

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena

Período de Experimentação – RDIDP

**Relatório Final**

**BPE FAPESP**

**(Processo n° 2022/09464-9)**

Período da projeto: 26/12/2023 à 25/03/2024

Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar

Título do Projeto: Aplicação de resinas ácidas com novas formulações como catalisadores na síntese do solketal

Unidade: Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP

Diretor da Unidade: Prof. Dr. Silvio Silvério da Silva

Departamento de Engenharia Química (DEQUI)

Chefe do Departamento: Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Leandro G. Aguiar

**Lorena**

**2024**

**Aplicação de resinas ácidas com novas formulações como catalisadores na síntese do solketal**

Resumo: O presente relatório apresenta resultados do estudo da síntese do solketal catalisada por resinas poliméricas ácidas. Um modelo de copolimerização baseado em balanços de espécies e de sequências foi desenvolvido para determinar as características principais da resina como massa molar média entre *cross-links* e distribuição de sequências. Estes dados foram utilizados para estimar o índice de intumescimento das resinas, o qual foi comparado com dados experimentais. Com estas informações da resina foi possível estudar sua aplicação em catálise considerando paartículas com porosidade e tortuosidade variáveis em função da composição do meio reacional. A velocidade da reação catalisada foi calculada através do modelo LHHW em função das atividades dos compostos, calculadas pelo método UNIFAC modificado. A acessibilidades aos sítios ativos foi levada em conta no modelo considerando-se efeitos de impedimento causados tanto pela rede polimérica quanto pelas moléculas adsorvidas no catalisador durante a reação. O modelo foi validado com dados experimentais da literatura e obtidos no presente projeto.

Palavras-chave: catálise, copolimerização, estireno, modelagem matemática

Sumário

[1) Introdução 4](#_Toc160544172)

[2) Realizações no período 5](#_Toc160544173)

[3) Apoio institucional 22](#_Toc160544174)

[4) Plano de atividades para o próximo período 23](#_Toc160544175)

[5) Gestão de dados 26](#_Toc160544176)

[6) Produção científica e orientações 26](#_Toc160544177)

[Referências 28](#_Toc160544178)

# **Introdução**

A demanda energética atual, bem como produtos de uso diário (polímeros, lubrificantes, etc) ainda dependem do uso de recursos fósseis. Um dos maiores desafios da atualidade é a transição para uma economia de recursos renováveis, que é a direção tomada por muitas pesquisas científicas.1 Neste sentido, a transição de combustíveis de origem fóssil para biocombustíveis tem recebido bastante atenção nos últimos anos. O biodiesel tem a vantagem de ser uma fonte de energia renovável, porém, sua produção em larga escala gera uma grande quantidade de glicerol. 2,3 O mercado para o glicerol (componente de alguns sabonetes, cosméticos e aditivos para alimentos) encontra-se saturado. Desta forma, a transformação do glicerol em produtos de interesse comercial mostra-se uma alternativa promissora. Uma forma de aproveitamento do glicerol bastante estudada é a sua acetalização com cetonas e aldeídos para produzir cetais e acetais cíclicos, respectivamente. Estes compostos podem ser aplicados como aditivos para combustível melhorando a limpeza de diferentes partes do motor (por exemplo, carburador, injetor de combustível e válvula de admissão), promovendo a combustão completa, reduzindo a gelificação do combustível e asfixia do bico, além de reduzir o impacto da corrosão em diferentes partes do motor.4 O processo de acetalização por catálise heterogênea tem sido bastante explorado levando-se em conta a facilidade de separação do catalisador. Além disso, a inserção de grandes quantidades de glicerol barato provenientes da indústria do biodiesel tornou atrativa a pesquisa por este tipo de processo.5 Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados na acetalização do glicerol destacam-se óxidos de silício e molibdênio6, compostos a base níquel/zircônio7, heteropoliácidos8,9 e resinas poliméricas ácidas.5,10. Moreira et al. (2019) estudaram a produção de solketal em presença da resina Amberlyst 35 como catalisador e constataram que o processo é controlado por difusão, mesmo com uma diluição de 50 % em etanol.11

As resinas ácidas, no geral, são constituídas de uma matriz de estireno-divinilbenzeno, sulfonada em seus anéis aromáticos. Cada grupo sulfônico atua como um sítio catalítico, fornecendo o íon H+ que permitirá a catálise ácida. Este tipo de catalisador tem sua aplicação estendida para diversas esterificações como butanol / ácido levulínico12, acetilação do butanol13, metanol / ácido maleico14, entre outras, cujos produtos também têm sua importância comercial (e.g., aromas artificiais). Apesar de apresentar considerável atividade catalítica, as resinas comerciais tais como Amberlyst 15 e Amberlyst 36 possuem um índice de intumescimento relativamente baixo, o que pode trazer limitações na acessibilidade aos sítios catalíticos.15 Recentemente, foi feita a reformulação da matriz polimérica de resinas estirênicas sulfonadas, com o intuito de aumentar o índice de intumescimento e, consequentemente, a acessibilidade aos grupos sulfônicos, através da substituição do divinilbenzeno por reticulantes de cadeia mais longa, como dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA)16–20 e Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)21. Variáveis da catálise, como o *Turnover Number (TON)*, sugerem melhor acessibilidade a sítios catalíticos para estas resinas modificadas, indicando que a formulação das mesmas e suas condições de síntese são assuntos que merecem ser melhor explorados.

O presente trabalho buscou correlacionar as propriedades de resinas sulfonadas tais como grau de reticulação, porosidade e tortuosidade, com a atividade catalítica produzida pelas mesmas na síntese do solketal. Modelos matemáticos foram desenvolvidos tanto para a síntese da resina (copolimerização) quanto para a sua aplicação (catálise heterogênea). Os modelos foram validados com dados experimentais da literatura e produzidos no presente estudo.

# **Realizações no período**

O período em questão compreendeu atividades de modelagem matemática da síntese do solketal catalisada por resinas. Resinas previamente sintetizadas no Brasil foram enviadas por correio para a FEUP (Portugal). No entanto, entraves no processo de desalfandegamento resultaram em um grande atraso na entrega do pacote com as amostras (ver ficha de rastreio em anexo). Desta forma, o cronograma inicial do projeto foi modificado, focando-se principalmente no estudo da modelagem matemática do processo. A continuação do estudo experimental será realizada pelo meu aluno de doutorado William M. Godoy, que possui uma bolsa BEPE (2023/02393-1) também na FEUP com vigência até 12/2024, cujo tema se insere no mesmo assunto do presente relatório.

2.1) Modelo de copolimerização

Para o modelo de copolimerização foram adotadas as seguintes hipóteses:

* As distribuições de sequências são as mesmas no polímero solúvel e gel;
* A distribuição de sequências contendo somente unidades de estireno é a mesma em relação a distribuição de sequências contendo estireno e / ou DVB;
* Somente monorradicais foram considerados;
* Modelo terminal.

O modelo de copolimerização desenvolvido neste trabalho é uma extensão de um modelo previamente publicado pelo grupo.22 O modelo é baseado no mecanismo de polimerização por radicais livres conforme as etapas listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Etapas da copolimerização

|  |  |
| --- | --- |
| Reação | Equação química |
| Decomposição do iniciador |  |
| Iniciação de estireno |  |
| Iniciação de DVB |  |
| Iniciação de PDB |  |
| Propagação de estireno |  |
| Propagação de DVB |  |
| Propagação de PDB |  |
|  |  |
| Terminações |  |
|  |  |

: Iniciador, : Radical primário, : Monômero do tipo j, : Radical polimérico, DVB: Divinilbenzeno, : Dupla ligação pendente, P: Polímero morto, : Constante de velocidade da reação i.

Os balanços para as espécies foram realizados considerando o mecanismo da Tabela 2.1, conforme descrito na literatura.22

Além dos balanços previamente descritos na literatura, o presente trabalho compreende também o balanço para radicais e polímeros lineares, conforme descrito nas equações 1 e 2, respectivamente.

(1)

(2)

A equação 3 mostra o balanço para o polímero morto total.

(3)

A fração de cadeias solúveis (lineares) foi estimada através da equação 4.

(4)

O presente modelo também leva em conta o balanço de sequências conforme descrito na literatura22, porém contabilizando também as reações de ciclização. O sistema de equações diferenciais resultantes dos balanços foi integrado numericamente em Scilab. Maiores detalhes sobre o equacionamento do modelo de copolimerização podem ser encontrados no material em anexo.

As concentrações de pontos de reticulação (), unidades monoméricas totais (), unidades estirênicas (;) e unidades de DVB (), estão equacionadas a seguir.

(5)

(6)

(7)

(8)

A fração de unidades reticuladas e a massa molar entre cross-links estão definidas nas equações 9 e 10.

(9)

(10)

Sendo que é a massa molar média da unidade monomérica.

2.2 Intumescimento da resina

O índice de intumescimento da resina simulada no modelo de copolimerização foi estimado através do algorítimo de Karam e Tien (1985)23, partindo-se dos valores de e obtidos previamente. Neste algoritmo, é necessário saber a densidade da resina sulfonada, a qual foi calculada através do método de Sewell (1973).24 No presente trabalho, as densidades da resina e do poliestireno sulfonados foram equacionados como uma função da capacidade de troca iônica (CTI) da resina, como segue.

(11)

Para uma resina de estireno-DVB sulfonada, . Considerando-se o parâmetro de solubilidade do poliestireno sulfonado25 no cálculo do índice de intumescimento, é possível avaliar sua variação durante o processo catalítico. O índice de intumescimento pode ser usado para estimar as variações na porosidade da partícula e também em seu raio durante a síntese do solketal, conforme mostrado nas equações 12 e 13.

(12)

(13)

Sendo que , e são as densidades aparente, do sólido (poliestireno-DVB) e da solução, respectivamente. e são os raios da partícula seca e intumescida, respectivamente.

2.3 Modelo de catálise heterogênea

Para o modelo de catálise heterogênea foram adotadas as seguintes hipóteses:

* Fase líquida homogênea;
* Coeficientes de atividade constantes ao longo do tempo e do espaço;
* Reação isotérmica.

Os balanços para a partícula de catalisador e o meio foram desenvolvidos considerando coordenadas esféricas e resultaram nas equações 14 e 15.

(14)

(15)

As condições de contorno estão descritas a seguir:

(16)

(17)

(18)

(19)

Todos os termos estão definidos na seção de simbologia.

Foi feita discretização com 4 pontos ao longo do raio da partícula para solucionar a equação14 em um sistema de equações diferencias ordinárias (ODEs) através do método das diferenças finitas. Refinamento adaptativo foi aplicado ao método considerando para as duas camadas adjacentes à superfície do catalisador (interna e externa). Os demais pontos foram igualmente espaçados ao longo do raio da partícula, conforme ilustrado na Figura 1. Os coeficientes de difusão efetivos foram calculados através da equação 20. Fernandez-Prini et al. (1976) descreveram o fator de tortuosidade para resinas sulfonadas de estireno-DVB como , o qual foi utilizado no presente estudo. 26

(20)

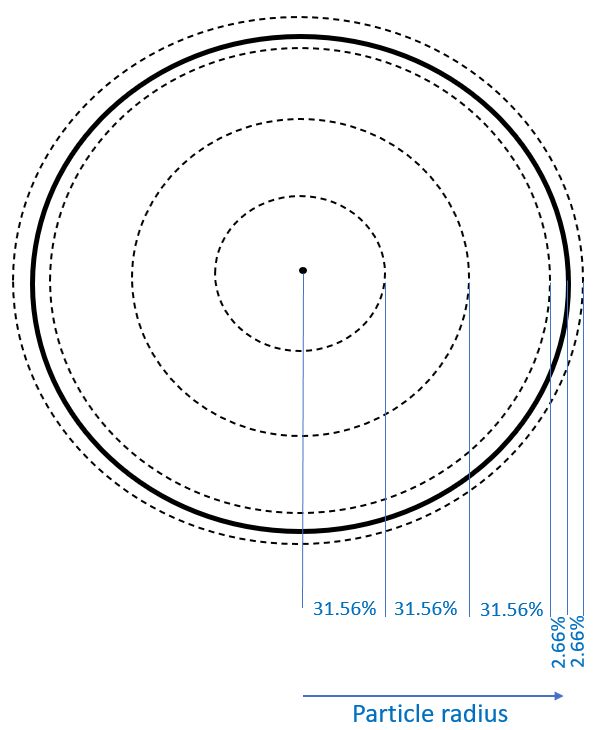


Figura 2.1 – Discretização com refinamento adaptativo.

As ODEs resultantes da discretização juntamente com o balanço para a fase líquida, foram integrados numericamente em Scilab.

O coeficiente de difusão do componente i na mistura foi calculado através da correlação de Perkins and Geankoplis 27 como segue.

(21)

A difusividade em infinita diluição de em é uma função da temperatura , viscosidade de j e os volumes molares de and ( and ), e pode ser calculada para cada par de componentes na mistura através da equação 22.28

(22)

A taxa de reação do reagente limitante foi escrita considerando o modelo LHHW em termos de atividades, como segue.

(23)

Aplicando a hipótese de coeficientes de atividade constantes, a equação 23 foi reescrita, como segue.

(24)

(25)

(26)

(27)

Sendo que e são o coeficiente de atividade e a concentração do componente , respectivamente; é a concentração total de compostos na mistura. Os coeficientes de atividade utilizados nas equações 25-27 foram calculados no equilíbrio químico utilizando-se o método UNIFAC modificado29 (detalhes no material em anexo).

As variações de e com a temperatura foram descritas como segue.

(28)

(29)

A temperatura de referência utilizada neste estudo foi .

2.4. Resultados e discussão

Simulações foram conduzidas para avaliar a sensibilidade do modelo às variáveis. A Tabela 2.2 apresenta os dados utilizados nas simulações.

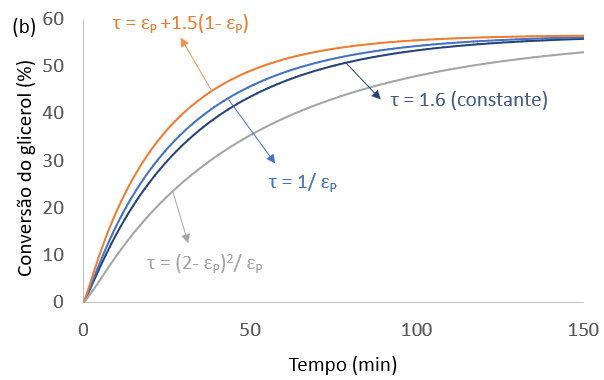
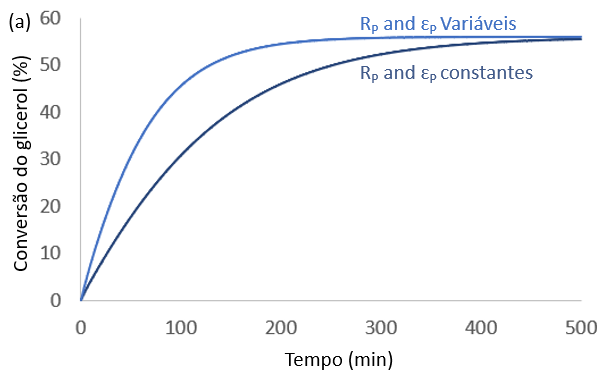
Tabela 2.2 – Dados das simulações

|  |  |
| --- | --- |
| Variável | Valor |
| Número de pontos de discretização (N) | 4 |
| Temperatura | 303 K |
| Razão molar acetona / glicerol | 1 |
| Porcentagem de etanol | 50 % (mol) |
| Porcentagem de catalisador | 0,5 % (weight) |
| Diâmetro das partículas | 412 μm |

Os dados termodinâmicos utilizados no modelo foram coletados de Moreira et al (2019).11

2.4.1 Efeito das características da resina

A Figura 2.2 apresenta os efeitos das características do catalisador sobre a conversão de glicerol na reação de síntese do solketal.



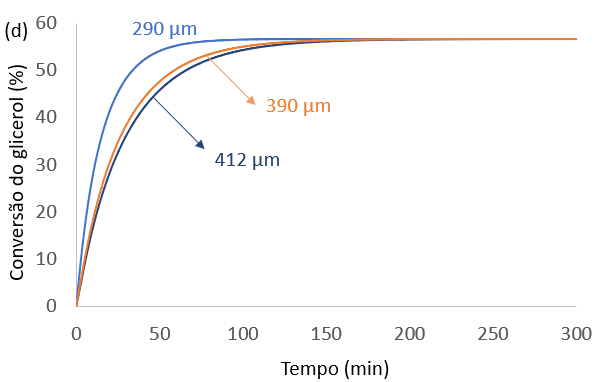
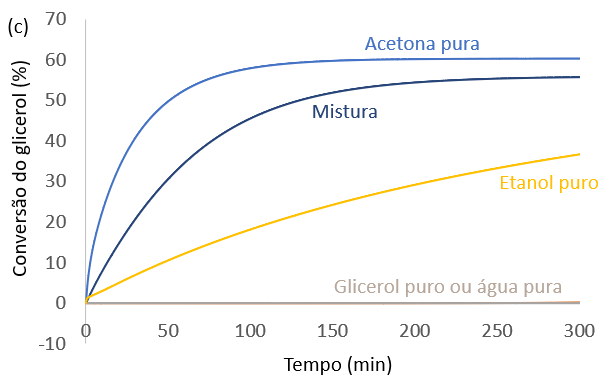
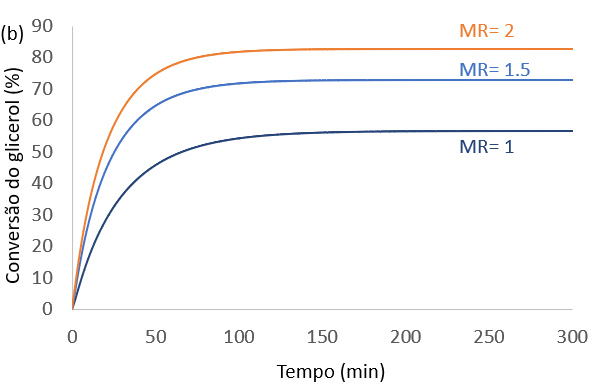
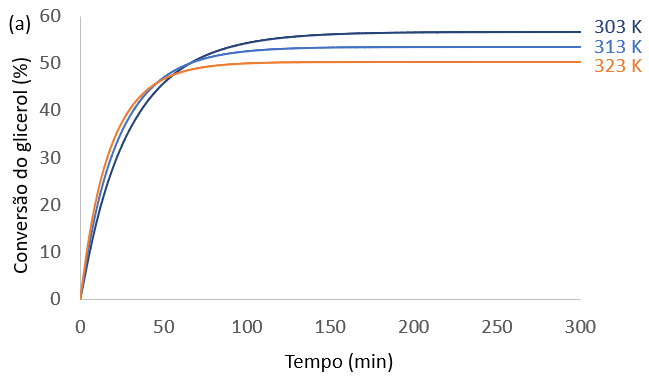


Figura 2.2 – Efeito das características do catalisador: (a) Raio da partícula e porosidade, (b) Tortuosidade, (c) Carregamento inicial das partículas, (d) Diâmetro das partículas.

Observa-se que a consideração de intumescimento da partícula conforme descrito na seção 2.2 tem um efeito considerável sobre a curva de conversão de glicerol, em comparação com a consideração de raio e porosidade constantes (considerados em estudos da literatura)30,31. É possível notar que a tortuosidade de partículas de resina sulfonada é maior em relação a outras abordagens de tortuosidade, resultando em uma menor conversão ao longo do tempo. Na Figura 2.1c, a previsão do modelo indica que o carregamento inicial das partículas de catalisador com acetona favorece a conversão. Este comportamento está associado ao parâmetro de solubilidade da acetona que fornece maior intumescimento, aumentando a porosidade das partículas. O modelo também foi capaz de representar a diminuição da velocidade da reação com o aumento do diâmetro das partículas, conforme esperado para um processo controlado por difusão.

2.4.2 Efeito das variáveis da reação



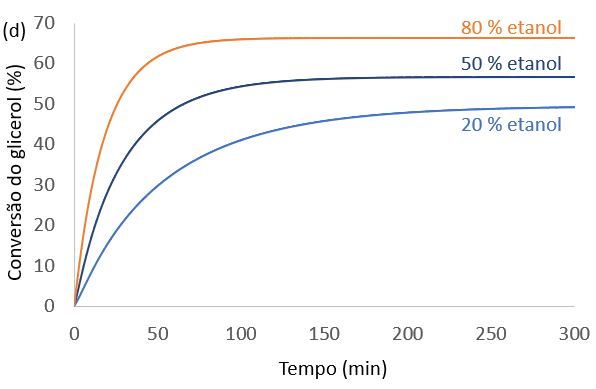
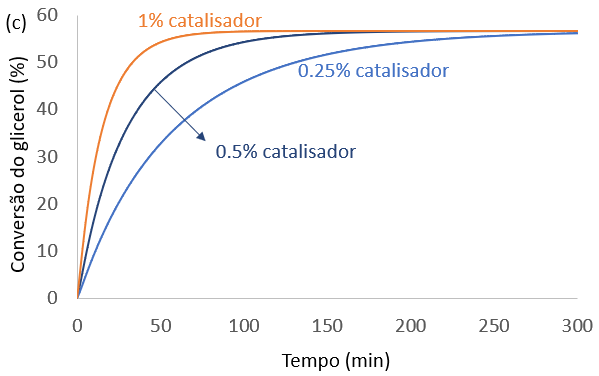


Figura 2.3 - Efeito das variáveis da reação: (a) Temperatura, (b) Razão molar acetona / glicerol, (c) Porcentagem de catalisador, (d) Porcentagem de etanol (solvente).

As Figuras 2.3a – 2.3c apresentam resultados típicos de uma reação reversível exotérmica (conversão de equilíbrio aumenta com a diminuição da temperatura). A Figura 2.3d indica um forte efeito da atividade dos compostos sobre as curvas de conversão, prevalecendo sobre o efeito das concentrações dos compostos (ver equações 24-26).

O modelo foi testado utilizando-se dados experimentais de Moreira et al. (2019)30, e os ajustes estão ilustrados na Figura 2.4.

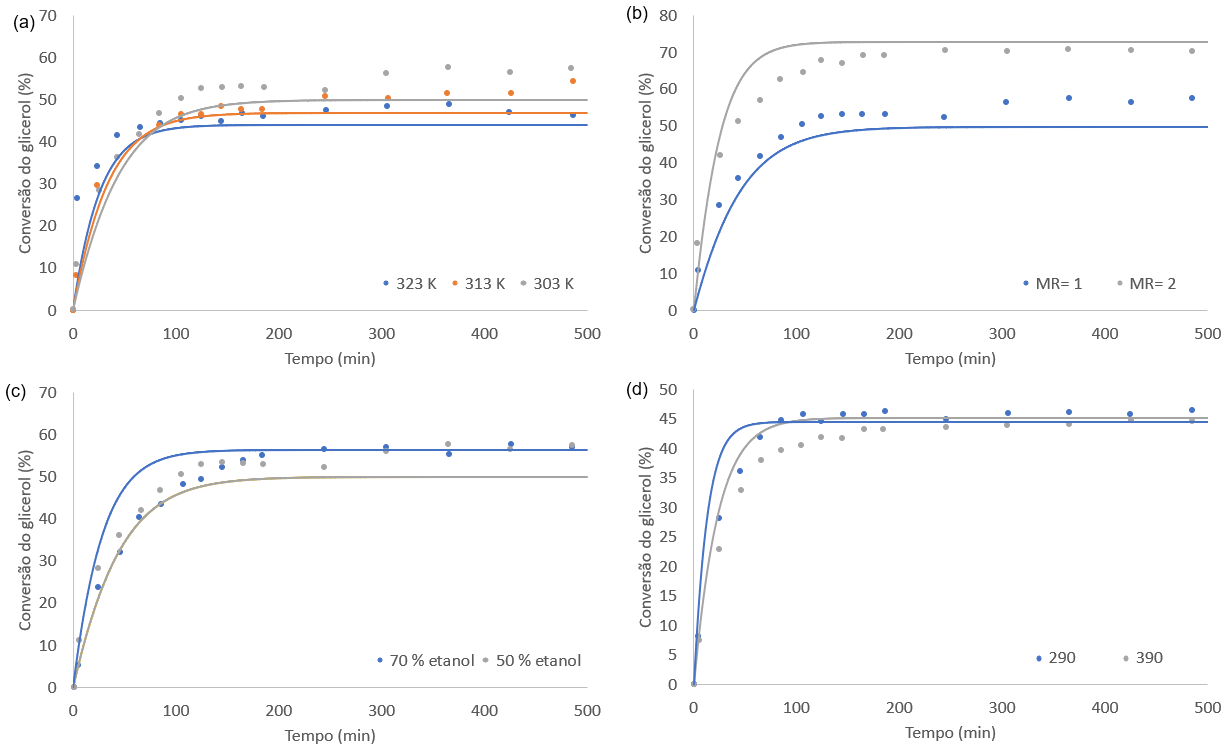


Figura 2.4 – Ajuste do modelo a dados experimentais da literatura.30 (a) Temperatura, (b) Razão molar acetona / glicerol, (c) Porcentagem de etanol, (d) Diâmetro de partícula (μm).

Observa-se na Figura 2.4 que o modelo, no geral, representa bem a fase inicial mais íngreme das curvas de conversão. As principais discrepâncias são observadas nos patamares de equilíbrio, região na qual o modelo é mais sensível aos coeficientes de atividade (calculados pelo UNIFAC modificado29) do que à temperatura. O ajuste ótimo foi obtido através da minimização dos quadrados dos resíduos, fornecendo um R2 de 0,9. A Tabela 2.3 apresenta os parâmetros utilizados nesta simulação e suas diferenças com os valores da literatura.

Tabela 2.3 – Parâmetros utilizados na validação do modelo

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Parâmetro | Este estudo | Moreira et al. (2019)30 |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

Conclusão

2.1) Copolimerização

O processo de copolimerização foi realizado conforme descrito na literatura.32 Os reticulantes estudados foram divinilbenzeno (DVB) e o Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA). O reticulante foi distribuído igualmente ao longo das duas primeiras horas da reação, a qual teve duração de 6h. O teor de reticulante foi de 6% e 14% para as resinas de estireno-DVB e 2% e 10% para as resinas de estireno-TMPTA.

2.2) Sulfonação das resinas

O processo de sulfonação foi realizado conforme descrito no projeto inicial e, em seguida, foi aperfeiçoado como segue.

Visando a otimização da sulfonação e redução do consumo de ácido sulfúrico, o procedimento supracitado passou a ser realizando em um frasco de 250 mL sob agitação magnética e os resultados têm sido positivos.

Para resinas de estireno reticulado com divinilbenzeno (DVB), o processo de sulfonação foi realizado sob condições mais agressivas (90 °C por até 30 h), com o intuito de aumentar o grau de sulfonação, tendo em conta que esta resina é mais resistente do que as resinas de estireno-TMPTA. Além disso, foi testado o uso de dicloroetano para intumescer as resinas previamente antes da sulfonação.33 Neste procedimento foram colocados 20 mL de dicloroetano em contato com 4 g de resina e deixados em repouso por 24 h. Em seguida a mistura foi transferida para um frasco contendo 60 mL de ácido sulfúrico, o qual foi encaminhado ao processo de sulfonação supracitado (a 90°C). Nos processos em que a sulfonação foi realizada somente com ácido sulfúrico concentrado, foi feita a recuperação do mesmo através de uma filtração usando-se uma tela de teflon. Os procedimentos de caracterização e aplicação das resinas foram realizados conforme descrito no arquivo do projeto.

2.3) Resultados e discussão

A parte experimental desenvolvida neste primeiro ano de projeto consistiu na realização de um planejamento fatorial com triplicata no ponto central, conforme descrito na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Condições experimentais e os respectivos rendimentos da polimerização (PY) e da sulfonação (SY).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Experimento | Fator | | Respostas | |
| YTMPTA | TTMPTA | PY (%) | SY (%) |
| 1 | 0.10 | 30 | 77 | 89 |
| 2 | 0.10 | 150 | 85 | 82 |
| 3 | 0.10 | 270 | 88 | 82 |
| 4 | 0.06 | 30 | 73 | 85 |
| 5 | 0.06 | 150 | 90 | 93 |
| 6 | 0.06 | 270 | 92 | 80 |
| 7 | 0.02 | 30 | 73 | 83 |
| 8 | 0.02 | 150 | 74 | 82 |
| 9 | 0.02 | 270 | 57 | 73 |
| 10 | 0.06 | 150 | 93 | 91 |
| 11 | 0.06 | 150 | 100 | 93 |

Sendo que: YTMPTA, teor de reticulante (TMPTA) alimentado; TTMPTA, tempo de alimentação do reticulane. De 0 a 30 min de reação, o TMPTA foi alimentado em intervalos de 10 min. Após 30 min de reação, o TMPTA foi alimentado a cada 20 min. Para todos os casos, a quantidade de reticulante foi dividida em partes iguais ao longo da reação.

Os rendimentos de polimerização foram satisfatórios em comparação com estudos semelhantes da literatura 34. Os resultados de sulfonação apresentaram baixa perda de massa (cerca de 15%), o que é esperado para sistemas estireno-acrilato 18. Os valores de capacidade de troca iônica foram semelhantes para as 9 formulações de resina, em torno de 0.5 mmol g-1, que é um valor consideravelmente baixo em relação às CTIs de resinas comerciais (4.0 – 5.4 mmol g-1). Esta discrepância se deve às condições brandas de sulfonação utilizadas neste trabalho (baixa temperatura e período curto de reação), as quais foram utilizadas a fim de evitar alta degradação das resinas 18.

As resinas foram testadas como catalisadores na reação de acetilação do glicerol, cujo mecanismo é apresentado nas equações 1-3.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |
|  | (2) |
|  | (3) |

Sendo que: AA é o ácido acético, G é o glicerol, M é a monoacetina, D é a diacetina, T é a triacetina e W é a água.

As eficiências catalíticas médias (EfE) foram calculadas para cada teor de TMPTA (2% TMPTA, 6% TMPTA e 10% TMPTA). Os resultados são mostrados na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Eficiência catalítica média calculada a partir do consumo de glicerol em 6 h de reação para resinas com diferentes teores de TMPTA.

Fonte: Godoy et al (2023)35.

A Figura 2.1 mostra que há uma tendência decrescente quase linear da eficiência catalítica com o aumento do teor de TMPTA, o que era esperado porque redes poliméricas mais estreitas são formadas com teores mais altos de TMPTA, reduzindo a acessibilidade aos sítios catalíticos. Para corroborar estatisticamente a relação entre eficiência catalítica e densidade de reticulação, o efeito dos níveis dos fatores YTMPTA e TTMPTA na relação sinal-ruído foi avaliado por meio de análise de variância 36. A Figura 2.2 mostra a relação entre a relação sinal/ruído e os níveis de YTMPTA e TTMPTA.

A linha tracejada representa o limite de significância. Para YTMPTA, houve aumento da relação sinal/ruído com a diminuição da porcentagem de reticulante, significativa nos níveis 2 e 3. Por outro lado, para TTMPTA, as maiores relações foram observadas nos níveis 1 e 3. Em 2 % de reticulante (nível 1), a relação foi significativa, tornando-se não significativa a 6% (nível 2) e retornando a um ponto significativo a 10% (nível 3). Esse comportamento pode ser explicado pela ocorrência de efeitos competitivos, que são discutidos na seção seguinte (Resultados da modelagem matemática).

Figura 2.2 - Efeito dos fatores na relação sinal/ruído.



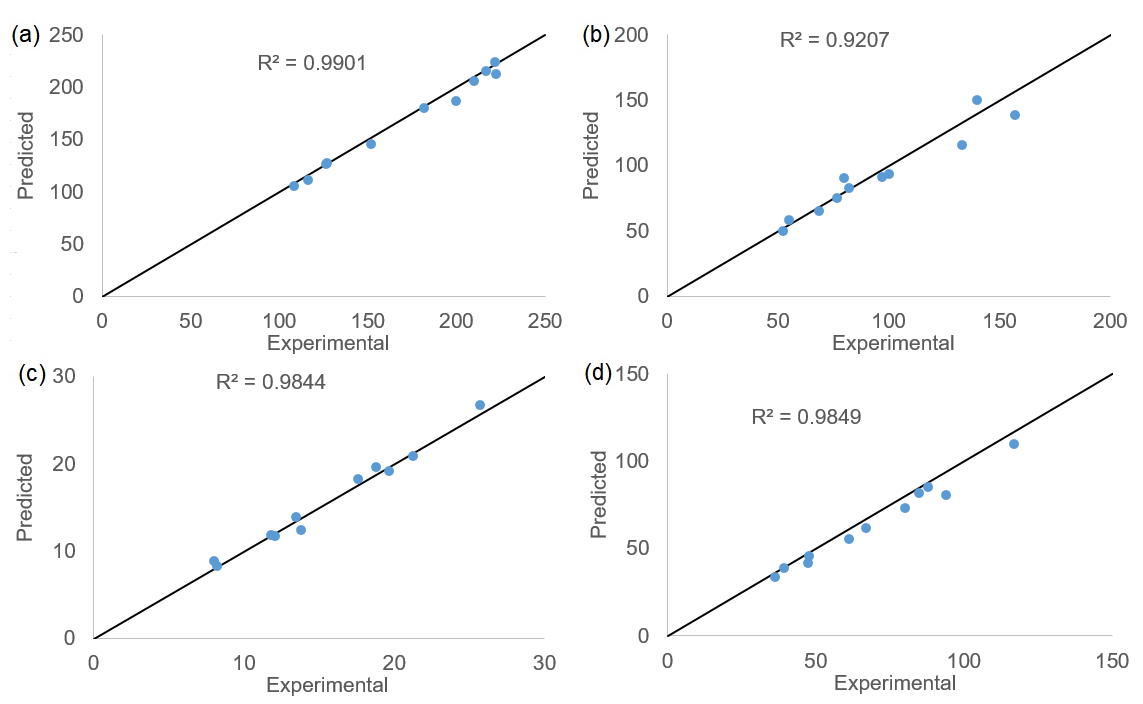
Fonte: Godoy et al (2023)35.

2.4.) Resultados da modelagem matemática

O modelo matemático desenvolvido para este sistema catalisador por resinas de estireno-TMPTA foi baseado em balanços molares para as espécies descritas nas reações 1-3. Detalhes sobre este equacionamento podem ser encontrados no artigo publicado pelo nosso grupo35*.*

As comparações entre as previsões do modelo e os dados experimentais foram realizadas para a eficiência catalítica em função dos tempos de reação de interesse (ou seja, tempos de reação em que houve alto consumo ou produção de um determinado composto). Para glicerol e triacetina, esta comparação foi feita para t = 6 h, enquanto que, para monoacetina e diacetina, o tempo de reação foi t = 2 h. Os resultados são ilustrados na Figura 2.3. Os ajustes do modelo forneceram valores de R2 na faixa de 0,92 a 0,99, indicando boa capacidade preditiva. Ajustes semelhantes foram obtidos com outros perfis de concentração.

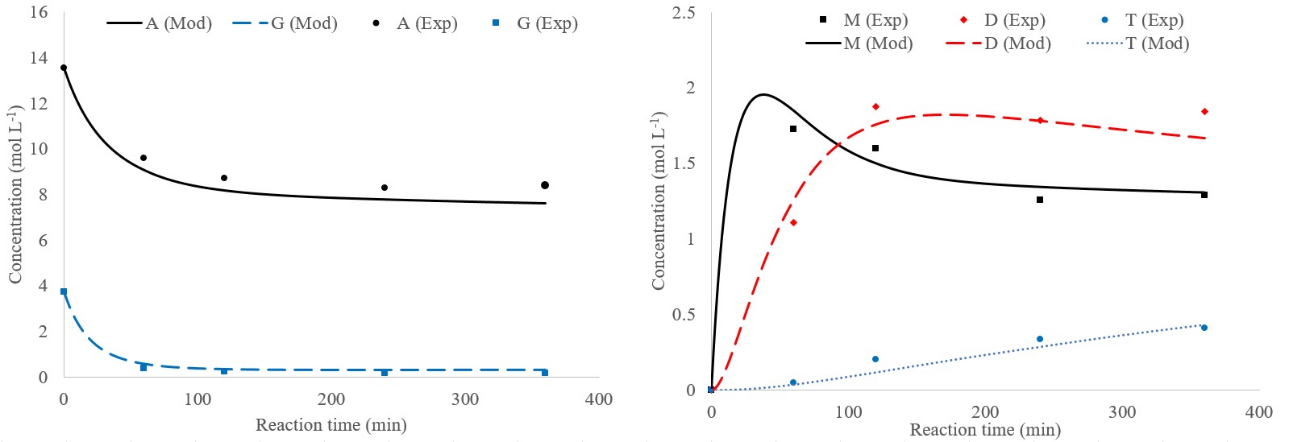
Figura 2.3 - Comparação das eficiências catalíticas experimentais versus previstas. (a) Eficiências catalíticas calculadas a partir do consumo de glicerol em 6 h de reação. (b) Eficiências catalíticas calculadas a partir da produção de monoacetina em 2 h de reação. (c) Eficiências catalíticas calculadas a partir da produção de diacetina em 2 h de reação. (d) Eficiências catalíticas calculadas a partir da produção de triacetina em 6 h de reação.



Fonte: Godoy et al (2023)35.

A Figura 2.4 mostra o ajuste do modelo para as condições ótimas identificadas no estudo experimental (YTMPTA = 0,02, TTMPTA = 270 min).

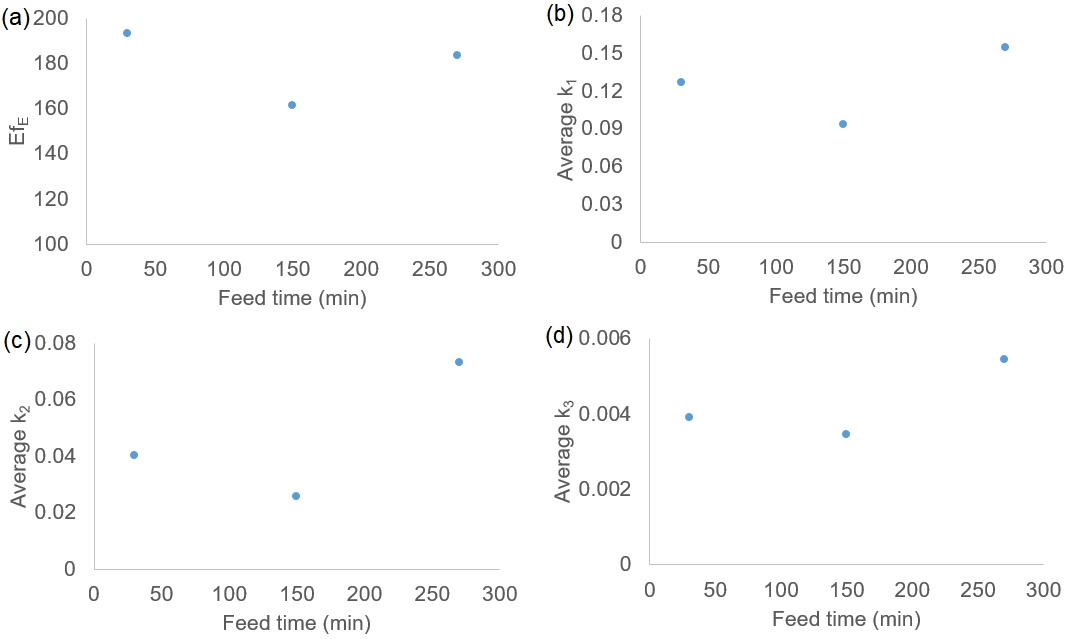
Figura 2.4 - Ajuste de curva para perfis de concentração da corrida S9 (YTMPTA = 0,02, TTMPTA = 270 min). Exp, dados experimentais; Mod, previsões de modelos cinéticos; A, ácido acético; G, glicerol; M, monoacetina; D, diacetina; T, triacetina.



Fonte: Godoy et al (2023)35.

Diferentemente do sugerido na Figura 2.1, a estrutura molecular não foi o fator predominantemente afetado pelo tempo de alimentação do TMPTA. A formação de meso e macroporos é favorecida quando a concentração do reticulante é aumentada durante a copolimerização 37. Assim, quando o reticulante (TMPTA) é alimentado de maneira mais concentrada (por exemplo, sua massa total é alimentada em apenas 30 min), a eficiência catalítica e as constantes de velocidade são relativamente altas devido à atraente estrutura macroporosa. Por outro lado, quando a mesma massa de reticulante é distribuída por um longo período de copolimerização (por exemplo, 270 min), a acessibilidade das moléculas à microestrutura resultante parece ser favorecida, resultando também em altos valores de eficiência. Portanto, a variação na taxa de alimentação de TMPTA tem efeitos opostos na estrutura molecular e na macroestrutura da resina, levando à baixa acessibilidade no caso de distribuição intermediária do reticulante (150 min), conforme representado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Efeito do tempo de alimentação do TMPTA sobre a eficiência catalítica (EfE) e parâmetros cinéticos (k1, k2, k3). (a) Eficiência catalítica media para consume de glycerol em 6 h de reação. Constantes de velocidade das reações: (b) 1, (c) 2, and (d) 3.



Fonte: Godoy et al (2023)35.

2.5) Conclusões parciais

Resinas ácidas de estireno-TMPTA foram sintetizadas usando diferentes teores de reticulante e tempos de alimentação do mesmo e testadas como catalisadores na acetilação de glicerol. Um planejamento fatorial foi realizado, e a formulação de resina ótima encontrada foi 2% de TMPTA alimentados ao longo dos primeiros 270 min de copolimerização, de acordo com uma análise estatística. A eficiência catalítica média diminuiu acentuadamente com o aumento do teor de TMPTA, demonstrando o efeito da acessibilidade reduzida em redes poliméricas densas. O índice médio de intumescimento não variou significativamente com o teor de TMPTA; no entanto, mostrou um ligeiro aumento com o aumento dos tempos de alimentação de TMPTA. Um modelo cinético foi construído e validado com dados experimentais, fornecendo valores de R² da ordem de 0,97. As constantes de velocidade médias de todas as reações tiveram um comportamento que indica efeitos competitivos (macroestrutura da resina versus microestrutura), em que valores menores correspondem ao tempo intermediário de alimentação do TMPTA (150 min). Esta constatação é corroborada pelo perfil de eficiência catalítica, que se comportou de forma semelhante em função do tempo de alimentação do TMPTA. O TMPTA pode ser copolimerizado com estireno e sulfonado. Apesar das baixas capacidades de troca iônica produzidas nas condições de sulfonação estudadas, as resinas estireno-TMPTA mostraram acessibilidade atraente quando aplicadas como catalisadores. Maiores detalhes sobre os resultados obtidos até o momento poderão ser consultados no artigo publicado pelo nosso grupo35.

2.6) Trabalho em análise

O presente grupo de pesquisa desenvolveu um modelo matemático mais avançado envolvendo resinas de estireno-DVB, o qual foi validado com dados experimentais da literatura. Este trabalho gerou um artigo que está em análise pelo periódico Chemical Engineering Communications.

# **Apoio institucional**

O presente projeto FAPESP possibilitou a aquisição dos equipamentos: Banho termostático, titulador Karl Fischer, sistema vibratório de peneiramento com 6 peneiras, reator tubular de vidro + bomba peristáltica, balança semi-analítica e agitador magnético. Com a aprovação do presente projeto, os Laboratório de Modelagem e Síntese de Catalisadores Poliméricos - LMSCP (antigo Laboratório de Catálise III) foi expandido, aproveitando-se um espaço adjacente. A Figura 3.1 mostra imagens deste espaço antes e depois de ser equipado.

Figura 3.1 – Expansão do LMSCP.

**31/05/2022 15/03/2023**

A expansão do laboratório, juntamente com o auxílio fornecido pela FAPESP, possibilitou maior número de alunos trabalhando simultaneamente no grupo de pesquisa. Desta forma, avalia-se positivamente o apoio concedido pela FAPESP, que tem permitido o crescimento da pesquisa na área em questão e ampliação do grupo de pesquisa, envolvendo inclusive, pesquisadores estrangeiros.

# **Plano de atividades para o próximo período**

Para o período de 01/06/2023 a 31/05/2024 pretende-se explorar as seguintes as seguintes vertentes do projeto:

- Determinação das condições ótimas de sulfonação (tempo, utilização de solvente, temperatura, proporção ácido:resina) em função do reticulante utilizado em cada tipo de resina;

- Estudo cinético da copolimerização com diferentes reticulantes;

- Validação do modelo de copolimerização através dos resultados experimentais a serem obtidos na copolimerização com diferentes reticulantes;

- Teste catalítico com as resinas obtidas em reações como a acetilação do glicerol;

- Validação do modelo de catálise com os dados experimentais obtidos.

No período de 26/12/2023 a 25/03/2024 será realizado um estágio na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – FEUP (Portugal) juntamente ao Prof. Alírio Rodrigues (BPE, Processo FAPESP N° 2022/09464-9), onde serão explorados:

- Aplicação das melhores resinas obtidas no LMSCP como catalisadores na síntese do Solketal;

- Utilização de um reator de leito móvel para testar tanto a reação envolvendo as resinas sintetizadas quanto a separação do produto da reação;

- Modelagem matemática dos processos reacionais a serem estudados na FEUP.

Os pontos supracitados estão contidos no cronograma projeto. O Quadro 4.1 apresenta este o cronograma com as tarefas concluídas em verde e as tarefas pendentes em azul.

Quadro 4.1 - Cronograma de execução do projeto.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Atividade | Trimestre | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Atualização bibliográfica |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Desenvolvimento de um modelo matemático para a reação catalisada pelo catalisador a ser sintetizado. |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Aperfeiçoamento do modelo matemático levando-se em conta características da resina sintetizada tais como área superficial e grau de reticulação, os quais também serão modelados considerando a cinética de polimerização |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Validação dos modelos matemáticos com dados da literatura. |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Estudo experimental da copolimerização de estireno com diferentes reticulates (Ex.: EGDMA, TMPTA, etc) |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Estudo da síntese do catalisador através da sulfonação das partículas poliméricas |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Caracterização das partículas sintetizadas \* |  |  |  |  |  |  | \* |  |
| Estudo de reações orgânicas catalisadas pelas resinas sintetizadas \* |  |  |  |  |  |  | \* |  |
| Validação dos modelos com os dados obtidos nos estudos experimentais. |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Redação de artigos e relatórios. |  |  |  |  |  |  |  |  |

\* Etapas a serem realizadas em parceria com a FEUP. Dentre as reações catalisadas será estudada a valorização do glicerol (Ex.: acetalização do glicerol para produção de solketal).

# **Gestão de dados**

Os dados e metadados do presente projeto estão disponíveis no repositório USP e na página do artigo publicado através dos links:

- <http://repositorio.uspdigital.usp.br/handle/item/472>

- <https://www.mdpi.com/2073-4344/13/1/181>

# **Produção científica e orientações**

A produção científica e as orientações relacionadas ao tema do presente projeto no período em questão estão listadas nos subitens a seguir.

6.1) Participação em evento científico

Recebi um convite para apresentação de trabalho em um congresso que será realizado na Itália de 21 a 23 de março de 2024. Por esta data estar compreendida no período do meu estágio na Europa, tornou-se viável a minha participação no congresso e o convite foi aceito. Seguem os dados referentes à futura participação:

* Evento: Global Congress on Catalysis, Chemical Engineering and Technology

Local: Roma - Itália

Título do trabalho: Modeling the Synthesis and Application of Polymeric Catalysts

Forma de apresentação: Oral (Invited Speaker)

Link: https://avouchconferences.com/2024/chemical-engineering-catalysis/#Speakers

6.2) Artigos publicados

* Autores: William M. Godoy, Leandro G. Aguiar, Nuno A. B. S. Graça, Alírio E. Rodrigues

Título: Synthesis of Vinyl / Trivinyl Acidic Resins for Application in Catalysis: Statistical Study and Site Accessibility Assessment

Periódico: Catalysts

Ano: 2023

6.3) Orientações

* Aluno: William Mendes Godoy

Nível: Doutorado

Título do trabalho: Síntese e caracterização de resinas estirênicas sulfonadas e aplicação como catalisador em reações orgânicas

Bolsa: FAPESP (2020/08631-3)

Início: 2022

* Aluna: Célia Regina Andrade dos Santos

Nível: Doutorado

Título do trabalho: Avaliação de resinas sulfonadas como catalisadores para produção de biodiesel

Início: 2020

* Aluna: Luana Oliveira dos Santos

Nível: Mestrado

Título do trabalho: Avaliação da acessibilidade de sítios catalíticos em resinas sulfonadas de Estireno/Triacrilato de Trimetilolpropano (TMPTA) através de modelagem matemática

Início: 2022

* Aluno: Higor Diniz Ribeiro

Nível: Mestrado

Título do trabalho: Análise das propriedades de filmes flexíveis monomaterial para embalagens de alta barreira

Início: 2020

* Aluna: Giovanna Costa Lima

Nível: Iniciação científica

Título do trabalho: Estudo cinético da copolimerização de estireno com dimetacrilato de etileno glicol para aplicação como suporte de catalisador

Bolsa: Programa Unificado de Bolsas (PUB)

Início: 2022

* Aluna: Nathália Magalhães Lotufo

Nível: Iniciação científica

Título do trabalho: Desenvolvimento de catalisadores poliméricos: Influência da arquitetura molecular sobre a atividade catalítica

Bolsa: Programa Unificado de Bolsas (PUB)

Início: 2022

# **Referências**

1. Bhandari, V. M., Sorokhaibam, L. G. & Ranade, V. V. *Ion Exchange Resin Catalyzed Reactions-An Overview*. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (Elsevier Inc., 2016). doi:10.1016/B978-0-12-801457-8.00009-4.

2. Liao, X., Zhu, Y., Wang, S. G. & Li, Y. Producing triacetylglycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology* **90**, 988–993 (2009).

3. Parthasarathy, P. & Narayanan, S. K. Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on. *Environ Prog Sustain Energy* **33**, 676–680 (2014).

4. Ribeiro, M. *et al.* The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended ( Ethanol or Biodiesel ) Fuels : A Review Nu. 2433–2445 (2007).

5. Talebian-kiakalaieh, A., Aishah, N., Amin, S., Najaafi, N. & Tarighi, S. A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives. **6**, 1–25 (2018).

6. Umbarkar, S. B. *et al.* Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Acetalization of glycerol using mesoporous MoO 3 / SiO 2 solid acid catalyst. **310**, 150–158 (2009).

7. Khayoon, M. S. & Hameed, B. H. Applied Catalysis A : General Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni – Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst. *Appl Catal A Gen* **464–465**, 191–199 (2013).

8. Chen, L., Nohair, B., Zhao, D. & Kaliaguine, S. Highly Efficient Glycerol Acetalization over Supported Heteropoly Acid Catalysts. 1918–1925 (2018) doi:10.1002/cctc.201701656.

9. Castanheiro, J. E., Vital, J., Fonseca, I. M. & Ramos, A. M. Glycerol conversion into biofuel additives by acetalization with pentanal over heteropolyacids immobilized on zeolites. *Catal Today* **346**, 76–80 (2020).

10. Faria, R. P. V, Pereira, C. S. M., Silva, V. M. T. M., Loureiro, J. M. & Rodrigues, E. Glycerol Valorization as Biofuel : Thermodynamic and Kinetic Study of the Acetalization of Glycerol with Acetaldehyde. (2013).

11. Moreira, M. N., Faria, R. P. V., Ribeiro, A. M. & Rodrigues, A. E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. *Ind Eng Chem Res* **58**, 17746–17759 (2019).

12. Tejero, M. A., Ramírez, E., Fité, C., Tejero, J. & Cunill, F. Esterification of levulinic acid with butanol over ion exchange resins. *Appl Catal A Gen* **517**, 56–66 (2016).

13. Gangadwala, J., Mankar, S., Mahajani, S., Kienle, A. & Stein, E. Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts. *Ind Eng Chem Res* **42**, 2146–2155 (2003).

14. Yadav, G. D. & Thathagar, M. B. Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *React Funct Polym* **52**, 99–110 (2002).

15. Yadav, G. D. & Thathagar, M. B. Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *React Funct Polym* **52**, 99–110 (2002).

16. Theodoro, T. R. *et al.* Mathematical Modeling of Poly [ styrene-co- ( ethylene glycol dimethacrylate )] Sulfonation. **62**, 188–195 (2021).

17. Carpegiani, J. A., Godoy, W. M., Guimarães, D. H. P. & Aguiar, L. G. Glycerol acetylation catalyzed by an acidic styrene-co-dimethacrylate resin: experiments and kinetic modeling. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **130**, 447–461 (2020).

18. Theodoro, T. R., Dias, J. R., Penariol, J. L., Moura, J. O. V. & Aguiar, L. G. Sulfonated poly (styrene-co-ethylene glycol dimethacrylate) with attractive ion exchange capacity. *Polym Adv Technol* **29**, 2759–2765 (2018).

19. Penariol, J. L., Theodoro, T. R., Dias, J. R., Carpegiani, J. A. & Aguiar, L. G. Application of a Sulfonated Styrene –( Ethylene Glycol Dimethacrylate ) Resin as Catalyst. **60**, 650–653 (2019).

20. Silva, V. F. L. *et al.* Sulfonated Styrene–Dimethacrylate Resins with Improved Catalytic Activity. *Kinetics and Catalysis* **60**, 654–660 (2019).

21. Godoy, W. *et al.* Synthesis of Sulfonated Poly[Styrene-co-(Trimethylolpropane Triacrylate)] and Application in the Catalysis of Glycerol Acetylation. *Macromol Symp* **394**, 1–7 (2020).

22. Aguiar, L. G., Godoy, W. M., Nápolis, L., Faria, R. P. V. & Rodrigues, A. E. Modeling the effect of cross-link density on resins catalytic activities. *Ind Eng Chem Res* **60**, 6101–6110 (2021).

23. Karam, H. J. & Tien, L. *Analysis of Swelling of Crosslinked Rubber Gel with Occlusions*.

24. Sewell, J. H. *A Method of Calculating Densities of Polymers*. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE* vol. 17 (1973).

25. Ferrell, W. H., Kushner, D. I. & Hickner, M. A. Investigation of polymer–solvent interactions in poly(styrene sulfonate) thin films. *J Polym Sci B Polym Phys* **55**, 1365–1372 (2017).

26. Fernandez-Prlni, R. & Philipp, M. *Diffusion Coefficients in Poly(Styrenesu1fonate) Resins Tracer Diffusion Coefficients of Counterions in Homo-and Heteroionic Poly(Styrenesu1fonate) Resins*.

27. Perkins, L. R. & Geankoplis, C. J. *Molecular Diffusion in a Ternary Liquid System with the Diffusing Component Dilute*. *Chemical Engineering Science, 1%9* vol. 24.

28. Andreas, J AI, Hauser & Tucker. *Fundamental Research on Occurrence and Recovery of Petroleum*. *Polytechnic Inst. Brooklyn, Tech. Rcpt* vol. 44 (1952).

29. Jakob, A., Grensemann, H., Lohmann, J. & Gmehling, J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 5. *Ind Eng Chem Res* **45**, 7924–7933 (2006).

30. Moreira, M. N., Faria, R. P. V., Ribeiro, A. M. & Rodrigues, A. E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. *Ind Eng Chem Res* **58**, 17746–17759 (2019).

31. Esteban, J., Garciá-Ochoa, F. & Ladero, M. Solventless synthesis of solketal with commercially available sulfonic acid based ion exchange resins and their catalytic performance. *Green Processing and Synthesis* **6**, 79–89 (2017).

32. Godoy, W. M., Carpegiani, J. A., Pereira, F. M., Guimarães, D. H. P. & Aguiar, L. G. Kinetic modeling of glycerol acetylation catalyzed by styrene–divinylbenzene and styrene-trimethylolpropane triacrylate sulfonated resins. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **135**, 233–245 (2022).

33. Torquato, M. G. *et al.* Evaluation of Crosslinked Sulfonated Polymers Derived from Different Resins for Removal of Ammonium Ions. **2200052**, 1–13 (2022).

34. Kong, X. Z., Gu, X. L., Zhu, X. & Zhang, L. Precipitation Polymerization in Ethanol and Ethanol / Water to Prepare Uniform Microspheres of Poly ( TMPTA-styrene ). *Macromol Rapid Commun* 909–914 (2009).

35. Godoy, W. M., Aguiar, L. G. & Graça, N. A. B. S. Synthesis of Vinyl – Trivinyl Acidic Resins for Application in Catalysis : Statistical Study and Site Accessibility Assessment. 1–14 (2023).

36. Ho, L.-H., Feng, S.-Y. & Yen, T.-M. A New Methodology for Customer Satisfaction Analysis: Taguchi’s Signal-to-Noise Ratio Approach. *Journal of Service Science and Management* **07**, 235–244 (2014).

37. Okay, O. Macroporous copolymer networks. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **25**, 711–779 (2000).