

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. 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, obtidas através do método UNIFAC modificado. A acessibilidades aos sítios catalíticos 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, revelando um R2 de 0,96.

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

**Application of acid resins with new formulations as discovered in the synthesis of solketal**

Abstract: This report presents results from the study of solketal synthesis catalyzed by acidic polymeric resins. A copolymerization model based on species and sequence balances was developed to determine the main characteristics of the resin such as average molar mass between cross-links and sequence distribution. These data were used to estimate the swelling index of the resins. With this information about the resin, it was possible to study its application in catalysis considering particles with variable porosity and tortuosity depending on the composition of the reaction medium. The speed of the catalyzed reaction was calculated using the LHHW model as a function of the activities of the compounds, obtained using the modified UNIFAC method. Accessibility to catalytic sites was taken into account in the model considering hindrance effects caused by both the polymeric network and the molecules adsorbed on the catalyst during the reaction. The model was validated with experimental data, revealing an R2 of 0.96.

Keywords: catalysis, copolymerization, styrene, mathematical modeling

Sumário

[1) Introdução 4](#_Toc161653683)

[2) Realizações no período 6](#_Toc161653684)

[3) Produção científica e participação em evento científico 21](#_Toc161653685)

[4) Gestão de dados 22](#_Toc161653686)

# **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.

# **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 aluno de doutorado William M. Godoy, sob minha orientação, que possui uma bolsa BEPE (2023/02393-1) também na FEUP com vigência até 12/2024.

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)

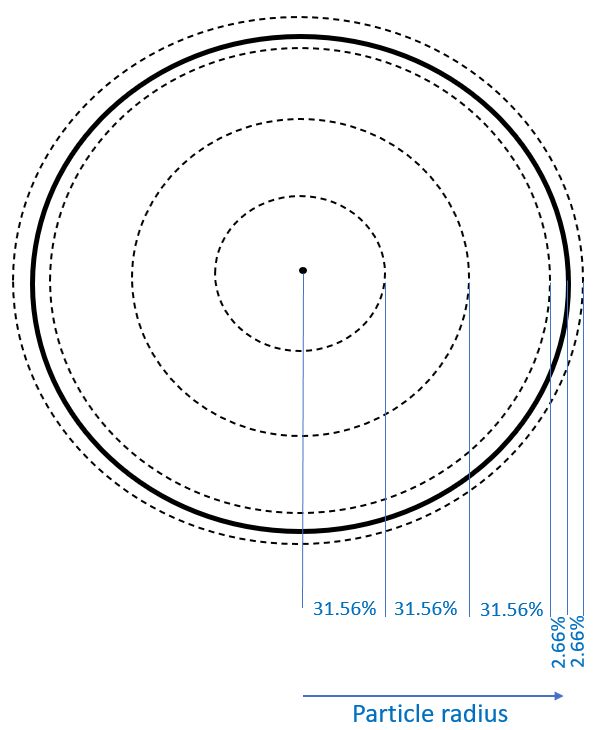


Figura 2.1 – Discretização com refinamento adaptativo.

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.

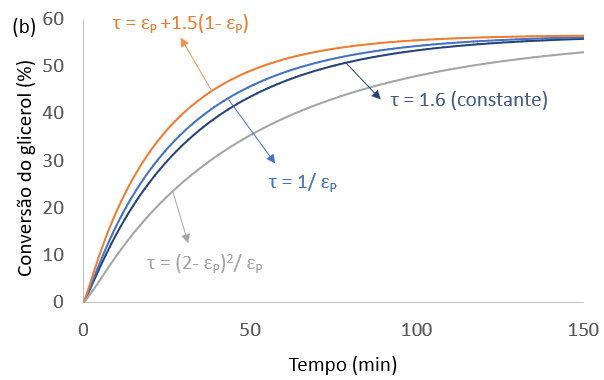
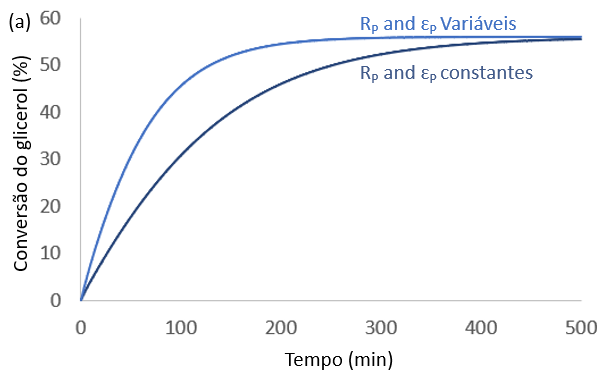
Tabela 2.2 – Dados das simulações

|  |  |
| --- | --- |
| 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 demais dados utilizados nas simulações 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.



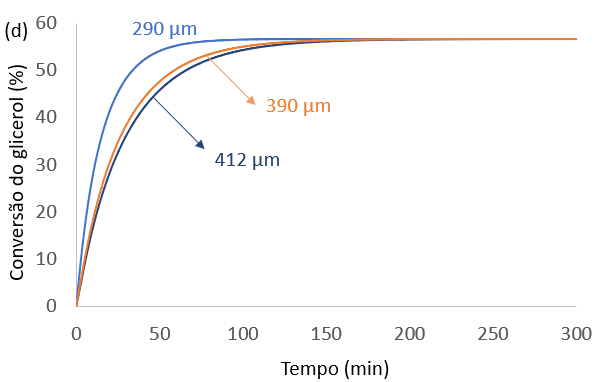
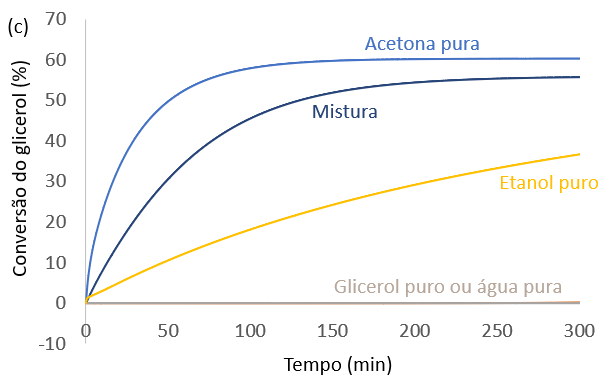
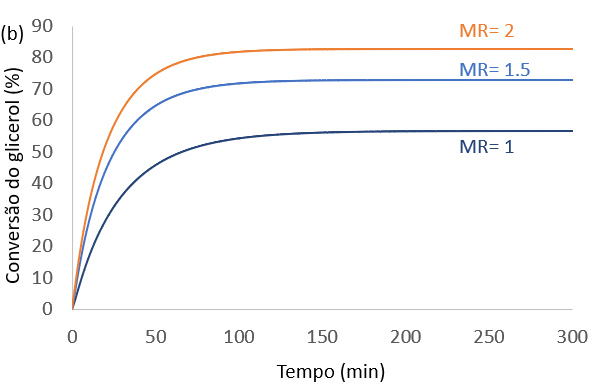
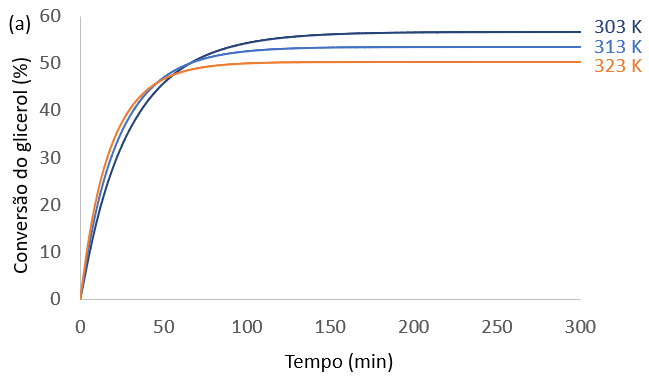


Figura 2.2 – Efeito das características do catalisador: (a) Raio da partícula e porosidade, (b) Tortuosidade, (c) Carregamento inicial das partículas, (d) Diâmetro das partículas.

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)11,30. 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

A Figura 2.3 mostra o estudo de sensibilidade do modelo às variáveis da reação.



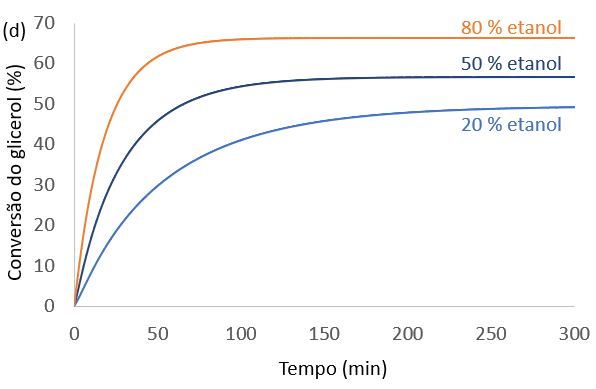
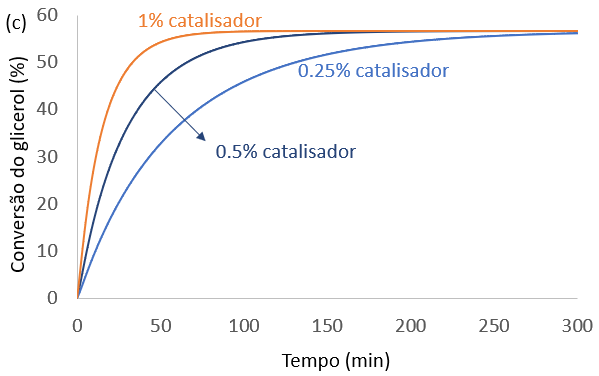


Figura 2.3 - Efeito das variáveis da reação: (a) Temperatura, (b) Razão molar acetona / glicerol, (c) Porcentagem de catalisador, (d) Porcentagem de etanol (solvente).

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)11, e os ajustes estão ilustrados na Figura 2.4.

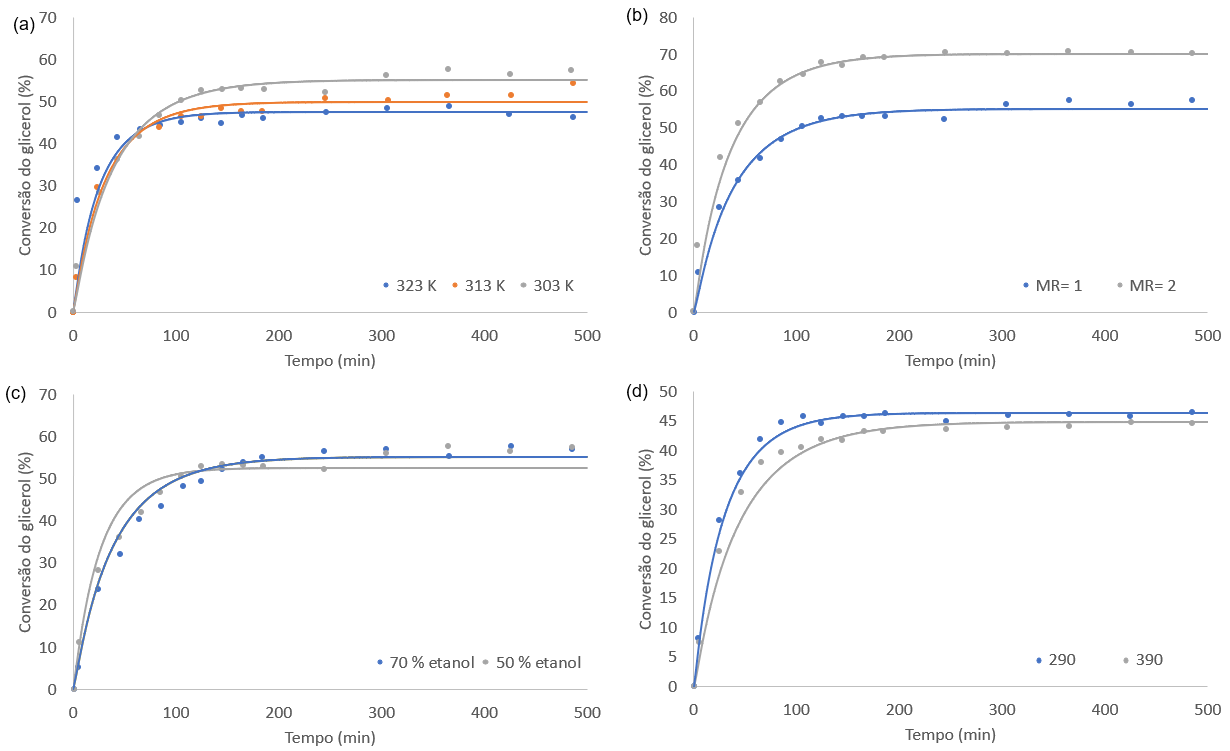


Figura 2.4 – Ajuste do modelo a dados experimentais da literatura.11 (a) Temperatura, (b) Razão molar acetona / glicerol, (c) Porcentagem de etanol, (d) Diâmetro de partícula (μm).

Observa-se na Figura 2.4 que o modelo, no geral, representa bem os perfis experimentais. O ajuste ótimo foi obtido através da minimização dos quadrados dos resíduos, fornecendo um R2 de 0,96. 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)11 |
|  | -25,53 ± 0,6 | -20,10 ± 1,1 |
|  | 4,80 ± 0,9 | 1,40 ± 0,1 |
|  | 0,96 | 0,96 |

Os parâmetros cinéticos utilizados são os mesmos do modelo LHHW de Moreira et al. (2019)11

As discrepâncias observadas na Tabela 2.3 podem estar associadas principalmente às diferenças entre os métodos utilizados nos modelos. O presente trabalho utilizou diferenças finitas e UNIFAC modificado, enquanto que o trabalho de Moreira et al. (2019)11 utiliza colocação ortogonal e o método UNIFAC original. Vale destacar também que o presente modelo leva em conta o intumescimento das partículas durante o processo.

2.5 Conclusão

Foi realizada a modelagem da copolimerização para a síntese do suporte para o catalisador através de balanços para espécies e sequências, levando-se em conta reações de ciclização e a distinção entre cadeias lineares e reticuladas. Informações fornecidas por este modelo, tais como massa molecular média entre *cross-links* e fração de cadeias solúveis foram utilizadas para prever a variação de intumescimento da resina durante sua aplicação. Conclui-se, a partir das simulações, que a consideração da variação do tamanho da partícula e de sua porosidade devido ao intumescimento do catalisador produz o efeito esperado sobre as conversões de glicerol simuladas. Os ajustes com dados experimentais revelaram um R2 de 0.96 e os parâmetros termodinâmicos encontrados se mostraram próximos aos valores da literatura. Além disso, o modelo de copolimerização fornece um indicativo da densidade das cadeias através de distribuição de tamanhos de sequências, o que permitirá, em estudos futuros, avaliar a acessibilidade aos sítios catalíticos em função das condições de síntese da resina.

**Simbologia**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Símbolo | Descrição | Unidade |
|  | Concentração do componente i | mol L-1 |
|  | Concentração inicial do componente i | mol L-1 |
|  | Parâmetro de correlação de reatividade | Dimensionless |
|  | Concentração de unidades reticuladas | mol L-1 |
|  | Eficiência do iniciador | Dimensionless |
|  | Concentração do iniciador | mol L-1 |
|  | Capacidade de troca iônica | meq g-1 |
|  | Capacidade de troca iônica efetiva | meq g-1 |
|  | Constante de velocidade da reação | mol kg-1 s-1 |
|  | Constante de velocidade aparente da reação | L2 mol-1 kg-1 s-1 |
|  | Constante de velocidade para a temperatura de referência | mol kg-1 s-1 |
|  | Razão | Dimensionless |
|  | Constante de decomposição do iniciador | s-1 |
|  | Constante de equilíbrio da reação | Dimensionless |
|  | Constante de equilíbrio aparente | Dimensionless |
|  | Constante de iniciação de estireno | L mol-1 s-1 |
|  | Constante de iniciação de DVB | L mol-1 s-1 |
|  | Constante de propagação de estireno | L mol-1 s-1 |
|  | Constante de propagação de DVB | L mol-1 s-1 |
|  | Constante de propagação de PDB | L mol-1 s-1 |
|  | Constante de equilíbrio de adsorção para água | Dimensionless |
|  | Constante de equilíbrio de adsorção aparente | L mol-1 |
|  | Constante de terminação | L mol-1 s-1 |
|  | Concentrações de sequências contendo r unidades de estireno conectando uma PDB a um centro radical | mol L-1 |
|  | Concentração de sequências contendo r unidades de estireno conectando duas PDBs | mol L-1 |
|  | Concentração de sequências contendo r unidades de estireno conectando uma unidade reticulada a um centro radical | mol L-1 |
|  | Concentração de sequências contendo r unidades de estireno conectando uma PDB a uma unidade reticulada | mol L-1 |
|  | Concentração de sequências contendo r unidades de estireno conectando duas unidades reticuladas | mol L-1 |
|  | Concentração de estireno | mol L-1 |
|  | Concentração inicial de estireno | mol L-1 |
|  | Concentração de DVB | mol L-1 |
|  | Concentração inicial de DVB | mol L-1 |
|  | Peso molecular médio entre CLs | g mol-1 |
|  | Peso molecular médio das unidades polimerizadas | g mol-1 |
|  | Número de unidades entre CLs | Unidades rep. |
|  | Máximo n considerado na modelagem da copolimerização | Unidades rep. |
|  | Concentração de ligações duplas pendentes | mol L-1 |
|  | Concentração total de radicais | mol L-1 |
|  | Concentração de radicais primários | mol L-1 |
|  | Taxa de reação para o reagente limitante | mol L-1 min-1 |
|  | Raio da partícula intumescida | dm |
|  | Raio da partícula seca | dm |
|  | Concentração de radicais contendo apenas unidades de estireno | mol L-1 |
|  | Índice de intumescimento | Dimensionless |
|  | Concentração de unidades sulfonadas | mol L-1 |
|  | Concentração total de unidades polimerizadas | mol L-1 |
|  | Concentração de unidades de estireno | mol L-1 |
|  | Concentração de unidades de DVB | mol L-1 |
|  | Fração de volume de polímero dissolvido no sobrenadante | Dimensionless |
|  | Volume molar do solvente | cm³ mol-1 |
|  | Fração de volume de poliestireno no poliestireno intumescido ocluído | Dimensionless |
|  | Fração de volume de resina na rede polimérica intumescida | Dimensionless |
|  | Fração de peso de poliestireno ocluído no gel | Dimensionless |
|  | Fração de peso de resina no gel | Dimensionless |
|  | Conversão de glicerol | Dimensionless |
|  | Fração de unidades reticuladas | mol CL (mol U)-1 |
|  | Fração de LE entre todos os LE | mol (mol total )-1 |
|  | Fator de interação borracha-solvente | Dimensionless |
|  | Fator de interação poliestireno-solvente | Dimensionless |
|  | Densidade de i | kg dm-3 |

**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. 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).

# **Produção científica e participação em evento científico**

3.1 Congresso

No período em questão, participei do “Jahrestreffen Deutscher Katalytiker” que ocorreu em Weimar, na Alemanha, conforme detalhado a seguir.

* Evento: Jahrestreffen Deutscher Katalytiker

Local: Weimar - Alemanha

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

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

Forma de apresentação: Poster

Link: https://dechema.de/en/katalytiker2024.html

* Evento: Jahrestreffen Deutscher Katalytiker

Local: Weimar - Alemanha

Título do trabalho: Synthesis of Sulfonated Acidic Polymeric Resins and their Application as Catalysts in the Isoamyl Alcohol Acetylation: Catalytic Efficiency Assessment

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

Forma de apresentação: Poster

Link: https://dechema.de/en/katalytiker2024.html

3.2 Publicações

A parceria relacionada ao presente trabalho resultou em um artigo publicado na revista Chemical Engineering Communication, conforme descrito a seguir.

* Periódico: Chemical Engeineering Communication

Título do trabalho: Estimation of Specific Reactivities of Commercial Gel-type Resins through Modeling the Chain Sequences Distribution

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

Ano: 2024

# **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://doi.org/10.1080/00986445.2024.2328572