 Comportamento térmico e estrutura

4.2.1 Termodecomposição

A estabilidade térmica das amostras foi acompanhada por termogravimetria (TG). As curvas de TG, acompanhada da primeira derivada da TG (DTG) do híbrido U-PEO, da zeólita (Zeo), e do compósito conjugado (U-PEO:Zeo) são mostradas na **Figura 18 (a) e (b)**, respectivamente. Pode-se observar pela TG da matriz U-PEO, duas regiões de perda de massa, a perda de baixa intensidade, observada abaixo de 100°C, é atribuída à eliminação de moléculas de solventes residuais (água e etanol), mesmo depois do processo de secagem⁴¹, e a segunda perda de massa, de maior intensidade, observada entre 330 e 430 °C é atribuída à decomposição da parte orgânica da matriz híbrida. A decomposição da matriz U-PEO, em atmosfera de N₂, não é completa, o que gerou um resíduo de ~8% em massa, que pode ser atribuído a parte inorgânica associada aos domínios siloxanos.

A curva TG da zeólita revela a presença de uma região de perda de massa entre 60 e 200 °C, esta perda é associada à evaporação de moléculas de água adsorvidas na superfície e nos microporos, que se manifestam na forma de dois pequenos máximos na curva de DTG em 60 e 152 °C, respectivamente. Na amostra híbrida conjugada U-PEO:Zeo, é observado 2 regiões de perdas, sendo dois eventos secundários e um evento principal. Perdas contínuas abaixo de 200°C, com dois pequenos máximos nas curvas DTG, localizados em 56 e 174°C, podem ser associadas aos resíduos dos solventes (água e etanol) da matriz híbrida, de água adsorvida na superfície e nos poros da zeólita, respectivamente. A perda de massa principal é atribuída à decomposição da matriz híbrida e apresenta máximo na DTG em ~389°C. É importante observar que, de maneira semelhante à matriz U-PEO, a amostra híbrida conjugada do U-PEO:Zeo não apresenta uma decomposição completa em atmosfera de N₂, gerando um resíduo de ~38% em massa, que está associado aos 8% provenientes da parte inorgânica da matriz híbrida e 30% proveniente da zeólita incorporada.

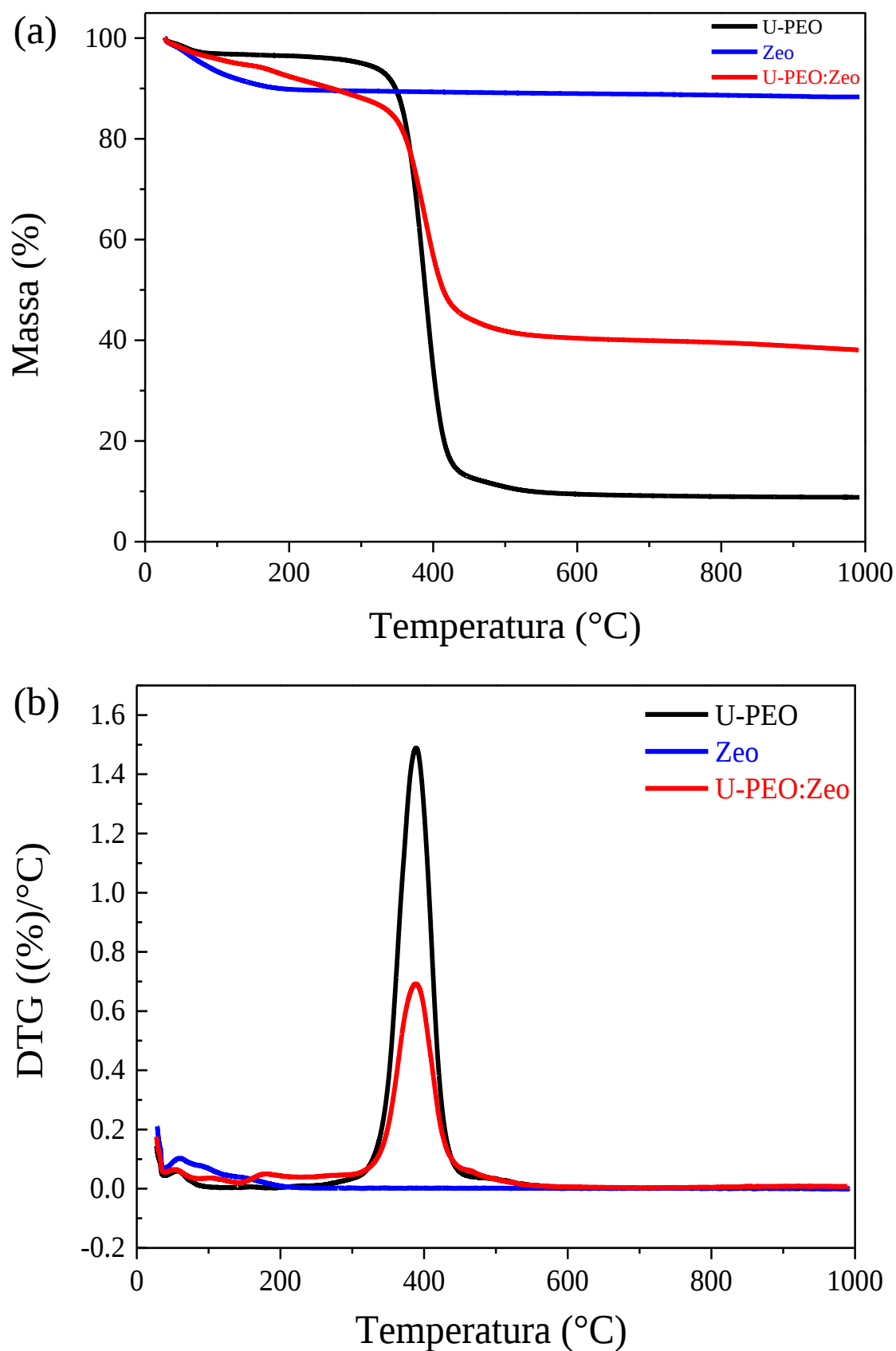


Figura 18: Curvas termogravimétricas (a) TG e (b) diferencial DTG para as amostras do híbrido (U-PEO-preta), da zeólita (Zeo-azul) e do composto conjugado (U-PEO:Zeo-vermelha).

4.2.2 Transformações de estado

As transformações de estado foram analisadas por medidas de DSC onde as curvas calorimétricas da matriz híbrida U-PEO, antes e após a conjugação de zeólita (U-PEO:Zeo) são apresentadas na **Figura 19**. As curvas de DSC dos híbridos a base de PEO apresentam eventos característicos, atribuídos a uma transição de fase reversível de segunda ordem (vítreo ↔ amorfo), que consistem em uma descontinuidade na curva da capacidade calorífica (ΔC_p) em função da temperatura⁴⁰. Esse fenômeno denominado transição vítrea (T_g) é comumente encontrado entre -60°C e -30°C dependendo da natureza e da massa molecular do poliéter, característico de materiais elastômeros⁴⁰. Além disso, poliéteres com característica semicristalina, como o caso do PEO, apresentam um pico endotérmico, referentes a transformações térmicas reversíveis envolvendo processos de primeira ordem (cristalização ↔ fusão) encontrado em torno de ~30°C. Esse evento é associado à fusão dos domínios cristalinos do material^{42,41,44}.

As curvas de DSC da **Figura 19** mostram que para no híbrido U-PEO a T_g ocorre em -30°C e para a matriz conjugada U-PEO:Zeo, ocorre em -32°C. Esta pequena mudança no valor da T_g sugere que incorporação da zeólita não causa interferência significativa na mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa do PEO. As curvas também mostram a existência do pico endotérmico em torno de 35°C para o U-PEO e 33°C para o U-PEO:Zeo, atribuído ao ponto de fusão dos domínios cristalinos da fração polimérica dos compostos analisados. A presença da fase cristalina indica que a inserção da zeólita na matriz híbrida não altera a conformação helicoidal típica encontrada nos polímeros semi-cristalinos⁴⁵. Entretanto, é observada uma diminuição da fração cristalina da matriz híbrida após a adição da zeólita de 33 para 15%. O grau de cristalinidade (D_c) para das amostras foi calculado pela relação:

$$D_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_p} \times 100\%$$

Onde ΔH_f é a variação de entalpia de fusão observada no material e ΔH_p é valor de entalpia de fusão do PEO 100% cristalino (196.4 J/g)³⁸. A diminuição do calor de fusão após a incorporação da zeólita na matriz híbrida é indicativo do compartilhamento de elétrons entre o oxigênio tipo éter e os sítios eletropositivos da superfície externa das particuladas do catalisador. Para melhor entender como ocorre à interação dos sítios ativos da matriz U-PEO com o material zeolítico, foi realizado medidas de espectroscopia FTIR em temperatura ambiente. Os principais resultados obtidos pelas caracterizações térmicas são apresentados na **Tabela 3** para melhor entendimento.

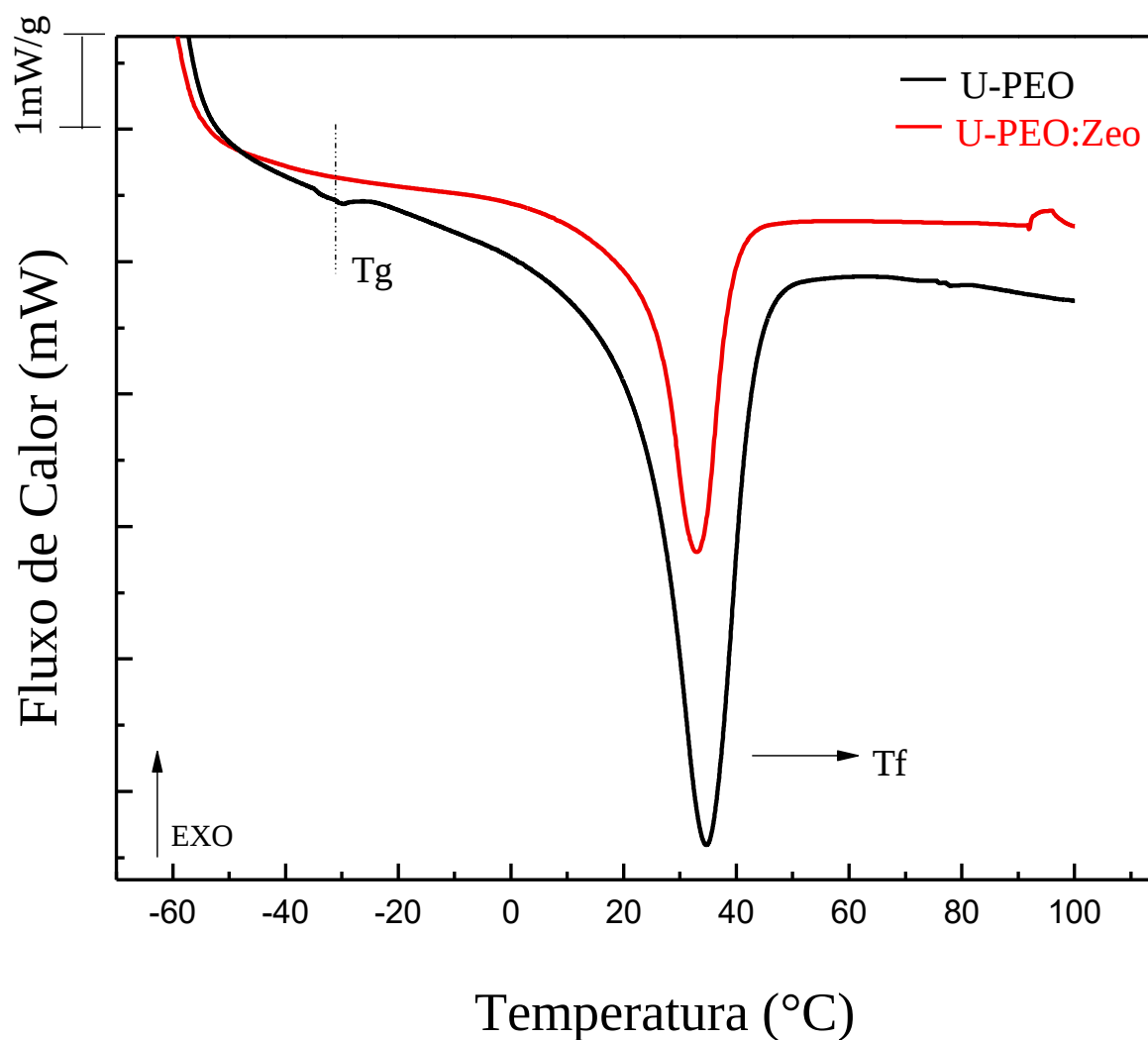


Figura 19: Curvas de DSC para as amostras U-PEO (preta) e U-PEO:Zeo (vermelha).

Tabela 3 – Principais resultados obtidos das análises térmicas

Amostra	Resíduos da TG (%)	DSC		
		T _g (°C)	T _f (°C)	D _c (%)
U-PEO	8%	-32	35	33
U-PEO:Zeo	38%	-30	33	15

4.2.3 Estrutura

A análise das interações da zeólita com a matriz híbrida do U-PEO foram realizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados permitiram avaliar as mudanças da estrutura molecular da matriz conjugada do U-PEO:Zeo e aprofundar o entendimento

das observações encontradas por DSC. A **Figura 20(a)** mostra o espectro FTIR do U-PEO, da zeólita e do compósito conjugado U-PEO:Zeo na região compreendida entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ e as atribuições das bandas de absorção são apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Atribuição das bandas observadas no FTIR

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referências
1641	C=O	47,48
1559	C-N-C	47,48
1453	C-N	47,48
1247	Si-O-Si	47,48
1215	Estiramento assimétrico interno dos tetraedros SiO	49,50
1060	Estiramento assimétrico do tetraedro	49,50
1035	C-Oéter-C	47,48
945	Si-CH ₂ -CH ₂	47,48
847	Si-O	47,48
790	Estiramento simétrico do tetraedro	49,50
536	Anéis duplos de cinco membros da estrutura zeolítica	49,50

As matrizes do tipo ureasil-poliéter, possuem duas regiões características. No intervalo entre $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$, ocorrem às vibrações associadas ao oxigênio carbonil presente nos grupos ureia, e entre $1250 - 850$, são típicas das vibrações do backbone do oxigênio tipo éter, presente nos monômeros da cadeia polimérica^{47,48}. A **Figura 20(b)** apresenta bandas do U-PEO compreendidas na região de $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$, que são características do estiramento da carbonila, presente no grupo ureia (amida I e amida II), e da ligação C-N em número de ondas de 1641, 1559 e 1453 cm^{-1} , respectivamente^{47,48}. A região da amida I é composta por vibrações complexas que envolvem majoritariamente o estiramento C=O, sensível a ligações de hidrogênio, e contribuições do estiramento C-N e vibração de deformação do C-N-C, enquanto que a região da amida II é composta principalmente pela deformação angular no plano da ligação N-H, sensível à conformação da cadeia polimérica e a ligações de hidrogênio intermolecular, assim como também apresenta contribuições do estiramento C-N e C- C^{29,47}.

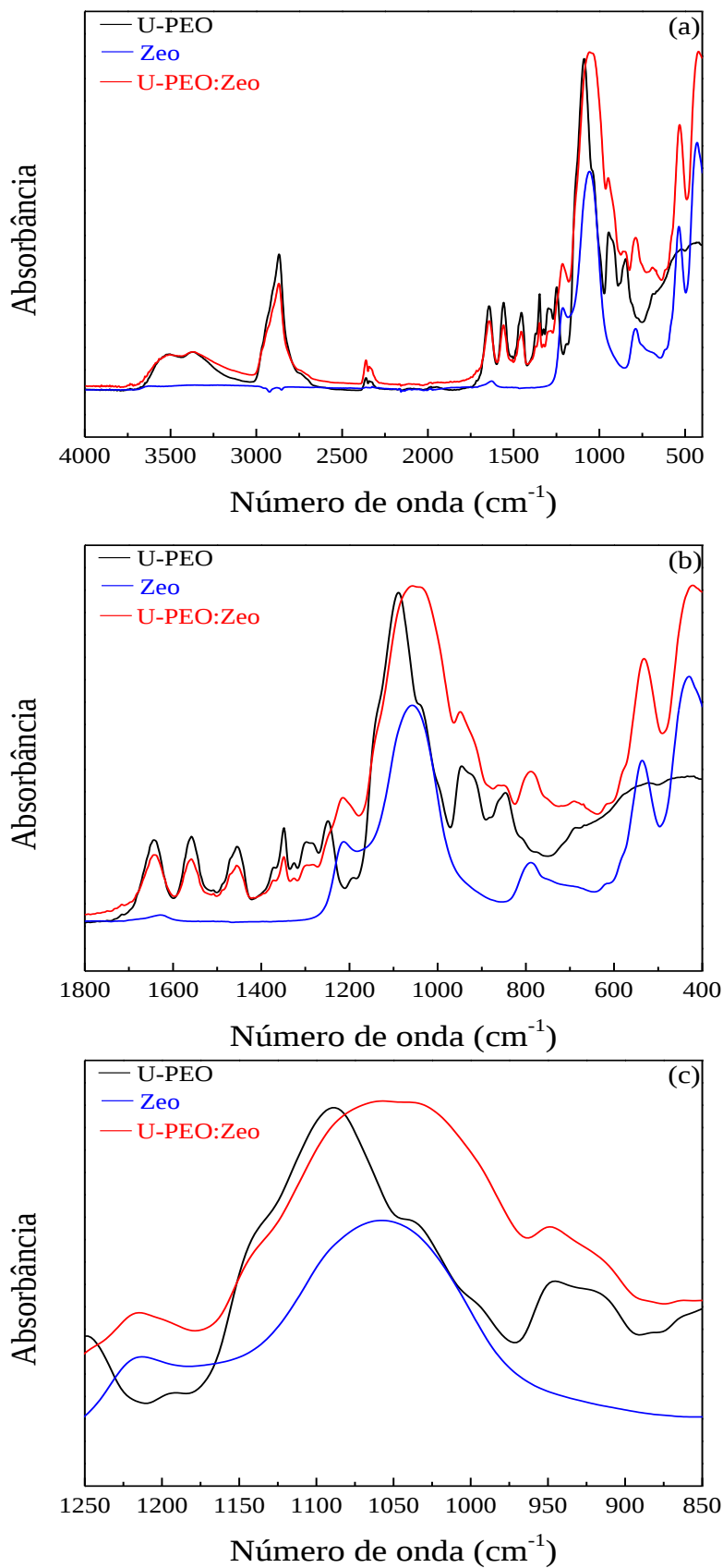


Figura 20: Espectros de FTIR do U-PEO (preto), zeólita (azul) e U-PEO:Zeo (vermelhor): (a) total (b) entre 1800 – 400 cm⁻¹ e (c) entre 1200-1000 cm⁻¹.

A região da amida (amida I e amida II), para a amostra da zeólita do tipo MFI, não revelou nenhuma banda de absorção nessa região, indicando que qualquer

modificação que poderia ser observada nesta região para o híbrido conjugado U-PEO:Zeo, deve ser associado ao efeito da interação entre a zeólita e a amida da matriz U-PEO. Entretanto, após a conjugação da matriz híbrida U-PEO com a zeólita, não se notou mudança significativa nas bandas de amida, sugerindo que a zeólita não interage com a matriz por meio do oxigênio tipo carbonil.

A outra região de interesse destes materiais híbridos, compreendida entre 1250 – 850 cm^{-1} estão associadas a vibrações C-O_{éter}-C da cadeia polimérica. A **Figura 20(c)** mostra bandas entre 1200-1000 cm^{-1} atribuídas a sobreposições das vibrações dos grupos Si-O-Si, C-O_{éter}-C e a C-Si-O. Bandas referentes a vibrações Si-CH₂-CH₂, devido à presença do alcóxido modificado de silício, aparecem em 1247, 1035 e 945 cm^{-1} . Em 847 cm^{-1} é observada a vibração do Si-O da rede de siloxano. Nesta mesma região o espectro da zeólita, há uma banda em 1215 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico interno dos tetraedros SiO₄ e uma banda em 1060 cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico dos tetraedros, enquanto que a banda de estiramento simétrico é observada em 790 cm^{-1} . Em 536 cm^{-1} é observada uma banda atribuída aos anéis duplos de cinco membros da estrutura zeolítica, enquanto a banda em 432 cm^{-1} é atribuída à deformação interna das ligações T-O-T (T= Si ou Al).

A ligação C-O_{éter}-C, presente na matriz híbrida, é sensível a mudanças conformacionais, causadas por eventuais interações polares entre o oxigênio tipo éter da cadeia polimérica da matriz e a zeólita incorporada⁵¹. Desta maneira, a análise detalhada desta região pode fornecer indicativos de possíveis interações entre a matriz e o material incorporado. O espectro de FTIR do material conjugado U-PEO:Zeo, **Figura 20(c)**, mostra um deslocamento para menores números de ondas após a incorporação de zeólita na matriz do U-PEO. Este efeito pode estar associado a uma possível complexação do oxigênio tipo éter com os sítios ácidos dos prótons presentes na superfície das partículas da zeólita incorporada. Efeito semelhante foi observado quando os sítios polar C-O_{éter}-C complexam cátions Li⁺⁵¹. Entretanto, esta interpretação é complexa de ser discutida qualitativamente pelo fato do espectro de FTIR da zeólita também apresentar bandas de adsorção nesta região.

A fim de esclarecer se esse deslocamento é o resultado da sobreposição das bandas de absorção, ou se está ocorrendo uma ligação química entre a zeólita e o oxigênio tipo éter, a segunda derivada dos espectros nesta região e o ajuste matemático das curvas usando modelos Gaussianos foram realizados e os resultados destes tratamentos são apresentados na **Figura 21**. Para a amostra U-PEO, a segunda derivada

revela que a banda na região de interesse é composta por cinco componentes, enquanto para a zeólita é observado a presença de três componentes e para o compósito U-PEO:Zeo cinco componentes fazem parte do pico de interesse, como mostram as **Figuras 21(a), (b) e (c)** respectivamente. A fim de quantificar essas componentes, um ajuste com uma função Gaussiana foi aplicado na região de interesse permitindo obter a deconvolução das componentes que formam estas bandas de adsorção.

A **Figura 21(a)** revela que a deconvolução da banda para a amostra U-PEO é composta por cinco componentes localizadas em 994, 1035, 1066, e 1087 cm^{-1} , associadas às vibrações $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \rho_r(\text{CH}_2)$ e uma componente localizada em 1110 cm^{-1} que está associada à vibração $\nu(\text{C-O}_{\text{éter}}-\text{C})$ não coordenado. A **Figura 21(b)**, referente à zeólita, revela que a banda é composta por três componentes, localizadas em 1015, 1055 e 1094 cm^{-1} , associadas à vibração interna do silício, ao estiramento assimétrico do tetraedro e ao estiramento interno do anel, respectivamente.

No caso da matriz híbrida conjugada, U-PEO:Zeo, **Figura 21 (c)**, a deconvolução da banda revela a existência de cinco componentes presentes em 994, 1026, 1058 e 1087 1110 cm^{-1} . Destas bandas, três componentes, localizadas em 994, 1058 e 1110 cm^{-1} , são provenientes da matriz do U-PEO. As componentes 994 e 1058 cm^{-1} são associadas aos estiramentos $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \rho_r(\text{CH}_2)$ da matriz, enquanto que a banda em 1110 cm^{-1} é associada ao deslocamento da vibração prévia do $\nu(\text{C-O}_{\text{éter}}-\text{C})$ não coordenado. O deslocamento desta vibração para menores comprimentos de onda podem estar associados a ligações do tipo ponte de hidrogênio entre o oxigênio tipo éter com os prótons H^+ presentes na estrutura da zeólita após a modificação química desta estrutura. As outras duas componentes que compõe a banda, localizadas em 1026 e 1087 cm^{-1} são provenientes da zeólita não suportada e são associadas ao estiramento interno do anel da zeólita e ao estiramento assimétrico do anel da zeólita, respectivamente⁴⁷⁻⁵⁰.

Desta maneira, a partir da análise da deconvolução das curvas pelo ajuste gaussiano, pode-se afirmar que o deslocamento observado na **Figura 20(b)** é o resultado de uma interação entre a matriz e a zeólita através do $\text{O}_{\text{éter}}$, estando de acordo com os dados encontrados por DSC.

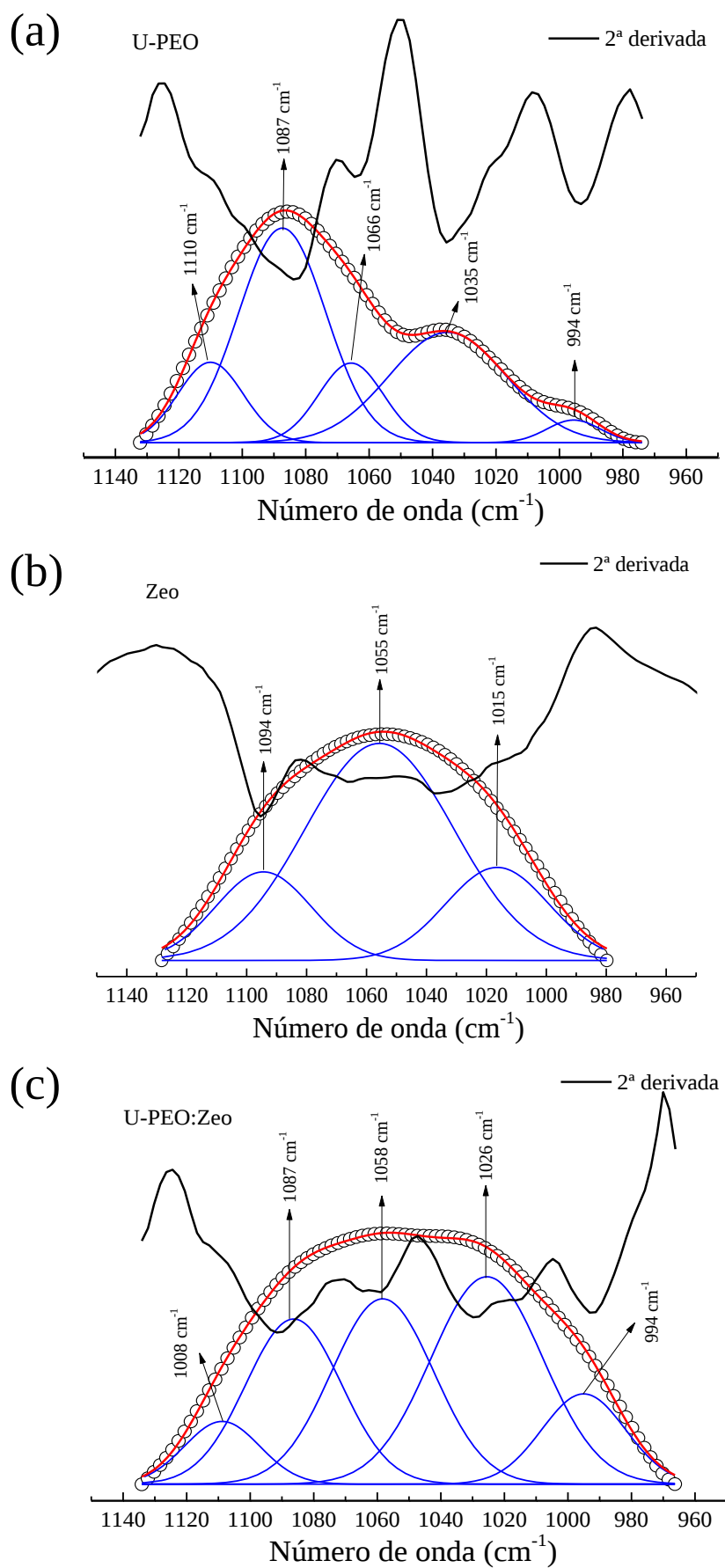


Figura 21: Segunda derivada dos espectros das amostras com o ajuste Gaussiano da região de interesse do espectro FTIR (a), U-PEO, (c) Zeo e (e) U-PEO:Zeo .

4.3 Cristalinidade e nanoestrutura

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A **Figura 22** permite comparar os difratogramas de difração de raios-X da matriz híbrida (U-PEO), da zeólita (ZSM-5), após processo de troca iônica e tratamento térmico a 500 °C e da matriz híbrida U-PEO:Zeo incorporada com a zeólita. Os picos de difração foram indexados com base nos padrões de difração da zeólita retirados da base de dados da International Zeolite Association – IZA⁵².

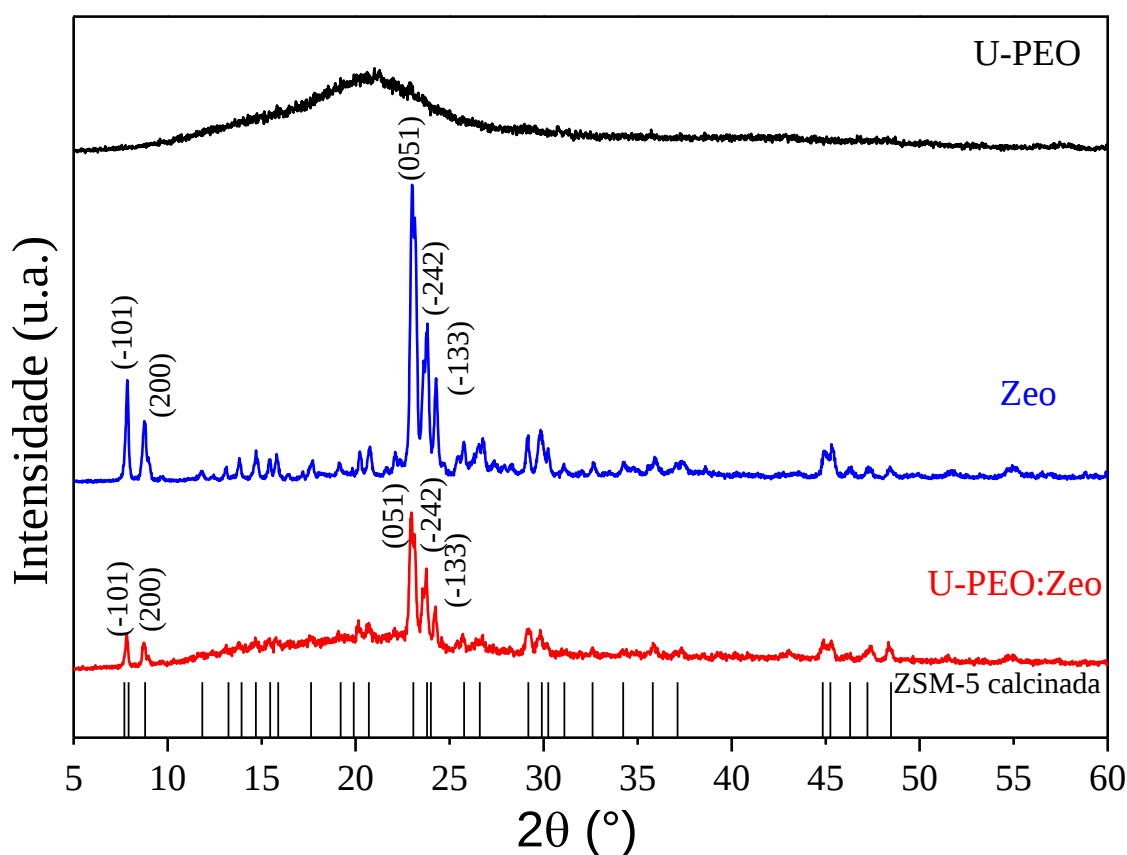


Figura 22: Difratogramas de raios-X da matriz híbrida U-PEO, da Zeólita modificada e do compósito contendo a zeólita (U-PEO:Zeo).

Como esperado para polímeros semicristalinos a matriz híbrida U-PEO não apresenta picos de difração bem definidos, nota-se apenas um pico largo e centrado em torno de 21°, atribuído à rede de sílica amorfa, característica dos híbridos ureasil-poliéter^{26,53}. A amostra da zeólita, por sua vez é bem cristalina, tendo cinco picos principais de intensidade mais elevada em $2\theta = 24,37^\circ$, $23,86^\circ$, 23° , $8,84^\circ$, $7,88^\circ$, os quais podem ser indexados com os planos cristalográficos (-101), (200), (051), (-242) e (-133), respectivamente. Este conjunto de picos é consistente com o padrão de difração da zeólita ZSM-5, cela unitária de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pnma (# 62)⁵⁴.

Esses picos também podem ser observados no difratograma do híbrido contendo a zeólita (UPEO:ZEO), onde apresentam-se superpostos ao banda difusa da matriz híbrida, indicando que o material zeolítico está disperso na matriz amorfa.

4.3.2 Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS).

A **Figura 23** apresenta o gráfico log-log com as curvas da intensidade de raio-X espalhada em função do vetor de espalhamento medidas na temperatura ambiente para as amostras secas da matriz híbrida, da zeólita modificada e do compósito U-PEO:Zeo. Nas matrizes híbridas de U-PEO as cadeias poliméricas são reticuladas por nós de siloxano em sua extremidade, o que confere uma diferença de densidade eletrônica. Este contraste de densidade eletrônica causa o espalhamento dos raios X que pode ser facilmente observado por SAXS, gerando assim curvas com dois níveis estruturais^{42, 51,52}. O primeiro nível é evidenciado por um pico em altos valores de q atribuído a efeitos de interferência do feixe espalhado, causado pela correção espacial entre os nós de siloxano regularmente espaçados. O segundo é evidenciado por uma queda na intensidade de espalhamento a baixos valores de q com uma dependência linear (no gráfico log-log). Este comportamento, típico de lei de potência, satisfaz a lei de Porod ($I(q) \propto q^{-\alpha}$), em que α pode assumir valores de 1, para objetos espalhadores no formato de linha (hastes e fibras), 2 para plaquetas, e 4 para partículas globulares, com interface lisa e bem definida. Para estruturas fractais α pode assumir qualquer valor fracionário ou inteiro entre 1 e 3⁵⁸.

Por meio da **Figura 23** observa-se que a curva do U-PEO apresenta uma pequena região linear característica da existência de domínios do tamanho microscópicos com superfície rugosa (fractais de superfície)³⁵. No caso da curva da zeólita é observado uma tendência linear com $\alpha \sim 3,7$ indicando partículas globulares com superfície rugosa. Analisando a curva para a amostra U-PEO:Zeo observa-se uma dependência linear a baixo ângulo com $\alpha \sim 3,4$, indicando que a interface entre a matriz híbrida e as partículas de zeólita é caracterizada por uma superfície rugosa.

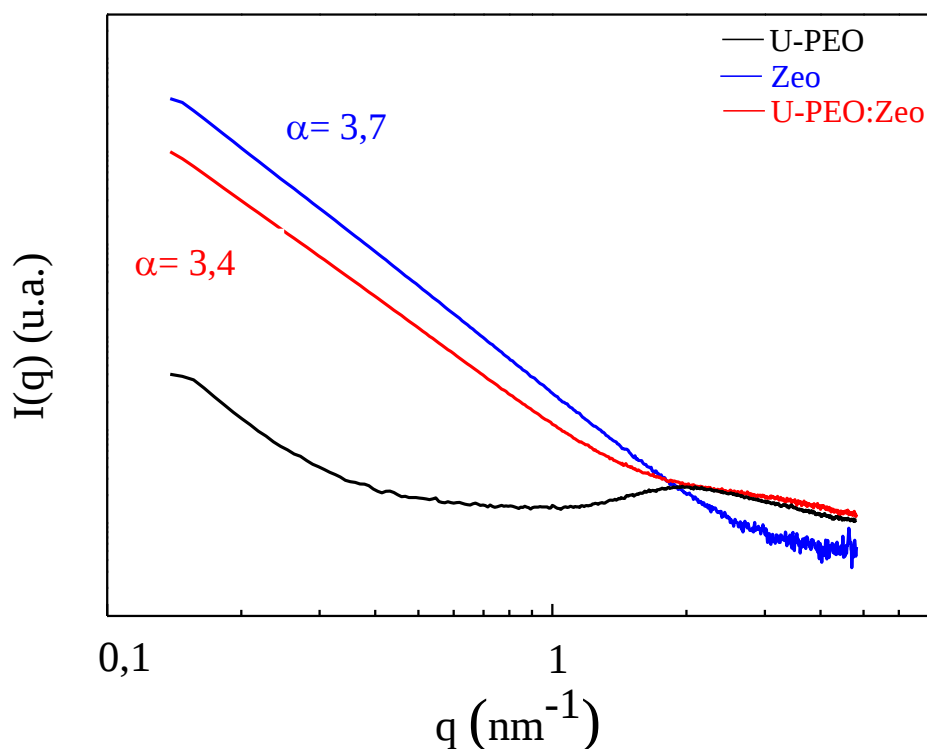


Figura 23: Curvas de SAXS em escala log-log da matriz híbrida, da zeólita e matriz híbrida contendo a zeólita

Além disto, por meio da comparação das curvas de espalhamento na região de alto ângulo das amostras U-PEO e U-PEO:Zeo, nota-se que a incorporação da estrutura zeolítica dificulta a observação do pico de correlação característico da fase híbrida. Este comportamento resulta do efeito aditivo causado pelo forte espalhamento das partículas de zeólita que mascara a observação do pico de correlação espacial dos grupos siloxanos presentes nas extremidades das cadeias de PEO.

Medidas *in situ*, durante a primeira hora de reação catalítica foram realizadas a fim de observar eventuais mudanças na nanoestrutura do catalisador em condições operacionais. A **Figura 24** (a) mostra a evolução temporal das curvas de SAXS para o híbrido contendo zeólita, *in operando*, durante a reação de acetilação do glicerol. Observa-se que a posição do máximo do pico de correlação se desloca de $q_{\text{máx}} = 2,37$ para $q_{\text{máx}} = 1,31 \text{ nm}^{-1}$ quando o catalisador U-PEO:Zeo entra em contato com a solução reacional. Este efeito é uma evidencia da absorção da solução pela matriz, que causa o intumescimento da rede polimérica, aumentando a distancia média de correlação ($D = (2\pi/q_{\text{máx}})$) entre os nódulos de siloxano de 2,65 para $4,79 \text{ nm}^{-1}$.

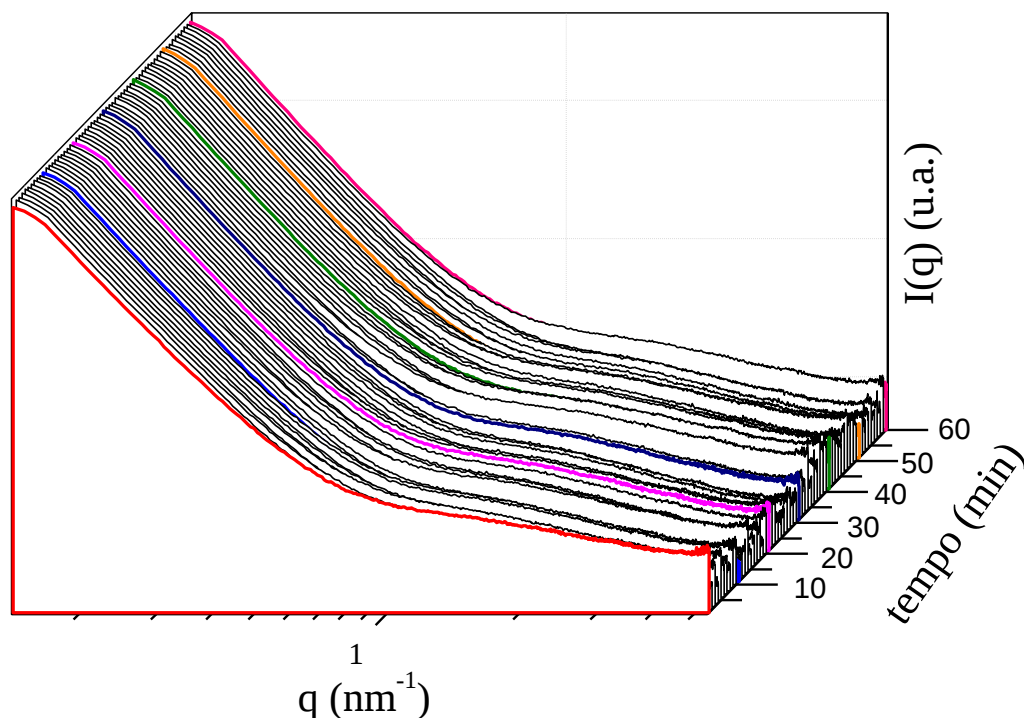


Figura 24: Curvas de SASX tridimensionais em escala log-log durante a primeira hora de reação catalítica das medidas *in si-tu*.

A convolução dos dois regimes de espalhamento dificulta avaliar de maneira quantitativa as mudanças nas curvas de SAXS com o tempo de reação. A avaliação da evolução com o tempo só foi possível por meio da subtração da componente associada ao decaimento linear (regime de Porod) e do espalhamento parasita a alto ângulo. Este procedimento permite ajustar essas duas contribuições pela equação inserida na **Figura 25**. A subtração da função ajustada (curva vermelha) da curva experimental resulta no espalhamento relacionado ao pico de correlação que se torna bem melhor definido (**Figura 26**). A partir as curvas resultantes apresentadas na **Figura 26** foi possível realizar a integração do pico de correlação e estimar os valores de $q_{\text{máx}}$ e da área em função do tempo reacional. Os dados calculados, contendo seu desvio padrão, são apresentados na **Figura 27**.

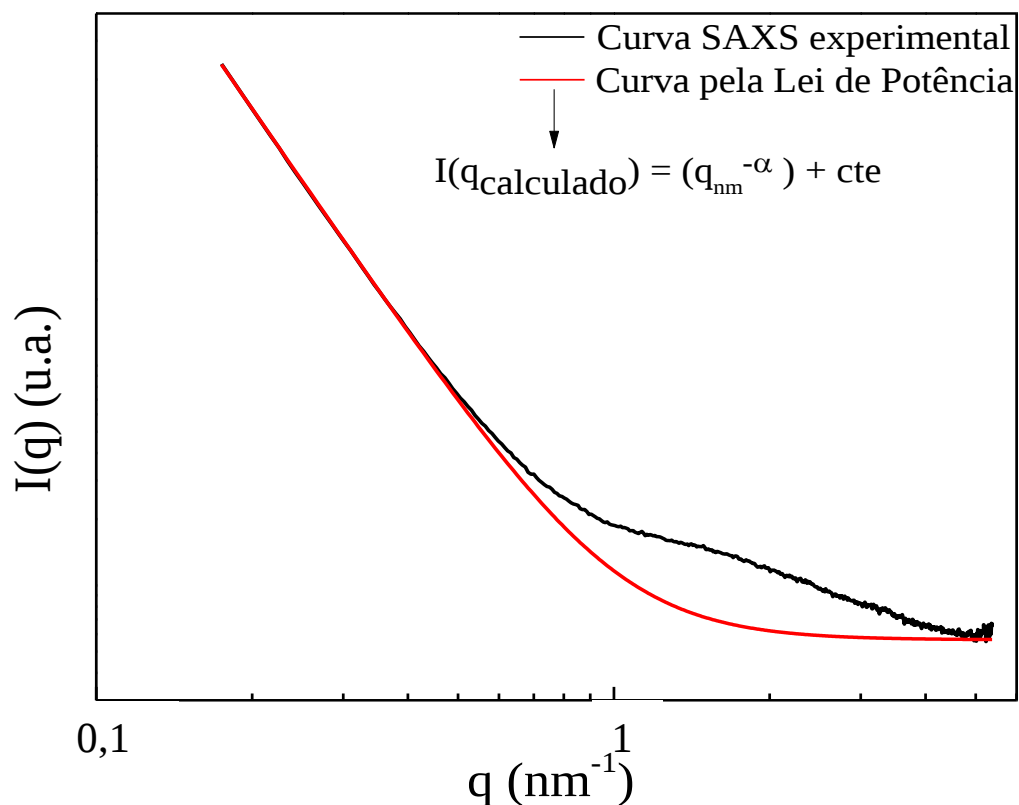


Figura 25: Curva de SAXS do compósito U-PEO:Zeo (preta) e a curva ajustada por meio da lei de potência para subtração (vermelha) da função experimental .

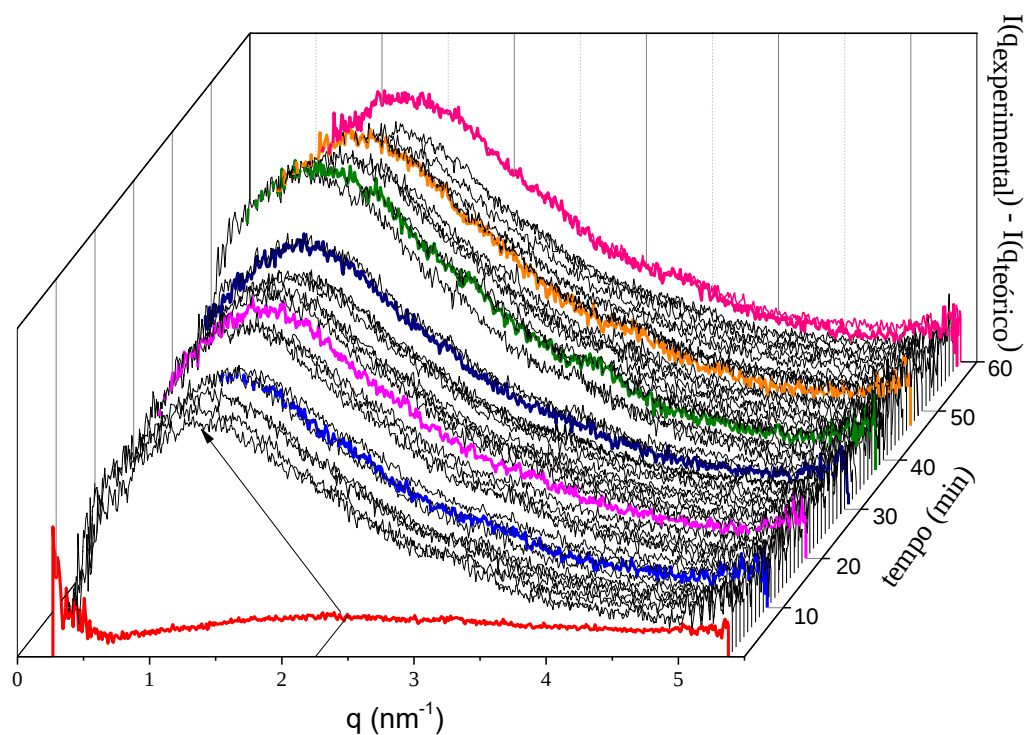


Figura 26: Curvas de SAXS obtidas por meio da subtração da lei de potência para o compósito durante a primeira hora de reação catalítica temporal das medidas *in si-tu*.

A **Figura 27** mostra que no início da reação ($t = 1$ min) há uma brusca mudança nos valores de $q_{\text{máx}}$ que diminui de 2,37 para 1,31 nm^{-1} , enquanto que a área do pico aumenta 1,0 para 16,3 nm^2 respectivamente. Estes valores são acompanhados de um regime estacionário, onde os valores de $q_{\text{máx}}$ e área variam dentro do desvio padrão calculados em todo processo reacional. Este fenômeno inicial das bruscas mudanças de $q_{\text{máx}}$ e área, observadas e, $t = 1$ min pode ser associado ao solvente (acetona) o qual seu efeito com estas matrizes não é muito conhecida. A busca bibliográfica usando as palavras chaves “poli(óxido de etileno”, “acetona”, e “SAXS” resultou em zero periódicos indexados. Diferente do efeito do intumescimento destas matrizes com água, o qual segue um processo cinético bem definido na literatura ⁴²

Após a rápida difusão desta solução para o interior da matriz é observado um equilíbrio cinético o qual tanto os valores de $q_{\text{máx}}$ quanto o de área não mostram variações significativas. Desta maneira, uma hipótese é que este equilíbrio permita a permeação de glicerol até o sítio ativo da zeólita, incorporado na matriz do U-PEO, e volte à solução como solketal. Testes catalíticos, a fim de investigar a porcentagem de conversão, serão para suportar esta hipótese são mostrados na sequência.

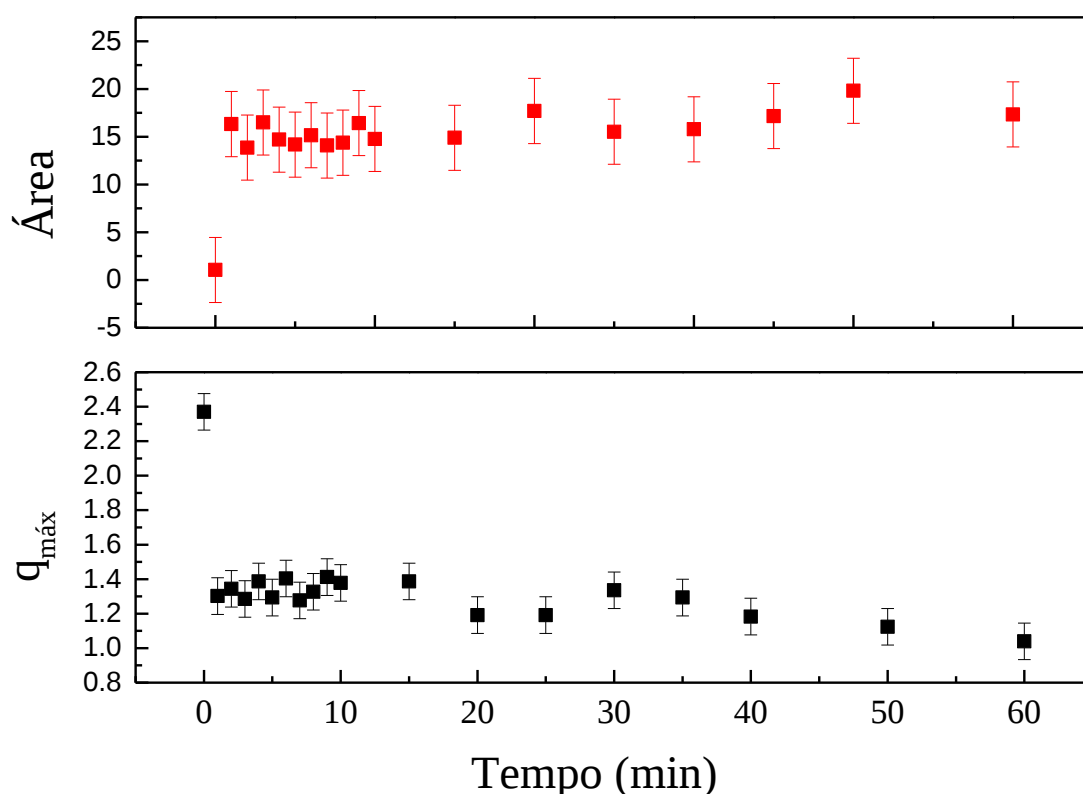


Figura 27: Evolução do $q_{\text{máx}}$ e da área do pico de correlação durante o intumescimento da matriz no meio reacional monitorado por meio das medidas de SAXS *in situ*

4.3 Teste catalítico

Os materiais caracterizados estruturalmente foram submetidos a testes catalíticos para analisar o desempenho frente à reação de acetilação do glicerol. O principal produto encontrado durante a reação foi o anel de 5 carbonos, denominado solketal, além da formação do anel de 6 carbonos, um produto termodinamicamente instável e minoritário

O catalisador empregado neste trabalho apresentou uma seletividade alta para o produto de interesse da reação, o solketal (~80% após 60 min de reação), o que sugere que a conjugação do material zeolítico com a matriz híbrida não modificou sua seletividade frente à reação quando comparado a resultados fornecidos pela literatura para reações com ZSM-5 pura e outros catalisadores com sítios ativos ácidos⁵. A **Figura 28** apresenta os resultados para a conversão e a seletividade do material aplicado na reação, realizada em temperatura controlada (40°C). Os resultados obtidos evidenciam que a porcentagem de conversão para o solketal, produto formado na reação de acetilação, aumenta de ~ 40% para 70%, quando o tempo de reação aumenta de 10 para 60 min. O gráfico mostra também que a matriz híbrida U-PEO não apresenta atividade catalítica na reação de acetilação do glicerol

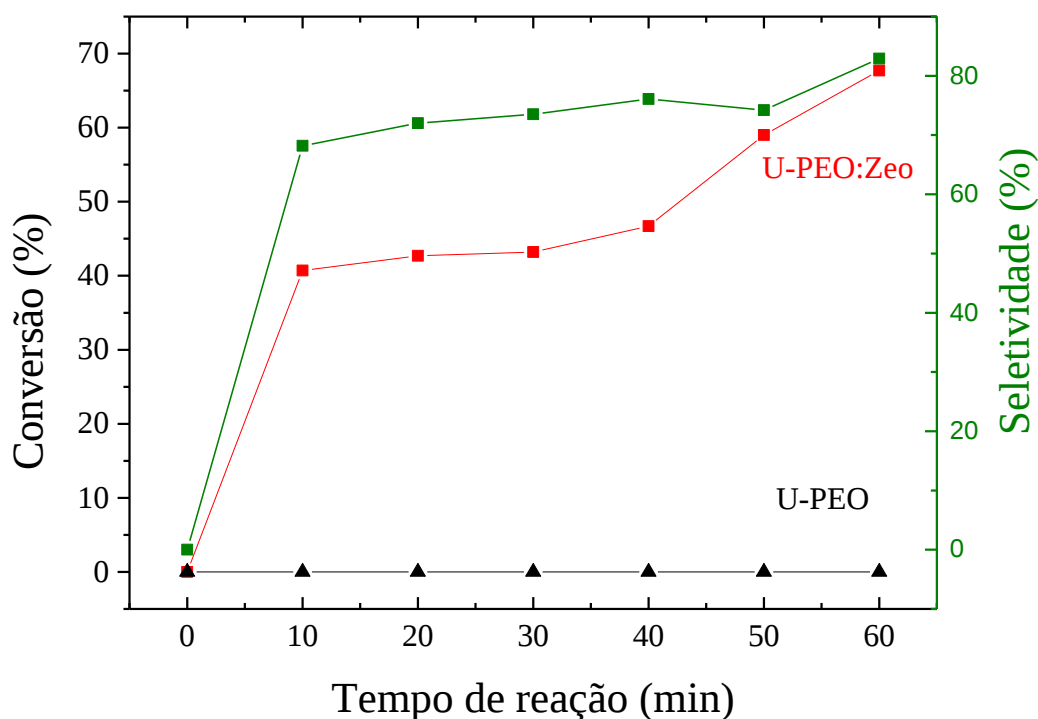


Figura 28: Conversão e seletividade ao solketal usando como catalisador a matriz pura e contendo zeólita para reação de acetilação do glicerol

A **Figura 29** mostra que a atividade catalítica da reação com a zeólita pura atinge um máximo de conversão (~80%) com ~20 min de reação, enquanto que o compósito apresenta uma atividade catalítica crescente ao longo do tempo de reação, indicando que a conjugação da estrutura zeolítica com a matriz híbrida confere ao material um controle difusional frente a reação empregada.

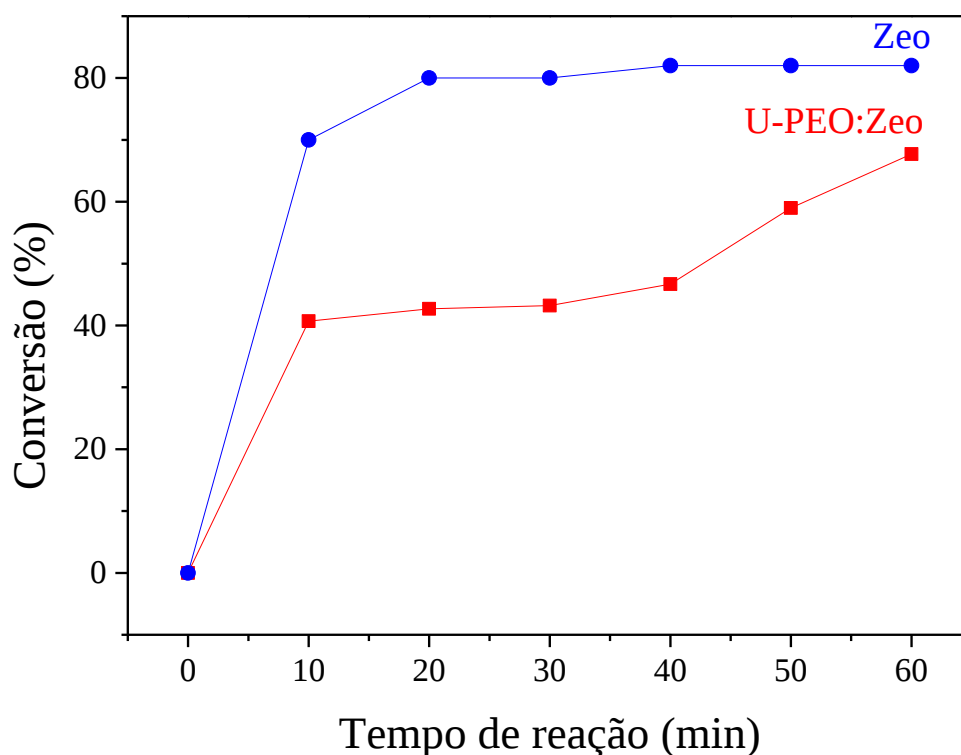


Figura 29: Conversão da matriz híbrida com zeólita e da estrutura zeolítica para acetilação do glicerol.

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 zeolíticos) até então não explorados no desenvolvimento de materiais para microreatores.

O composto 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 significativa após a conjugação com a matriz híbrida 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.

5.2 Perspectivas Futuras

O desenvolvimento do compósito formado por uma matriz de ureasil-poliéter, com características hidrofílicas conjugada com a estrutura zeolítica para aplicação catalítica foi possível graças a versatilidade da rota sol-gel. A preparação deste compósito, aponta a possibilidade de conjugação com outras estruturas em que os sítios ativos sejam básicos ou apresentem uma acidez diferente da ZSM-5 utilizada. Desta maneira a demonstração deste conceito permite ampliar a abrangência de aplicação dos HOI

A busca na literatura a respeito do comportamento da matriz HOI em solventes diferentes da água, mostrou que ainda não é conhecido como o intumescimento da matriz ocorre em meios não aquosos. De modo se faz necessário um estudo aprofundado para entender a absorção de líquidos polares e não polares e como eles podem afetar as características da matriz polimérica.

A metodologia baseada na rota sol-gel possibilita também a inserção de uma fração hidrofóbica na matriz híbrida podendo ser útil em processo de separação por meio de controle difusional e assim projetar reatores membranares de reações catalíticas em fase líquidas limitadas pelo equilíbrio.

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. Ş.; 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] GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise.Lisboa: Fundação Calouste 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 BROCCQ, 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] SANTILLI, 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 siloxanopoly(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 -Fe₂O₃ 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-Gel derived 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.; DOSTROVSKII; 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 Communications**. 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/DesktopDefault.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 Química., 2015.