

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena

Período de Experimentação – RDIDP

**Projeto de pesquisa - FAPESP**

**Bolsa de Pesquisa no Exterior (BPE)**

(Vigência pretendida: 12/2023 – 03/2024)

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

Pesquisador Responsável: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar

Pesquisador Anfitrião: Dr. Alírio Egídio Rodrigues

Instituição onde será realizado o estágio: Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto (FEUP) - Portugal

**2022**

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

Resumo: O presente projeto propõe a utilização de uma resina polimérica ácida como catalisador na reação de acetalização do glicerol com acetona para produzir solketal e/ou reações correlatas. A síntese da resina polimérica faz parte do Projeto FAPESP 2021/103505, o qual possui vigência até 05/2024 e é coordenado pelo autor da presente solicitação de bolsa. O desenvolvimento de uma nova formulação de resina polimérica se dará no primeiro ano de vigência do projeto supracitado. Em seguida, pretende-se testar o catalisador polimérico em diferentes reações orgânicas, sendo uma delas, a produção de solketal. Esta etapa será realizada junto ao grupo de pesquisa do Dr. Nuno Graça e do Prof. Dr. Alírio Rodrigues (FEUP – Portugal), que possuem expertise no assunto. Os suportes poliméricos serão sintetizados através de copolimerização por radicais livres de estireno e diferentes reticulantes como Dimetacrilato de Etileno Glicol (EGDMA) e Trimetilolpropano Triacrilato (TMPTA). As partículas obtidas na copolimerização serão sulfonadas para inserção de sítios catalíticos (grupos sulfônicos). Uma vez sulfonadas, as partículas atuarão como catalisador em reação orgânicas, cuja a evolução será quantificada por técnicas como cromatografia e titulometria. Especificamente para o estágio no exterior, será estudada a reação de acetalização do glicerol para produzir solketal, processo este que já foi estudado com resinas comerciais pelo grupo de pesquisa supracitado. Modelos matemáticos serão desenvolvidos a fim de se prever a estrutura da rede polimérica e sua atuação como catalisador na acetalização do glicerol.

Palavras-chave: catalisador, acetalização, solketal, modelagem matemática

**Application of acidic resins with new formulations as catalysts in solketal synthesis**

Abstract: This project aims use an acidic polymeric resin as a catalyst in the acetalization of glycerol with acetone to produce solketal and/or related reactions. The synthesis of the polymeric resin is part of the FAPESP Project 2021/103505, which is valid until 05/2024, being coordinated by the author of this scholarship application. The development of a new polymeric resin formulation will take place in the first year of the aforementioned project. Next, we intend to test the polymeric catalyst in different organic reactions, one of which is the production of solketal. This step will be carried out with the research group of Dr. Nuno Graça and Prof. Dr. Alírio Rodrigues (FEUP – Portugal), who have expertise in the subject. The polymeric supports will be synthesized through free radical copolymerization of styrene and different crosslinkers such as Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA) and Trimethylolpropane Triacrylate (TMPTA). The particles obtained in the copolymerization will be sulfonated for insertion of catalytic sites (sulfonic groups). Once sulfonated, the particles will act as a catalyst in organic reactions, whose evolution will be quantified by techniques such as chromatography and titration. Specifically for the internship abroad, the glycerol acetalization to produce solketal will be studied, a process that has already been studied with commercial resins by the aforementioned research group. Mathematical models will be developed in order to predict the structure of the polymeric network and its role as a catalyst in glycerol acetalization.

Keywords: catalyst, acetalization, solketal, mathematical modeling

Sumário

[1) Introdução 5](#_Toc107838160)

[2) Justificativas 8](#_Toc107838161)

[3) Objetivos 10](#_Toc107838162)

[4) Metodologia 10](#_Toc107838163)

[5) Infraestrutura disponível 15](#_Toc107838164)

[6) Cronograma do projeto 16](#_Toc107838165)

[7) Forma de análise dos resultados 16](#_Toc107838166)

[Referências 17](#_Toc107838167)

# **Introdução**

* 1. Estado da arte

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. Éteres de glicerol, por exemplo, podem ser utilizados como aditivos para combustíveis, inclusive no próprio biodiesel.4 Além disso, produtos obtidos da acetilação do glicerol possuem aplicações em polímeros biodegradáveis, cosméticos e na indústria alimentícia.5 Este tipo de processo é comumente realizado na presença de um catalisador sólido, constituindo uma catálise heterogênea.

Outra 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.6 O processo de acetalização pode ser conduzido tanto por catálise homogênea em presença de um solvente, quanto por catálise heterogênea, na qual um sólido particulado atua como catalisador. A catálise heterogênea tem sido bastante explorada neste processo 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.7 Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados na acetalização do glicerol destacam-se óxidos de silício e molibdênio8, compostos a base níquel/zircônio9, heteropoliácidos10,11 e resinas poliméricas ácidas.7,12. Faria et al. (2013) estudaram a acetalização do glicerol com acetaldeído em presença da resina Amberlyst 15 e observaram que, em 180 min de reação a 313,2 K, atinge-se conversão de 90% com apenas 0,2% (em massa) de catalisador.12 Frente a esta elevada eficiência e à possibilidade de síntese de resinas com diferentes propriedades, estudos cada vez mais aprofundados tem sido realizados para este tipo de catalisador.

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 levulínico13, acetilação do butanol14, metanol / ácido maleico15, 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 projeto tem como proposta correlacionar as propriedades de resinas sulfonadas tais como grau de reticulação, área específica e volume de poros, com a atividade catalítica produzida pelas mesmas na reação de acetalização do glicerol. Serão desenvolvidos modelos matemáticos que auxiliarão na descrição dos sistemas de síntese (copolimerização) e aplicação (catálise) das resinas. O entendimento das propriedades texturais e a nível molecular dos catalisadores, através de tais modelos, poderá permitir a concepção de resinas sulfonadas sob medida, que sejam adequadas ao processo de síntese do solketal.

* 1. Histórico de projetos do grupo

A seguir é mostrado um breve histórico da pesquisa referente à formulação e aplicação de catalisadores poliméricos, desenvolvida pelo grupo de pesquisa do autor deste projeto.

* Projeto FAPESP 2014/22080-9 (2015-2017). Neste projeto foi proposta a substituição do divinilbenzeno, que faz parte de resinas comerciais, por dimetacrilatos. Foi definido um procedimento de copolimerização para a síntese destes polímeros, e também foram concebidos modelos matemáticos. O processo de sulfonação destas resinas também foi modelado e estudado em laboratório. As resinas (catalisadores) foram testadas em uma reação de esterificação, indicando que a resina sintetizada possui atividade catalítica considerável, porém, uma capacidade de troca iônica inferior à das resinas comerciais. Ao fim do projeto, ficaram os desafios: (1) reduzir a degradação do polímero durante o processo de sulfonação, (2) melhorar o processo de lavagem das resinas após a sulfonação e (3) estudar a acessibilidade aos sítios catalíticos. O projeto resultou em 1 titulação (mestrado), 4 trabalhos de iniciação científica e 8 artigos em periódicos internacionais.16,18,20,22–26
* Projeto FAPESP 2017/26985-4 (2018-2020). Neste projeto foi verificada maior eficiência catalítica de uma resina de estireno-dimetacrilato em relação à resina comercial Amberlyst 36, apesar do menor número de sítios catalíticos presentes na resina sintetizada em nosso laboratório. Uma explicação para este resultado foi a melhor acessibilidade aos sítios catalíticos, que foi corroborada pelo maior índice de intumescimento da resina de dimetacrilato. Verificou-se também que o uso do reticulante trifuncional Triacrilato de trimetilolpropano na formulação da resina, aumenta consideravelmente o índice de intumescimento, resultando em maior eficiência catalítica também. As resinas sintetizadas mostraram-se eficientes na conversão do glicerol em produtos de interesse comercial. Ao fim do projeto ficaram os desafios: (1) aumentar a capacidade de troca iônica das resinas, (2) testar reticulantes que não possuem grupo acrilato (e.g., octadieno) a fim de reduzir a hidrólise dos mesmos, (3) testar os catalisadores sintetizados em outros tipos de reação, como a acetalização do glicerol. Este projeto resultou em 2 titulações de mestrado, 6 trabalhos de iniciação científica e 6 artigos em periódicos internacionais.17,20,21,27–29
* Projeto FAPESP 2021/10350-5 (2022-Em vigência). Este projeto encontra-se em andamento e trata principalmente da correlação entre a atividade catalítica das resinas sintetizadas e a estrutura da rede polimérica, com o auxílio de modelos matemáticos. As diferentes configurações de rede polimérica estão sendo produzidas através de variações nos regimes de alimentação do reticulante (batelada e intermitente). Objetiva-se aumentar a acessibilidade aos sítios catalíticos e prever esta acessibilidade através de uma junção entre os modelos de copolimerização e catálise. Além disso, o catalisador sintetizado será testado em diferentes tipos de reação, sendo uma delas a produção do solketal (etapa a ser realizada no exterior). O projeto conta com a participação de 2 alunos de doutorado, 5 alunos de iniciação científica e uma parceria internacional com pesquisadores da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

# **Justificativas**

A presente solicitação de Bolsa de Pesquisa no Exterior (BPE) se baseia nas seguintes justificativas:

* Ampliação do conhecimento. O contato mais próximo com o grupo de pesquisa estrangeiro permitirá a troca de experiências específicas, como detalhes de procedimentos laboratoriais que só podem ser absorvidos/transmitidos na prática, de forma presencial. A contribuição do autor deste projeto com relação ao aspecto de modelagem computacional agregará bastante na interpretação dos dados experimentais obtidos pela instituição estrangeira. Além disso, a convivência e o desenvolvimento de trabalhos com ilustres professores, como o Prof. Alírio Rodrigues, contribuirá consideravelmente para o crescimento profissional do pesquisador e de sua instituição.
* Correlação de temas de estudo. Uma vez aprovada a bolsa, o pesquisador irá trabalhar junto ao grupo de pesquisa do Dr. Nuno Graça e do Prof. Alírio Rodrigues na FEUP (Portugal). Estes pesquisadores possuem linhas de pesquisa na área de aplicação de resinas ácidas como catalisadores, que é o tema de estudo deste projeto. Além disso, os pesquisadores supracitados estão vinculados a um projeto FAPESP em vigência (2021/10350-5), coordenado pelo autor da presente proposta. Esta parceria se estende à produção científica, sendo que o trabalho em colaboração gerou um artigo publicado na Industrial and Engineering Chemistry Research.28 O estágio no exterior permitirá o fortalecimento desta parceria, com potencial para publicações de maior relevância.
* Infraestrutura e métodos. A instituição estrangeira escolhida para a execução do presente projeto conta com infraestrutura específica e toda a metodologia necessária para o trabalho com resinas ácidas. A aplicação de tais resinas em reações de acetalização é um procedimento que ainda não foi conduzido pelo grupo de pesquisa coordenado pelo autor deste projeto. Desta forma, o contato com o grupo estrangeiro, que possui expertise no assunto12,30–32, será essencial neste novo aprendizado.
* Interação com grupos de pesquisa. O contato direto com grupos de pesquisa da universidade estrangeira permitirá o intercâmbio de práticas utilizadas por pesquisadores de diferentes nacionalidades, visto que a FEUP conta com grupos de pesquisa heterogêneos neste aspecto. A forma como são conduzidas orientações de alunos, execução de procedimentos, dinâmicas de reuniões, dentre outras práticas adotadas na instituição estrangeira, farão parte da bagagem obtida pelo pesquisador durante o período no exterior. Esta experiência, com certeza, auxiliará na melhoria das práticas em pesquisa que são atualmente aplicadas na instituição de origem do pesquisador (USP).

Estes são alguns pontos que justificam a solicitação da bolsa (BEP), no entanto, muitos outros poderiam ser listados. Assim sendo, entende-se que a contribuição deste trabalho a ser executado na instituição estrangeira é de valor inestimável para o pesquisador, sua instituição e a comunidade científica da área.

# **Objetivos**

3.1) Objetivos gerais

O presente projeto tem por objetivo a aplicação, como catalisador, de resinas ácidas previamente sintetizadas através da copolimerização de estireno reticuladas com monômeros divinílicos (e.g., EGDMA) ou trivinílicos (e.g., triacrilato de trimetilolpropano – TMPTA). Pretende-se utilizar tais resinas para catalisar a acetalização do glicerol para produzir solketal. O projeto também contempla a concepção de modelos matemáticos para avaliar o efeito da acessibilidade aos sítios catalíticos sobre o rendimento da reação supracitada.

3.2) Objetivos específicos

Os objetivos específicos do projeto estão listados a seguir.

* Caracterizar as resinas sulfonadas quanto à capacidade de troca iônica, índice de intumescimento e propriedades texturais;
* Testar as resinas sintetizadas, bem como resinas comerciais na reação de síntese do solketal em diferentes condições;
* Simular a produção da resina através de um modelo de copolimerização para se obter informações sobre a estrutura da mesma;
* Armazenar os principais dados do modelo de copolimerização a respeito da acessibilidade através da matriz polimérica e usá-los na modelagem da acetalização do glicerol;
* Validar com dados os experimentais e aperfeiçoar os modelos concebidos.

# **Metodologia**

A metodologia do presente projeto está dividida em: metodologia da parte experimental e metodologia da parte computacional, as quais estão descritas a seguir:

4.1) Metodologia da parte experimental

4.1.1) Síntese da resina ácida

O processo de copolimerização em suspensão será realizado em um reator de vidro com capacidade de 1 L equipado com agitador a 350 rpm, a 80 °C por 6h. 19,20 A sulfonação das resinas será realizada em presença de ácido sulfúrico concentrado com agitação a 175 rpm a 58°C por 1h. 18 O detalhamento dos procedimentos pode ser encontrado nas referências supracitadas. Apesar de constar na metodologia deste projeto, a síntese da resina será realizada previamente no projeto FAPESP 2021/10350-5. A vigência dos 3 meses de bolsa compreende os experimentos de aplicação da resina e a modelagem matemática, conforme descrito nos itens a seguir.

4.1.2) Aplicação da resina ácida na acetalização do glicerol

A implementação de processos integrados de reação/adsorção tem vindo a ser estudada ao longo dos anos no LSRE-LCM, através da aplicação do processo de adsorção por leito móvel simulado a sistemas reativos. Este processo permite simular o movimento em contracorrente entre a fase líquida e a fase solida de um sistema cromatográfico, para isso é realizada uma troca periódica das correntes de entrada e saída de um sistema constituído por um conjunto de colunas de leito-fixo conectadas em série. Quando aplicado a um sistema reativo, este processo faz com que os produtos de reação sejam separados dos reagentes à medida que são formados, desta forma o equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação dos produtos aumentando assim a conversão dos reagentes. Este processo é especialmente útil para reações limitadas pelo equilíbrio químico como é o caso da acetalização do glicerol .34

A escolha do material para ser usado como catalisador/adsorvente num processo integrado de reação/separação é um passo fundamental, uma vez que esse material necessita de ter propriedades catalíticas e de adsorção adequadas para este tipo de processo. O LSRE-LCM desenvolveu ao longo dos anos um conjunto de metodologias que permitem estudar a viabilidade da aplicação de um catalisador/adsorvente numa determinada reação. Essa metodologia vai desde a obtenção de dados termodinâmicos, cinéticos e de adsorção, do desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de simular e otimizar os processos, até à implementação da reação num processo integrado de reação/adsorção.

A acetalização do glicerol será realizada no LSRE-LCM (Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials) conforme o procedimento utilizado por Moreira et al. (2019).33 Em um primeiro momento, a reação será conduzida em batelada, em frascos de 50 mL, os quais serão mantidos a 50°C sob agitação por 24h. Em cada frasco, será adicionado 1% em massa de catalisador. Etanol, metanol e dimetilsulfóxido serão os solventes a serem incorporados na mistura reacional.

O processo de acetalização do glicerol também será conduzido de forma contínua num reator do tipo leito fixo, no qual se aplicarão as mesmas condições de temperatura e composição utilizadas no processo em batelada.

Com base nestas condições iniciais apresentadas na literatura, faixas de valores serão exploradas para cada variável.

4.1.3) Caracterizações

Os catalisadores serão caracterizados quanto a sua capacidade de troca iônica 35,36, volume fixo de poros37, rendimento na síntese18, índice de intumescimento e propriedades texturais.38

4.2) Metodologia da parte computacional

4.2.1) Modelo de copolimerização

Para a descrição de síntese da resina, o modelo a ser desenvolvido consiste na copolimerização radicalar envolvendo um monômero vinílico e um monômero divinílico.39 O modelo de copolimerização será descrito através de balanços populacionais, levando-se em conta espécies e sequências.40 O sistema de equações diferenciais resultante destes balanços será solucionado através de integração numérica, utilizando-se o algoritmo ode do Scilab. As concentrações de pontos de *crosslink*, ; unidades monoméricas totais,; unidade vinílicas, ; e unidades divinílicas, , estão equacionadas em 4, 5, 6 e 7, respectivamente.

(4)

(5)

(6)

(7)

O modelo permitirá quantificar a distribuição de tamanhos de cadeia entre os pontos de reticulação, que será uma informação útil a ser utilizada na etapa de catálise heterogênea.

4.2.2) Modelo de catálise heterogênea

A catálise heterogênea será modelada utilizando-se a abordagem pseudo-homogênea41, podendo também ser utilizados modelos de adsorção como o LHHW.42 O balanço molar e a equação de velocidade para um sistema pseudo-homogêneo estão descritos nas equações 4 e 5 respectivamente (exemplificando para uma reação do tipo ).

(8)

(9)

Sendo Ci a concentração do composto i na reação, k a constante de velocidade, CCat a concentração de catalisador, Keq a constante de equilíbrio da reação, -rA a velocidade de reação e IECeff a capacidade de troca iônica efetiva da resina.

4.2.3) Junção entre os modelos de copolimerização e catálise

A fração de sítios catalíticos inacessíveis, , será um parâmetro ajustável do modelo e será usada para calcular a capacidade de troca iônica efetiva da resina , ou seja, a concentração de sítios catalíticos disponíveis para catálise (Equação 10).

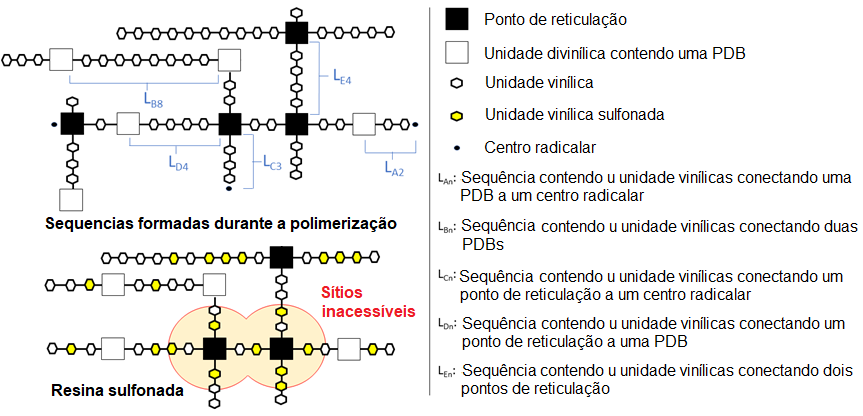
(10)

O termo IEC na equação 10 é a capacidade de troca iônica nominal da resina, obtida por titulação (item 5.1.5) ou através do fabricante, no caso de resinas comerciais. Será assumido que a fração de sítios sulfonados inacessíveis segue a mesma proporção que a fração de sítios totais inacessíveis, conforme a equação 11.

(11)

A Figura 4.1 ilustra a abordagem das sequências proposta no presente projeto a fim de conectar os modelos de copolimerização e catálise.

Figura 4.1 – Abordagem das sequências.



Será aplicado o balanço para cada sequência (L) no modelo de copolimerização, o qual fornecerá, a distribuição de sequências ao fim da simulação da síntese da resina. A principal meta na parte de modelagem matemática do presente projeto é estabelecer um correlação entre esta distribuição de sequências e a fração de sítios sulfonados inacessíveis () para uma dada resina e uma dada reação. Essa correlação poderá ser recalculada variando-se a resina e / ou a reação catalisada. Pretende-se encontrar um padrão nessas correlações a fim de se ter capacidade preditiva a respeito da acessibilidade de sítios catalíticos em resinas poliméricas ácidas.

Em casos em que há limitações devido a efeitos de transferência de massa, o modelo receberá os devidos ajustes em seu equacionamento.43

# **Infraestrutura disponível**

O projeto será desenvolvido no Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), situado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP – Portugal). Este laboratório conta com os equipamentos listados na Tabela 5.1, os quais serão utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Tabela 5.1 – Infraestrutura do LSRE-LCM.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Equipamento | Uso no projeto |
| 1. | Incubador com agitação (SI-300R) | Usado para testar a reação de síntese do Solketal com a resina escolhida e selecionar o solvente mais apropriado. |
| 2. | Unidade de reação em batelada constituída por uma autoclave (Buchiglaususter), com controlo de temperatura por banho térmico (Ecoline 006/E300), com sistema de amostragem automático e sensores de pressão e temperatura. | Usado na determinação de dados termodinâmicos e de cinética da reação de síntese do Solketal. Também usado para testar as diferentes condições operacionais da reação |
| 3. | Unidade de cromatografia gasosa (DANI Master GC) | Usado na determinação da evolução da concentração dos diferentes compostos utilizados nos experimentos. |
| 4. | Unidade de adsorção/reação em leito fixo constituída por uma coluna encamisada alimentada por uma bomba cromatográfica (Gilson, Model 302) e controlo de temperatura por banho térmico (Julabo,Model F12). | Usada na determinação de dados de adsorção. Também utilizada na realização de experimentos de reação em leito fixo. |
|  |  |  |

# **Cronograma do projeto**

Quadro 9.1 apresenta o cronograma tentativo do projeto para um período de 2 anos.

Quadro 9.1 - Cronograma de execução do projeto.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Atividade | Quinzena | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Atualização bibliográfica |  |  |  |  |  |  |
| Caracterização das partículas sintetizadas |  |  |  |  |  |  |
| Acetalização do glicerol catalisada por resinas ácidas de nova formulação |  |  |  |  |  |  |
| Desenvolvimento de um modelo matemático para a síntese do solketal |  |  |  |  |  |  |
| Validação dos modelos com os dados obtidos nos estudos experimentais. |  |  |  |  |  |  |
| Redação de artigos e relatórios. |  |  |  |  |  |  |

# **Forma de análise dos resultados**

Do ponto de vista experimental, pretende-se fazer a caracterização completa das resinas a serem formuladas na presente pesquisa e comparar suas propriedades com as das resinas comerciais. Será avaliado também o desempenho da resina na acetalização do glicerol, como taxa de conversão por sítio catalítico. Esta avaliação será feita conduzindo-se a reação nas mesmas condições, porém, utilizando resinas comerciais. Os resultados experimentais deste projeto também serão comparados com resultados experimentais da literatura, a fim de se avaliar o efeito de características como, grau de reticulação, índice de intumescimento e propriedades texturais da resina sobre sua eficiência na catálise da reação em estudo.

Com relação aos modelos computacionais, será feita uma correlação entre as propriedades do catalisador (área superficial, índice de intumescimento, sítios acessíveis) e as condições de síntese do mesmo (teor de reticulante, concentração de sítios totais, etc). A avaliação dos resultados de validação do modelo com os dados a serem obtidos em laboratório será feita através da análise do quadrado dos resíduos entre os perfis teórico e experimental. A minimização destes resíduos permitirá a determinação de parâmetros desconhecidos do modelo. Concluída a etapa de validação do modelo, sua a capacidade preditiva será testada através de novos experimentos a serem realizados em condições diferentes.

# **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 Process. Technol.* **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. Dosuna-Rodríguez, I. & Gaigneaux, E. M. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. *Catal. Today* **195**, 14–21 (2012).

5. Mccormick, R. L., Alleman, T. L., Ratcliff, M., Moens, L. & Lawrence, R. Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004 October 2005 Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004. *Contract* (2005).

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

7. 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).

8. 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).

9. 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. *"Applied Catal. A, Gen.* **464**–**465**, 191–199 (2013).

10. 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

11. 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).

12. 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).

13. 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).

14. 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).

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. *React. Kinet. Mech. Catal.* **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. *Kinet. Catal.* **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. Styrene-dimethacrylate copolymerization kinetic modeling. *Polym. Int.* **65**, 142–151 (2016).

23. 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. *Kinet. Catal.* **60**, 650–653 (2019).

24. Silva, H. A. & Aguiar, L. G. Mathematical modeling of heterogeneous catalysis involving polymer-supported catalysts. *Kinet. Catal.* **58**, 211–217 (2017).

25. Aguiar, L. G. *et al.* Prediction of resin textural properties by vinyl/divinyl copolymerization modeling. *Polymer (Guildf).* **129**, 21–31 (2017).

26. Aguiar, L. G. Mathematical Modeling of the Internal Surface Area of Copolymer Particles Based on Elementary Gel Structures. *Macromol. React. Eng.* **10**, (2016).

27. 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. *React. Kinet. Mech. Catal.* (2021). doi:10.1007/s11144-021-02141-2

28. Aguiar, L. G., Godoy, W. M., Leonardo, N., Faria, R. P. V & Rodrigues, E. Modeling the E ff ect of Cross-Link Density on Resins Catalytic Activities. (2021). doi:10.1021/acs.iecr.1c00695

29. 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. *Kinet. Catal.* **60**, 650–653 (2019).

30. Grac, N. S., Pais, S., Silva, V. M. T. M. & Rodrigues, E. Oxygenated Biofuels from Butanol for Diesel Blends : Synthesis of the Acetal 1 , 1-Dibutoxyethane Catalyzed by Amberlyst-15 Ion-Exchange Resin. 6763–6771 (2010).

31. Faria, R. P. V, Pereira, C. S. M., Silva, V. M. T. M., Loureiro, J. M. & Rodrigues, A. E. Sorption enhanced reactive process for the synthesis of glycerol ethyl acetal. *Chem. Eng. J.* **258**, 229–239 (2014).

32. Rahaman, M., Graça, N. S., Pereira, C. S. M. & Rodrigues, A. E. Thermodynamic and kinetic studies for synthesis of the acetal ( 1 , 1-diethoxybutane ) catalyzed by Amberlyst 47 ion-exchange resin. *Chem. Eng. J.* **264**, 258–267 (2015).

33. Moreira, M. N., Faria, R. P. V, Ribeiro, A. M. & Rodrigues, E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone : Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. (2019). doi:10.1021/acs.iecr.9b03725

34. Faria, R. P. V, Rodrigues, E. & Corre, I. Continuous Valorization of Glycerol into Solketal : From the Fixed- Bed Adsorptive Reactor to the Simulated Moving-Bed Reactor. (2022). doi:10.1021/acs.iecr.1c04832

35. Coutinho, F. M. B., Cunha, L. da & Gomes, A. S. Suportes Poliméricos para Catalisadores Sulfônicos : Síntese e Caracterização. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **14**, 31–37 (2004).

36. Carpegiani, J. A. Study of mathematical modeling of glycerol acetylation with different catalysts. (Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2020).

37. Coutinho, D. R. and F. M. B. Porous volume determination of styrene-divinylbenzene copolymers by water uptake measurements. *Polym. Bull.* **29**, 119–126 (1987).

38. Giancoli, J. *et al.* Visible light-driven ZnO / g-C 3 N 4 / carbon xerogel ternary photocatalyst with enhanced activity for 4-chlorophenol degradation. *Mater. Chem. Phys.* **256**, 123651 (2020).

39. Aguiar, L. G. *et al.* Mathematical Modeling of NMRP of Styrene-Divinylbenzene over the Pre- and Post-Gelation Periods Including Cyclization. *Macromol. React. Eng.* **8**, (2014).

40. Aguiar, L. G. *et al.* Development of Cyclic Propagation Kinetics for Modeling the Nitroxide-mediated Radical Copolymerization of Styrene-Divinylbenzene. *Macromol. React. Eng.* **8**, (2014).

41. Akbay, E. O. & Altiokka, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. *Appl. Catal. A Gen.* **396**, 14–19 (2011).

42. Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. (2016).

43. Silva, V. M. T. M. & Rodrigues, A. E. Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 316–331 (2006).