



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
Departamento de Engenharia Química

EXAME DE QUALIFICAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS ESTIRÊNICAS
SULFONADAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADORES EM REAÇÕES
ORGÂNICAS**

William Mendes Godoy

**Lorena
Novembro de 2023**

William Mendes Godoy

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS ESTIRÊNICAS
SULFONADAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADORES EM REAÇÕES
ORGÂNICAS**

Exame de qualificação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito necessário para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de processos e produtos.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar.

Lorena

Novembro de 2023

RESUMO

No presente trabalho propôs-se a síntese de um catalisador suportado por resina estirênica trocadora de íons e sua avaliação em diferentes reações orgânicas. Foram avaliados dois reticulantes diferentes para formulação, o trimetilolpropano triacrilato – TMPTA e o divinilbenzeno – DVB, tendo em vista um aumento significativo na acessibilidade aos sítios catalíticos, consequentemente, aumentando o desempenho das resinas comparada à resina comercial Amberlyst 36®. Para a síntese dos catalisadores, foram adotados planejamentos experimentais visando avaliar o sistema de copolimerização (batelada, shot e shot diluído), a porcentagem de reticulante nas resinas e condições de sulfonação. Primeiramente foram sintetizados os suportes (copolímeros) através da copolimerização em suspensão, variando o tipo de reticulante (TMPTA e DVB) e o processo (batelada, shot e shot diluído), de acordo com cada planejamento. Posteriormente foram realizadas as reações de sulfonação, com condições específicas de acordo com o tipo de reticulante. Para os copolímeros sintetizados com TMPTA, as temperaturas variaram de 30 a 45°C, enquanto que para as resinas formuladas com DVB a temperatura utilizada foi de 90°C. Após a síntese das resinas, foram analisadas a capacidade de troca iônica, índice de intumescimento, diâmetro de partícula, dentre outras. Foram sintetizadas resinas com baixas capacidades de troca iônica, no intervalo de 0,411 a 3,00 mmol/g. Entretanto, ainda que as resinas obtiveram baixas capacidades de troca iônica, apresentaram bom desempenho catalítico, alta eficiência catalítica, 155 e 296 para as resinas reticuladas com DVB e TMPTA, respectivamente, comparado a resina comercial (Amberlyst 36) que apresentou 63. Baseado nos resultados encontrados, conclui-se que a acessibilidade aos sítios catalíticos sofre influência da estrutura dos catalisadores, ou seja, estruturas com menores porcentagens de reticulante, polimerizadas sob sistema de copolimerização shot diluído, tendem a apresentarem, melhor desempenho catalítico.

ABSTRACT

In the present work, it was proposed the synthesis of a catalyst supported by ion-exchange styrenic resin and its evaluation in different organic reactions. Two different crosslinkers were evaluated for the formulation, trimethylolpropane triacrylate – TMPTA and divinylbenzene – DVB, with a view to a significant increase in accessibility to catalytic sites, consequently increasing the performance of the resins compared to the commercial resin Amberlyst 36®. For the synthesis of the catalysts, experimental designs were adopted to evaluate the system of copolymerization (batch, shot and diluted shot), the percentage of crosslinker in the resins and sulfonation conditions. First, the supports (copolymers) were synthesized through suspension copolymerization, varying the type of crosslinker (TMPTA and DVB) and the process (batch, shot and diluted shot), according to each experimental design. Subsequently, sulfonation reactions were carried out, with specific conditions according to the type of crosslinker. For copolymers synthesized with TMPTA, the temperatures varied from 30 to 45°C, while for resins formulated with DVB the temperature used was 90°C. After the synthesis of the resins, the ion exchange capacity, swelling index, particle diameter, among others, were analyzed. Resins with low ion exchange capacities were synthesized, in the range of 0.411 to 3.00 mmol/g. However, even though the resins presented low ion exchange capacities, they showed good catalytic performance, high catalytic efficiency, 155 and 296 for the resins cross-linked with DVB and TMPTA, respectively, compared to the commercial resin (Amberlyst 36) which presented 63. Based on the results found, it was concluded that the accessibility to catalytic sites is influenced by the structure of the catalysts, that is, structures with lower percentages of cross-linker, polymerized under a diluted shot copolymerization system, tend to present better catalytic performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.....	15
Figura 2 - Acetalização do glicerol com acetona.	17
Figura 3 - Acessibilidade aos sítios catalíticos.	30
Figura 4 - Processo de sulfonação do benzeno.	34
Figura 5 - Média da eficiência catalítica sob diferentes frações de reticulante. Eficiência calculada com base no consumo de glicerol após 6 horas de reação.	38
Figura 6 - Efeito dos fatores na relação sinal-ruído (signal-to-noise). A linha tracejada representa o limite para significância.....	39
Figura 7 - Acetilação do álcool isoamílico à 90 °C.	43
Figura 8 - Eficiência catalítica calculada ao longo da reação de acetilação do álcool isoamílico.	44
Figura 9 - Estudo da reação de sulfonação à 90 °C.....	46
Figura 10 - Eficiência catalítica das resinas Estireno-DVB.....	51
Figura 11 - Efeito dos fatores calculados baseado na relação sinal – ruído. ...	53
Figura 12 - Comparação entre as conversões do álcool isoamílico com as resinas DVB, TMPTA e A36.	55
Figura 13 - Comparação entre a eficiência catalítica das resinas DVB, TMPTA e A36.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento Fatorial Estireno-TMPTA (shot).....	32
Tabela 2 - Rendimentos de polimerização e sulfonação: Estireno-TMPTA (shot).	32
Tabela 3 - Propriedades das resinas de Estireno-TMPTA sulfonadas (shot)...	35
Tabela 4 - Conversão do glicerol e eficiência catalítica das resinas Estireno-TMPTA (shot) em 1 hora de reação.	37
Tabela 5 - Condições experimentais da resina Estireno-TMPTA (processo shot diluído).	40
Tabela 6 - Resultados de CTI e rendimento de sulfonação.	41
Tabela 7 - Condições experimentais e resultados de CTI e rendimento de sulfonação.	42
Tabela 8 - Níveis e fatores do planejamento experimental resinas Estireno-DVB.	47
Tabela 9 - Condições experimentais do planejamento com as resinas Estireno-DVB.	47
Tabela 10 - Propriedades das resinas Estireno-DVB.	48
Tabela 11 - Resultados da reação de acetilação do glicerol com as resinas Estireno-DVB.	50
Tabela 12 - Análise de variância para a relação sinal-ruído da eficiência catalítica.	52
Tabela 13 - Propriedades das resinas sintetizadas e comercial.....	54
Tabela 14 - Cronograma de atividades do presente projeto.	59

Sumário

1. Introdução.....	9
1.1 Justificativa	10
1.2 Objetivos	11
1.2.1 Objetivos gerais.....	11
1.2.2 Objetivos específicos	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Redes poliméricas	13
2.2 Catalisadores poliméricos	14
2.3 Eterificação do glicerol	15
2.4 Acetilação do glicerol	16
2.5 Acetalização do glicerol	17
2.6 Modelagem matemática aplicada a sistemas catalisados por resinas sulfonadas	17
3. METODOLOGIA	19
3.1 Copolimerização em suspensão	19
3.2 Sulfonação das resinas	20
3.3 Lavagem das resinas	20
3.4 Ensaio catalítico	21
3.5 Capacidade de troca iônica	22
3.6 Volume fixo de poros	23
3.7 Índice de intumescimento	24
3.8 Eficiência catalítica	25
3.9 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.10 Análise textural das resinas	26
3.11 Modelo estatístico	26
3.12 Modelagem cinética	27

3.12.1	Modelo Pseudo-Homogêneo.....	27
3.12.2	Funcionalidades e efeitos de adsorção / dessorção dos catalisadores	29
4.	Resultados e discussões	31
4.1	Resina sulfonada de Estireno-TMPTA (processo shot)	31
4.1.1	Testes catalíticos utilizando as resinas formuladas por Estireno-TMPTA em sistema shot.....	36
4.2	Resina sulfonada de Estireno-TMPTA (processo shot diluído).....	40
4.2.1	Testes catalíticos utilizando as resinas formuladas por Estireno-TMPTA em sistema shot diluído	43
4.3	Resina sulfonada de Estireno-DVB	45
4.3.1	Testes catalíticos utilizando as resinas formuladas com a resina Estireno-DVB.....	49
4.4	Comparação entre resinas	54
5.	Conclusões parciais	58
6.	Cronograma do projeto	59
	REFERÊNCIAS.....	60

1. Introdução

Com o avanço tecnológico, a indústria química precisa se adequar às necessidades requeridas da sociedade. Levando em conta a sustentabilidade e a produtividade, pesquisas na área de energias renováveis têm sido desenvolvidas constantemente.

As grandes fontes de energia mundial, têm causado grande impacto ambiental devido suas origens. Estudos apontam que a alta demanda de energia, assim como produtos de origem fóssil, têm causado extensas poluições e impactos ambientais devido sua alta aplicabilidade tanto nas indústrias quanto na sociedade (STOUGIE et al., 2018).

A indústria petrolífera vem se destacando devido à gama de aplicações de seus produtos, sendo um destes o diesel. Por se tratar de um combustível de origem fóssil, pesquisas têm sido realizadas para a produção de biodiesel, ou seja, a produção de um combustível de origem vegetal, a qual se dá através de uma reação química (transesterificação) entre um óleo vegetal e um álcool (NORJANNAH et al., 2016). Em contrapartida, na produção do biodiesel, há um subproduto, o glicerol, que deve ser removido juntamente com o álcool residual presente.

O biodiesel ainda não é utilizado diretamente como produto final, o mesmo é adicionado a determinadas proporções, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), ao diesel. Pelo fato de sua produção ter se mostrado vantajosa, a cada ano as proporções adicionadas ao diesel vêm aumentando, assim, conseqüentemente, aumentando o excesso de glicerol. O glicerol, por sua vez, passou a ser não só reaproveitado e purificado, como também transformado em produtos comerciais (BALARAJU et al., 2010).

Por se tratarem de grandes escalas, faz-se necessária a otimização das reações envolvidas e, com a ajuda de catalisadores, o processo torna-se mais produtivo. Catalisadores poliméricos se mostram interessantes para este processo, pois evitam a emissão de toxinas e o problema da lixiviação, o que muitas vezes acontece no caso de catalisadores metálicos (AGUIAR, 2019; ZHANG et al., 2019).

Um dos catalisadores poliméricos mais utilizados é o poliestireno reticulado com divinilbenzeno PS-DVB (MARQUES et al., 2017). São partículas

que apresentam boa resistência mecânica, resistência à degradação por oxidação, altas temperaturas e hidrólise (COUTINHO; REZENDE; SOARES, 2006).

O presente projeto busca o aperfeiçoamento de catalisadores poliméricos para utilização em reações orgânicas, tendo como objetivo o aumento da eficiência dos sítios catalíticos através da utilização de diferentes reticulantes e modos de síntese. Desta forma, busca-se obter uma estrutura polimérica que permita maiores rendimentos em relação aos catalisadores já existentes.

1.1 Justificativa

Em virtude da expansão industrial e populacional, a busca pela sustentabilidade tem atraído a atenção de pesquisadores e representantes comerciais. A produção de biodiesel, grande oportunidade sustentável, vem se destacando devido ao aumento de sua demanda. Segundo dados divulgados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2020), a indústria nacional de biodiesel fechou o ano de 2019 com praticamente 5,9 bilhões de litros fabricados. Este montante está cerca de 10% acima do volume que foi produzido pelas usinas brasileiras no ano anterior.

Devido à necessidade do reaproveitamento do subproduto do biodiesel (glicerol), além do conhecimento das propriedades fundamentais do catalisador utilizado no processo, o presente projeto busca a otimização de reações catalisadas por resinas sulfonadas, em específico a acetilação do glicerol.

Catalisadores sulfônicos, no geral, são muito utilizados na reação supracitada. Por outro lado, os catalisadores metálicos apresentam possível contaminação ao meio reacional por meio das toxinas liberadas, bem como, a ocorrência do processo de lixiviação (ZHANG et al., 2019). Resinas à base de estireno reticuladas com divinilbenzeno, S-DVB, embora sejam as mais utilizadas comercialmente, apresentam certas limitações, como por exemplo alta densidade, dificultando a flexibilidade da cadeia e baixo grau de intumescimento (THEODORO et al., 2018). Em contrapartida, reticulantes como o dimetacrilato de etilenoglicol, EGDMA, possuem cadeias longas cujas propriedades podem

ser exploradas, a fim de obter as características almejadas (AGUIAR et al., 2017).

Dentre as vantagens em trabalhar com catalisadores poliméricos tendo grupos sulfônicos como sítios catalíticos, pode-se destacar a junção do grau de reticulação com a polaridade da resina, principalmente resinas reticuladas com TMPTA, tendo grande impacto no índice de intumescimento, favorecendo, desta forma, os efeitos de adsorção e dessorção (FOGLER, 2009) da resina com o meio reacional, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica do catalisador (CARPEGIANI et al., 2020; GODOY et al., 2020).

O presente projeto busca estudar meios de melhorar a acessibilidade aos sítios ativos nas resinas, baseando-se na estrutura polimérica da mesma. Para tal, faz-se necessário o desenvolvimento de uma nova resina, a ser formulada a partir de diferentes reticulantes, analisando experimentalmente quais variáveis podem influenciar o bom desempenho, oferecendo uma boa alternativa às atuais resinas de S-DVB.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

O presente projeto tem por objetivo sintetizar resinas estirênicas, sulfoná-las e estudar suas propriedades para utilização como catalisadores. Serão propostos estudos relacionados às características das resinas bem como suas variáveis de síntese. Diferentes tipos de reticulantes serão utilizados, estudados e avaliados quanto aos seus desempenhos na rede polimérica. Experimentos em laboratório permitirão explorar propriedades do copolímero formado, bem como seus possíveis efeitos sobre processos catalíticos. Para que se alcancem resultados confiáveis em termos de eficiência, a conversão do glicerol, catalisada pelas resinas sulfonadas sintetizadas, será estudada. Serão propostos modelos matemáticos para representar as reações catalisadas pelas diferentes resinas, de forma que, suas previsões dependam de propriedades da resina, tais como: fração de sítios catalíticos acessíveis, índice de intumescimento e propriedades texturais do catalisador.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos estão listados a seguir.

- Sintetizar resinas à base de estireno reticuladas com diferentes reticulantes, como divinílicos (EGDMA – dimetacrilato de etileno glicol) e trivinílicos (TMPTA – triacrilato de trimetilolpropano), dentre outros;
- Sulfonar as resinas sintetizadas com ácido sulfúrico e, posteriormente, testar outros métodos de imobilização do catalisador (SO_3H), como por exemplo, a adição de solventes na mistura com o ácido sulfúrico;
- Testar os catalisadores (resinas já sulfonadas) em diferentes reações orgânicas como por exemplo: reações de esterificação, eterificação e acetaliação;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores e o efeito dos reticulantes, comparando-os a resinas comerciais, através do cálculo da eficiência catalítica;
- Conceber um modelo cinético utilizando-se abordagens como catálise pseudo-homogênea e LHHW, a fim de avaliar a cinética da reação levando em consideração os efeitos de adsorção e dessorção;
 - Através de ferramentas de otimização, explorar funcionalidades que se destacam no novo catalisador tais como: maior índice de intumescimento e melhor acessibilidade aos sítios catalíticos. Propor correlações entre a fração de sítios acessíveis e variáveis da síntese da resina (e.g., teor de reticulante).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Redes poliméricas

Na copolimerização há a formação de um copolímero com dois ou mais monômeros diferentes presentes na cadeia principal. O arranjo dos monômeros na estrutura polimérica é uma consequência da razão de reatividade, podendo ser formados copolímeros alternados, aleatório ou em blocos (GRUNE et al., 2018). A formação dos copolímeros é determinada em um dado instante da polimerização, onde quatro possíveis reações podem ocorrer, cada qual com uma constante de reatividade, neste instante, assume-se que as concentrações das espécies são constantes e a velocidade de reação é determinada.

A polimerização entre um monômero e um reticulante, leva a formação das redes poliméricas (ligação entre cadeias através do reticulante) produzindo, desta forma, as resinas, as quais são bastantes exploradas devido a facilidade e possibilidade em modificar suas propriedades, caracterizando a resina formada, de acordo com a aplicação desejada (HAMZEHLOU; REYES; LEIZA, 2013; XIA et al., 2020). Devido à gama de aplicação dessas resinas, indústrias estão investindo em pesquisas na área, dentre elas podemos destacar as indústrias biomédicas com a produção de hidrogéis, os quais têm sido empregados como suporte de medicamentos para tratamento de doenças como o câncer, diabetes, entre outras (KOTTA et al., 2022; RAYMUNDI et al., 2016; SINGH; SINGH, 2018).

Além de inúmeras aplicações em diversos ramos da indústria química, os polímeros têm se mostrado bons suportes para catalisadores devido às suas vantagens à catalisadores metálicos, e também facilidade em manuseio e especificação em produção, como tamanho, forma específica, porosidade além de apresentarem boa resistência térmica (MORENO-MARRODAN et al., 2017).

2.2 Catalisadores poliméricos

Dentre os catalisadores poliméricos mais utilizados, podemos destacar as resinas de troca iônica, as quais podem ser definidas como matrizes poliméricas que possuem a capacidade de trocar ânions ou cátions, ou seja, sua estrutura contém grupos ionizáveis fixos com cargas positivas ou negativas (KAHRAMAN; PEHLIVAN, 2019).

Para a síntese dos catalisadores poliméricos, há um processo em etapas, sendo eles: síntese do suporte e, posteriormente, imobilização do catalisador. Para a síntese do suporte, o procedimento adotado consiste na copolimerização em suspensão, onde há a formação das pérolas (suporte do catalisador) (AHMED, 2015). Após a síntese dos copolímeros (pérolas), a etapa seguinte é a reação de sulfonação (geralmente utiliza-se o ácido sulfúrico concentrado), onde os sítios ativos (grupos sulfônicos, SO_3H) são imobilizados nos suportes poliméricos, conferindo o caráter catalítico nas resinas (SILVA et al., 2019).

Resinas formuladas à partir da copolimerização entre estireno e divinilbenzeno são as mais produzidas atualmente como suportes poliméricos (ALI; MALIK; YASIN, 2016; MARQUES et al., 2017), e após a modificação em sua estrutura química, como por exemplo a adição de grupos sulfônicos (pelo processo de sulfonação), podem ser utilizadas como catalisadores em reações de esterificação, eterificação, alquilação e transesterificação (ex.: produção de biodiesel) (COUTINHO; REZENDE; SOARES, 2006; THEODORO et al., 2018). Devido sua larga aplicabilidade, as resinas de troca iônica têm sido utilizadas como catalisadores tanto em estudos acadêmicos como nas indústrias.

Assim como o divinilbenzeno tem sido muito utilizado para formulação de catalisadores poliméricos, diferentes agentes reticulantes também têm sido explorados na formulação de resinas, pois suas peculiaridades definem características importantes ao polímero formado, tais como flexibilidade, afinidade química, entre outras propriedades características de cada reticulante (MANE; PONRATHNAM; CHAVAN, 2016). Dentre as resinas utilizadas comercialmente, destacam-se as linhas Amberlyst, Purolite, Lewatit e Dowex.

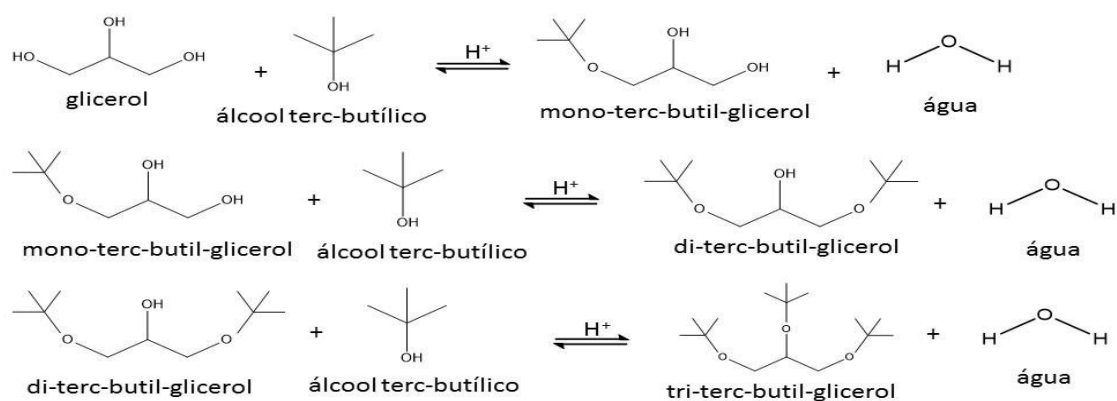
2.3 Eterificação do glicerol

O processo de eterificação do glicerol consiste na obtenção de éteres de glicerol, conhecido como poligliceróis, através da reação entre o glicerol e diversos reagentes (dentre eles, o próprio glicerol), originando assim produtos quimicamente diferentes, com características, cada qual, de acordo com o reagente utilizado (AYOUB et al., 2017; LEMOS, 2018).

A eterificação do glicerol puro, ou seja, com ele mesmo, têm atraído a atenção atualmente devido sua característica em controlar o equilíbrio hidrofílico-lipofílico (SIVAIAH et al., 2012), característica relevante na área de fármacos e cosméticos, visto que os produtos formados têm grande aplicação nas áreas supracitadas e também nas indústrias alimentícias, de polímeros, plastificantes, estabilizantes e aditivos em combustíveis (ARCANJO et al., 2020; IZQUIERDO et al., 2012; KIATKITTIPONG et al., 2011).

Dentre a gama de produtos formados da eterificação do glicerol, aditivos oxigenados utilizados em combustíveis têm se tornado uma das melhores opções na valorização do glicerol. A reação entre o glicerol com o álcool terc-butílico leva à formação de mono, di e tri-terc-butil-éter de glicerol (AGUADO-DEBLAS et al., 2020). A Figura 1 mostra a reação supracitada.

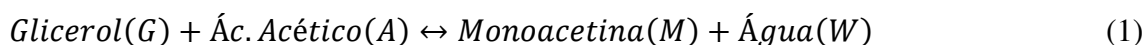
Figura 1 - Reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.



Fonte: adaptado de (AGUADO-DEBLAS et al., 2020)

2.4 Acetilação do glicerol

A reação de esterificação do glicerol com ácido acético, processo conhecido como acetilação do glicerol, têm sido apontada como uma boa alternativa para valorização do glicerol proveniente da produção de biodiesel, transformando-o em outros produtos de maior valor agregado (DALLA COSTA et al., 2017). Os produtos obtidos da acetilação do glicerol são: monoacetina, diacetina e triacetina (CARPEGIANI et al., 2020). Durante a reação, os produtos reagem simultaneamente com o ácido acético, conforme as Equações 1, 2 e 3 (PINTO; MOTA, 2017).



A monoacetina (monoacetato de glicerol, MAG), possui grande aplicação comercial, podendo ser utilizada como agente plastificante e amolecedor, aditivo alimentar, solvente para tintas (TODA et al., 2009) e também na fabricação de explosivos (BETIHA et al., 2016).

A diacetina (diacetato de glicerol, DAG), de modo análogo a monoacetina, apresenta aplicações como agente amolecedor, plastificante e solvente (REZAYAT; GHAZIASKAR, 2009). No entanto, ambos (MAG e DAG) possuem aplicação também em criogenia e na síntese de polímeros biodegradáveis (LIAO et al., 2009).

A triacetina (triacetato de glicerol TAG) possui uma aplicação mais fina. Além de ser um ótimo solvente para compostos orgânicos, é utilizada como agente anti-microbiano, plastificante em filtros de cigarro (BANU et al., 2019; GELOSA; RAMAIOLI; VALENTE, 2003) e também tem sido utilizada na indústria de cosméticos, além de aditivos para combustíveis (NEBEL; MITTELBACH; URAY, 2008).

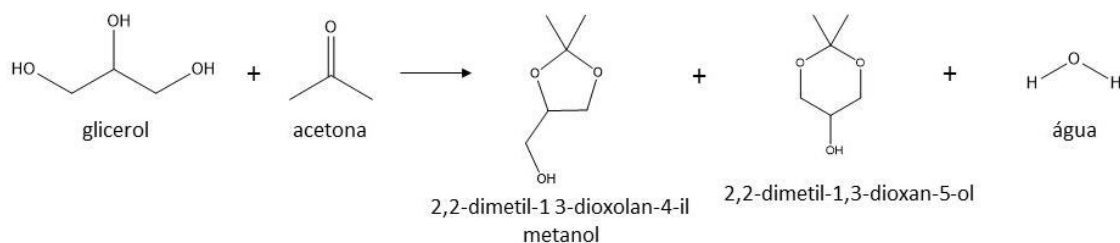
2.5 Acetalização do glicerol

Dentre os processos químicos utilizados a fim de promover a valorização do glicerol, a acetalização do glicerol tem se mostrado bastante viável, visto que há vários tipos de sistemas catalíticos que podem ser explorados (ZAHER, 2017).

Catalisadores ácidos têm sido muito aplicados, principalmente catalisadores de ácido de Bronsted para a produção de cetais ou acetais cíclicos (GONÇALVES et al., 2016). Solventes orgânicos como benzeno, tolueno e clorofórmio, também têm sido empregado junto a catalisadores homogêneos, a fim de aumentar a conversão do glicerol (SUDARSANAM et al., 2013).

A acetalização do glicerol com acetona, têm se apresentado muito promissora, visto que, a partir dos produtos obtidos da reação, há uma vasta aplicação comercial desde indústrias alimentícias (produção de sabores artificiais) à intermediários farmacêuticos e aditivos de combustíveis (FAN et al., 2012). A Figura 2 apresenta os possíveis produtos obtidos da reação.

Figura 2 - Acetalização do glicerol com acetona.



Fonte: adaptado de (FAN et al., 2012).

2.6 Modelagem matemática aplicada a sistemas catalisados por resinas sulfonadas

Com o desenvolvimento de novos métodos e produtos, a otimização do tempo tem sido considerada parte do progresso. Neste âmbito, a modelagem matemática têm se mostrado uma ferramenta vital, visto que, as predições de possíveis resultados e soluções, são fatores considerados importantes e essenciais (AKBAY; ALTIOKKA, 2011; WAKIL et al., 2015).

De uma forma técnica, mais organizada, ao se desenvolver um modelo, primeiramente deve-se definir o problema, identificar os fatores que afetam o sistema, avaliar os dados obtidos experimentalmente, construir o modelo, verificar, refinar, validar e operá-lo a fim de potencializar a solução e por fim processar um experimento (CARPEGIANI, 2020).

Em determinadas reações químicas, por exemplo, a utilização de diferentes catalisadores, proporções estequiométricas e condições experimentais, em um mesmo meio reacional, podem alterar a seletividade de um sistema catalítico, e com a implementação de um modelo matemático, o sistema torna-se relativamente previsível e ajustável.

Dentro do campo da modelagem, podem ser citados os trabalhos desenvolvidos por Langmuir, Hinshelwood, Hougen e Watson, pioneiros a aplicar os fundamentos da adsorção aos fenômenos decorrente da catálise heterogênea (DA SILVA, 2020).

Em um estudo feito por Lee et al. (2000), foi realizada uma reação de esterificação do ácido acético com álcool amílico utilizando a resina Dowex 50Wx8-100 como catalisador. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo com uma variação de temperatura entre 323 a 393 K e uma razão molar ácido acético / álcool amílico de 10 / 1. Foi utilizado o modelo de Langmuir–Hinshelwood modificado para representar o comportamento cinético nessa faixa de temperatura e condições de alimentação do reator. Como resultado, foi constatado que se tratava de uma reação endotérmica com um aumento de 5,43 kJ/mol da energia de ativação acima da faixa de temperatura supracitada (323 à 393 K) e detectado o aparecimento de uma fase aquosa na mistura reagente.

No trabalho desenvolvido por Liu et al. (2019), foi estudada a cinética da esterificação multifásica de glicerol com isobuteno (LIU et al., 2019). As velocidades iniciais de cada etapa da esterificação foram medidas de forma independente sob distintas concentrações e temperaturas. Porém, ao analisar os parâmetros regredidos a partir das velocidades iniciais, de cada etapa, os autores consideraram o cálculo incapaz de prever a cinética dessa reação complexa, visto que, todas as etapas da reação coexistem juntas, ou seja, havia interação significativa de reações e adsorção competitiva de reagentes. Diante disso, foi proposto um modelo considerando a separação de fases e adsorção competitiva, o qual foi correlacionado com os dados cinéticos obtidos na reação.

O modelo funcionou e descreveu toda a cinética, identificando-se os parâmetros significativos.

No trabalho de Guemez et al. (2013) foi estudada a reação de acetalização do glicerol com n-butiraldeído usando uma resina de troca iônica ácida como catalisador (Amberlyst 47) (GÜEMEZ et al., 2013). A seletividade dos acetais produzidos variou entre 92 a 98 %, considerando-se diferentes razões molares do glicerol / n-butiraldeído. A fim de explicar o mecanismo de reação e interpretar os dados experimentais, foi utilizado um modelo cinético pseudo-homogêneo, no qual parâmetros cinéticos como energia de ativação e fator pré-exponencial (provenientes da equação de Arrhenius), foram determinados por regressão linear e, conseqüentemente, encontrou-se a ordem de cada etapa da reação. O modelo mostrou-se viável e coerente com o mecanismo apresentado.

3. METODOLOGIA

A metodologia adotada engloba o processo de síntese e aplicação da resina, bem como sua caracterização física e química. A fim de avaliar os resultados obtidos nas catálises e descrever os fenômenos envolvidos no processo, serão propostos modelos cinéticos para as reações abordadas no presente trabalho.

3.1 Copolimerização em suspensão

O processo de copolimerização em suspensão foi baseado na literatura (CARPEGIANI et al., 2020; THEODORO et al., 2018). As reações foram realizadas em um reator de vidro com capacidade de 1L equipado com agitador a 350 rpm à 80° C. A fase aquosa foi preparada com 1% (m/v) de álcool polivinílico e submetida a aquecimento com purga de nitrogênio (15 mL/min) durante 1h. Após a purga de nitrogênio, foi adicionada ao reator a fase orgânica, contendo 1% (mol) de iniciador, peróxido de benzoíla (BPO), em relação a fase orgânica; 0,5 de fração volumétrica de tolueno na mistura tolueno + heptano e a fração de monômeros (13% v/v em relação à fase orgânica). O tempo de duração das reações foi de 6 horas. Após o final da reação, o meio reacional foi filtrado a

vácuo com uma solução de metanol e hidroquinona, a fim de interromper a polimerização e separar as resinas formadas.

Também foram realizadas reações de copolimerização em sistema shot (adição rápida do reticulante ao reator) e shot diluído (reticulante diluído em tolueno), alterando apenas a ordem de adição do reticulante ao reator. Para os experimentos realizados em sistema shot, a massa de reticulante foi dividida igualmente pela quantidade de injeções de alimentação ao reator (tempos pré-determinados, de 20 em 20 minutos). Para o sistema shot diluído, o procedimento foi análogo, porém a massa de reticulante foi diluída em tolueno, com concentração de acordo com cada reticulante, porcentagem e tempo de alimentação ao reator e gotejada, em tempos pré-determinados, ao reator com a ajuda de um funil de separação sob a vazão de 1 mL/min, conforme apresentado nos planejamentos experimentais.

3.2 Sulfonação das resinas

O processo de sulfonação foi adaptado conforme descrito na literatura (PENARIOL et al., 2019; SILVA et al., 2019a; THEODORO et al., 2018). Em um frasco de tampa azul foram colocados 5 mL de 1,2-dicloroetano para cada 1 grama de resina 24 horas antes do início da reação. Após as 24 horas, foram adicionados ao frasco 15 mL de ácido sulfúrico (98%) para cada 1 grama de resina contida no frasco e então, o frasco foi encaminhado ao banho termostático a uma temperatura e tempo de reação pré-determinados (de acordo com cada planejamento experimental). Após o término da reação, o meio reacional (resina + ácido sulfúrico + 1,2-dicloroetano) foi encaminhado ao banho de gelo por 10 minutos e então diluído lentamente em um recipiente contendo água, a fim de diluir o meio reacional para iniciar o processo de lavagem das resinas.

3.3 Lavagem das resinas

A fim de remover todo o resíduo ácido das resinas, principalmente o acumulado no interior das resinas, foi adotado um processo intenso de lavagem. Após a diluição do meio reacional, realizou-se um processo de lavagem com água corrente (10 mL/s, pH em torno de 7) através de um filtro de pano, por cerca

de 5 minutos de fluxo, a fim de remover todo resíduo externo de ácido nas resinas. Posteriormente, as resinas foram encaminhadas a um agitador magnético e submetidas a uma solução alcalina com pH inicial em torno de 11, numa temperatura em torno de 50 °C e agitação 5 (agitador magnético Fisatom, modelo 752A). O processo consiste em aferir o pH da solução ao longo do tempo (a cada 30 minutos). Caso haja variação no pH, comparado ao inicial (pH em torno de 11), se o pH atingir valores abaixo de 7, adiciona-se uma solução de NaOH 2M na proporção de 1 mL para cada 100 mL de água, espera-se 1 minuto e afere-se o pH novamente, caso a variação ocorra acima de pH 7 (ex.: pH 11 para 9), mantêm-se o sistema. Ao atingir a constância no pH (valores acima de 7, básico) ao longo da lavagem, espera-se por mais 1 hora e afere novamente o pH, caso não ocorra variação, considera-se a resina lavada sem resíduo ácido. Com o pH constante, as resinas são filtradas mais uma vez em um fluxo de água corrente e então encaminhadas à estufa para secagem.

3.4 Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados à 90 °C em presença de 10 g/L de resina (catalisador) com agitação 5 em um agitador magnético (Fisatom, modelo 752A). Ao longo da reação, amostras foram retiradas em vários instantes (0, 30, 60, 90, 120, 240 e 360 minutos), colocadas em banho de gelo (a fim de interromper a reação) e então coletaram-se amostras (0,14 mL de amostra em 10 mL de metanol) a fim de analisar a concentração dos reagentes e produtos no cromatógrafo gasoso e também amostras de 1 mL para serem tituladas com solução 2 M de NaOH. Para determinar as concentrações de reagentes e produtos, foi utilizado um cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu Nexis GC 20-30, coluna SH-Rtx-5 com detector FID.

Para construir as rampas de análise no cromatógrafo, seguiram-se as condições propostas por Storlaczyk et al. (2014) (STOLARCZYK; GROMAN; UNIEWSKI, 2014). Para analisar as amostras, foram realizados dois métodos diferentes, um para o ácido acético e outro para os produtos. Na metodologia de quantificação do ácido acético, as temperaturas de injeção e da coluna foram de 160 e 30 °C respectivamente, enquanto que o detector operou à 260 °C. A rampa de análise para o ácido acético iniciou-se à 30 °C terminando em 50 °C sob uma

taxa de 5 °C/min. Para os produtos formados, as temperaturas no injetor, na coluna e no detector foram de 210, 125 e 250 °C respectivamente. A rampa iniciou-se à 125 °C permanecendo por 5 minutos nesta temperatura e, posteriormente, foi elevada até 160 °C sob uma taxa de 5 °C/min.

3.5 Capacidade de troca iônica

Para determinar a capacidade de troca iônica, o método foi baseado conforme descrito na literatura (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2004; THEODORO et al., 2018). Após a sulfonação, lavagem e secagem das resinas, estas foram colocadas em contato com ácido nítrico na proporção de 0,5 g de resina seca para 8 mL de ácido nítrico 1 M. As resinas foram mantidas em repouso no ácido nítrico por 4 h. Posteriormente as partículas foram filtradas e secas em estufa à 50°C até massa constante. Após este procedimento, cerca de 0,5 g foram colocados em contato com 30 mL de solução de NaOH (0,1 M). Novamente as partículas foram deixadas em repouso, desta vez, por 24 h. Após este período de repouso das resinas, foi retirada uma alíquota da solução de NaOH, a qual foi titulada com HCl (0,1 M) com o auxílio de fenolftaleína como indicador. Os volumes titulados foram utilizados para determinar a capacidade de troca iônica das partículas em mmol/g conforme a Equação 4.

$$Q = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH} - C_{HCl} \times V_t}{m_s} \quad (4)$$

Sendo:

- Q Capacidade de troca iônica (mmol/g)
- C_{HCl} Concentração molar de HCl (M)
- C_{NaOH} Concentração molar de NaOH (M)
- V_{NaOH} Volume de NaOH utilizado (mL)
- V_t Volume titulado de HCl (mL)
- m_s Massa de resina seca (g)

3.6 Volume fixo de poros

O volume fixo de poros foi determinado conforme descrito na literatura (COUTINHO; RABELO, 1987; THEODORO et al., 2018). Amostras de aproximadamente 0,5 g de resina, previamente secas, foram lavadas com 100 mL de água destilada e colocadas em tubo falcon revestido internamente com um papel de filtro. Os tubos foram centrifugados na velocidade 3500 rpm com o auxílio de uma centrífuga KASVI (k14 – 4000) por 40 min. As massas foram aferidas após a centrifugação. Posteriormente, as partículas foram lavadas novamente, porém com metanol até a eluição de 5 mL (a fim de aumentar os poros internos da resina, portanto retendo maior volume nos poros) e então lavadas com água destilada e centrifugadas da mesma forma descrita anteriormente. O volume fixo de poros foi determinado conforme a Equação 5.

$$v = \frac{m_m - m_w}{m_s} \quad (5)$$

Sendo:

- v Volume fixo de poros (cm³/g)
- m_m Massa da resina + papel após tratamento com metanol (g)
- m_w Massa da resina + papel após tratamento com água (g)
- m_s Massa da resina seca (g)

O volume de poros é uma propriedade da resina que apresenta influência em sua atividade catalítica. No geral, o volume de poros diminui conforme a resina vai sendo reutilizada, provocando a desativação do catalisador. (DIXIT; YADAV, 1996) Desta forma, esta caracterização mostra-se importante a fim de se efetuar possíveis correções na proporção solvente / agente porogênico na etapa de copolimerização, obtendo-se volume de poros adequado para a aplicação.

3.7 Índice de intumescimento

O procedimento para cálculo do índice de intumescimento seguiu-se conforme descrito na literatura (CARPEGIANI et al., 2020). Ao término das reações, as resinas úmidas (recuperadas ao final da reação) foram pesadas e então encaminhadas à estufa para secagem à 50°C. Após atingir massa constante, as resinas foram pesadas novamente (massa seca) e então foi determinado o índice de intumescimento, dividindo-se a massa da resina intumescida pela massa da resina seca. A Equação 6 apresenta o cálculo do índice de intumescimento.

$$I = \frac{m_{int}}{m_s} \quad (6)$$

Sendo:

I Índice de intumescimento

m_{int} Massa da resina intumescida (g)

m_s Massa da resina seca (g)

Entende-se que o acesso aos sítios catalíticos da resina depende, dentre outros fatores, da capacidade que a resina tem de expandir o tamanho de seus poros. Esta expansão é medida através do índice de intumescimento da resina quando em contato com um dado meio. Teoricamente, quanto maior o índice de intumescimento, menor será a resistência ao transporte de massa através da resina. Esta propriedade pode ser manipulada através da variação do teor de reticulante na síntese do copolímero. (COUTINHO; REZENDE; SOARES, 2006) Assim, é de suma importância efetuar este tipo de análise quando se pretende comparar a eficiência catalítica de diferentes resinas (comerciais e sintetizadas).

3.8 Eficiência catalítica

O cálculo da eficiência catalítica foi realizado conforme apresenta a literatura (CARPEGIANI et al., 2020; GODOY; AGUIAR; GRAÇA, 2023). A eficiência catalítica é calculada dividindo-se número de mols consumido ou produzido de um determinado composto no meio reacional pela quantidade de sítios catalíticos do catalisador, conforme apresenta a Equação 7.

$$Ef = \frac{N_c}{CTI * M_{cat}} \quad (7)$$

Sendo:

Ef	Eficiência catalítica
N_c	Número de mols consumidos ou produzidos (mmol)
CTI	Capacidade de troca iônica (mmol/g)
M_{cat}	Massa de catalisador (g)

O cálculo da eficiência catalítica é de suma importância para comparação do desempenho de catalisadores, visto que o mesmo correlaciona a capacidade de troca iônica com a quantidade de mols convertidos (consumidos ou produzidos) em um sistema reacional. O cálculo torna-se imprescindível neste trabalho, visto que o mesmo analisa o desempenho do catalisador (SO_3H), contribuindo na análise das diferentes acessibilidades apresentada por cada resina.

3.9 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O método de análise de infravermelho por transformada de Fourier, será aplicado conforme descrito na literatura (DOSUNA-RODRÍGUEZ; GAIGNEAUX, 2012; GELOSA et al., 2003). Aproximadamente 15 mg de resina seca, serão misturadas com aproximadamente 200 mg de brometo de potássio (KBr) e maceradas em almofariz. Após o processo de maceração, uma pequena quantidade (resina e KBr) será levada à uma prensa hidráulica, a fim de formar

o disco (pastilha de KBr), e então será analisada em um espectrofotômetro de FTIR da marca Shimadzu (IRPrestige-21). O espectrofotômetro será operado na região de infravermelho entre 500 – 4500 cm⁻¹.

3.10 Análise textural das resinas

A fim de avaliar as propriedades texturais das resinas, será utilizado o método de BET (Brunauer–Emmett–Teller) para determinar a área da superfície específica através da equação de Brunauer, Emmett and Teller (AMBROZ et al., 2018), enquanto que o volume total dos poros será avaliado através do volume adsorvido no ponto de saturação. A fim de determinar a distribuição de tamanhos dos poros, será aplicado a teoria Funcional da Densidade Não Local (NLDFT). Os experimentos serão realizados em um analisador V-Sorb 2800 P gas analyzer (Gold APP Instruments) disponível na EEL/USP.

3.11 Modelo estatístico

A fim de descrever matematicamente o comportamento estatístico dos efeitos nas variáveis de processos (copolimerização, sulfonação, eficiência catalítica, etc.), será proposto um modelo de regressão linear múltipla (CHEIN, 2019), conforme apresenta a Equação 8.

$$Y = \alpha + \beta_1.X_1 + \beta_2.X_2 + \dots + \beta_k.X_k + e \quad (8)$$

O α corresponde o valor esperado de Y quando todas as variáveis independentes forem nulas, β é a variação esperada em Y dado um incremento unitário em X_1 , mantendo-se constantes todas as demais variáveis independentes. β_k é a variação esperada em Y dado um incremento unitário em X_k , mantendo-se constantes todas as demais variáveis independentes; e é o erro não explicado pelo modelo.

3.12 Modelagem cinética

3.12.1 Modelo Pseudo-Homogêneo

A fim de descrever matematicamente os fenômenos envolvidos nas reações catalisadas pelas resinas a serem sintetizadas, será proposto um modelo matemático genérico a ser utilizado nas reações que serão abordadas neste projeto. Será avaliada a conversão do glicerol através de diferentes reações e sob diferentes condições experimentais. Após desenvolvido, o modelo matemático será validado levando-se em conta os resultados experimentais a serem obtidos neste trabalho.

As reações serão conduzidas em um reator batelada sob controle de temperatura e sob agitação definida. Será considerado um sistema quase-homogêneo, eliminando, desta forma, os termos difusivo e convectivo da equação da continuidade, resumindo ao balanço molar proposto por Fogler (DA SILVA, 2020; FOGLER, 2009).

$$\frac{dC_A}{dt} = -(-r_A) \quad (9)$$

Sendo que C_A é a concentração do reagente A e $-r_A$ é a velocidade de consumo do reagente A.

O processo de esterificação do glicerol com ácido acético (acetilação) é um conjunto de reações em série e paralelo descrito em três etapas, conforme as Equações 10, 11 e 12 (CARPEGIANI et al., 2020; GALAN et al., 2009).



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. A velocidade da reação direta é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes, à constante e à concentração do catalisador, tornando, desta forma, um modelo no formato da

lei das potências, conforme a Equação 13 (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1999).

$$-r_{ad} = k_d \cdot C_{cat} \cdot C_{AA} \cdot C_G \quad (13)$$

Visto que se trata de uma reação reversível (esterificação do glicerol), pode-se descrever a reação inversa analogamente, modificando apenas o sinal da velocidade de reação devido se tratar da geração dos reagentes, conforme descreve a Equação 14.

$$r_{ai} = k_i \cdot C_{cat} \cdot C_M \cdot C_W \quad (14)$$

O sistema das equações diretas e inversas será aplicado para cada etapa do processo supracitado.

O modelo à ser concebido levará em conta o equacionamento apresentado anteriormente e seguirá os conceitos descritos na literatura (DA SILVA, 2020), o qual pressupõe que a esterificação do glicerol ocorre apenas em uma reação catalisada pelos íons de hidrogênio presentes no meio reacional. A hipótese proposta diz que, tanto o ácido proveniente do reagente quanto da resina sulfônica utilizada, formam apenas um sistema catalítico.

A Equação 15 mostra o balanço molar a ser utilizado no modelo.

$$-\frac{dC_B}{dt} = (C1_{[C\acute{a}cido]} + C2_{[Ccatalisador]}[CTI])\exp(-\frac{E_{ad}}{RT})(C_A \cdot C_B - \frac{C_E \cdot C_W}{K_{eq}}) \quad (15)$$

Sendo que a concentração de íons H^+ é fornecida pela concentração do reagente (C_1) para o caso do catalisador homogêneo presente no meio e do catalisador sólido (C_2). Os índices A, B, E e W são álcool, ácido, éster e água respectivamente.

O processo de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico, ocorre conforme um conjunto de reações em série e paralelo, como exemplificado nas Equações 16, 17 e 18 (KIATKITTIPONG et al., 2011).



Sendo que G é o glicerol, ATB é o álcool terc-butílico, MTBE é a mono terc-butil éter, DTBE é a di terc-butil éter, TTBE é a tri terc-butil éter e W é a água.

A reação de acetalização do glicerol com acetona, produz os acetais de glicerol, conforme apresenta a Equação 19 (KOWALSKA-KUŚ; HELD; NOWIŃSKA, 2020).



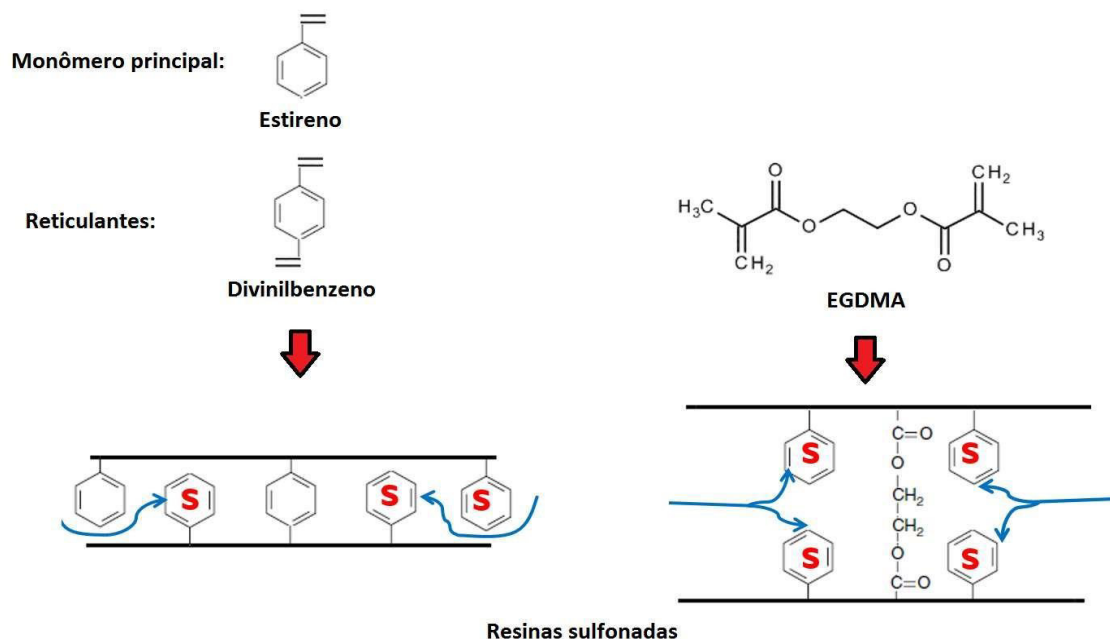
Sendo que G é o glicerol, A é a acetona, DXL é o dioxalano, DX é o dioxano (isômero) e W é a água.

Em ambas reações (eterificação e acetalização), será aplicado raciocínio análogo ao proposto na reação de esterificação, conforme apresentado anteriormente. As reações aqui ilustradas são apenas exemplos, podendo ser substituídas por outras reações de interesse de acordo com o andamento do projeto.

3.12.2 Funcionalidades e efeitos de adsorção / dessorção dos catalisadores

O diferencial que se busca no presente trabalho se refere à melhor acessibilidade aos sítios catalíticos em relação às resinas reticuladas com divinilbenzeno. A Figura 3 ilustra a hipótese de acessibilidade em função do comprimento da molécula de reticulante.

Figura 3 - Acessibilidade aos sítios catalíticos.



Fonte: Próprio autor.

Os efeitos estéricos serão contabilizados através do ajuste do parâmetro Fração de sítios sulfonados acessíveis (f_{ssa}), o qual será implementado no presente projeto e permitirá o cálculo da capacidade de troca iônica efetiva ($[CTI]_{ef}$), que é calculada como segue.

$$[CTI]_{ef} = f_{ssa}[CTI] \quad (20)$$

No caso do modelo pseudo-homogêneo, o termo $[CTI]_{ef}$, substituirá o termo $[CTI]$ na Equação 15, assim, levando-se em conta, as diferentes acessibilidades em função do tipo de resina. O parâmetro f_{ssa} poderá ser correlacionado numericamente com propriedades da resina como grau de reticulação, porosidade e índice de intumescimento.

Em catalisadores poliméricos, grande parte dos modelos da literatura utilizam a abordagem pseudo-homogênea.(ALI; MERCHANT, 2009; CHANDANE et al., 2017) No entanto, alguns autores propõem efeitos de adsorção / dessorção (modelo LHHW) (GOMES et al., 2020; MOREIRA et al., 2019, 2020), resultando em equações de taxa de reação mais complexas como a Equação (21).(AKBAY; ALTIOKKA, 2011; TESSER et al., 2010)

$$-r_a = \frac{kC_{cat}[CTI]_{ef} \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_{eq}} \right)}{1 + \sum K_i C_i} \quad (21)$$

Sendo que K_i e C_i são a constante de equilíbrio de adsorção / dessorção do composto i e a concentração do composto i respectivamente. O termo kC_{cat} pode ser destrinchado conforme a equação 15 para se estudar a abordagem que considera o íon H^+ como catalisador. Assim, a Equação 21 pode ser considerada uma equação geral de taxa de reação, em que, zerando-se os valores de K_i , os efeitos de adsorção / dessorção são desprezados, resultando na equação do modelo pseudo-homogêneo.

4. Resultados e discussões

A seção de resultados e discussões será abordada de acordo com os planejamentos de experimentos estabelecidos. Primeiramente será discutido os resultados encontrados para as resinas sintetizadas com trimetilolpropano triacrilato (TMPTA), como características e propriedades das resinas, bem como seu desempenho como catalisador na reação de acetilação do glicerol. Posteriormente, será discutido os resultados encontrados com as resinas formuladas a partir do divinilbenzeno (DVB). Os resultados estão separados por subtópicos, de acordo com o reticulante utilizado nas formulações.

4.1 Resina sulfonada de Estireno-TMPTA (processo shot)

Para a síntese das resinas de estireno reticulado com trimetilolpropano triacrilato (TMPTA), primeiramente foi adotado um planejamento fatorial, afim de investigar o efeito dos fatores envolvidos no processo de síntese. O planejamento fatorial adotado foi do tipo 3^2 , com aumento de dois pontos centrais. Os fatores analisados foram: fração molar de reticulante (Y_{TMPTA}) e tempo de alimentação do reticulante no reator (T_{TMPTA}), conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento Fatorial Estireno-TMPTA (shot).

Nível	Fatores	
	Y_{TMPTA}	T_{TMPTA} (min)
1	0,02	30
2	0,06	150
3	0,10	270

Y_{TMPTA} é a fração molar de reticulante na mistura monomérica e T_{TMPTA} é o tempo de alimentação do reticulante ao reator.

Após o desenvolvimento do planejamento fatorial, as resinas foram sintetizadas e, ao final das etapas de síntese (copolimerização seguida de sulfonação) foram analisados os rendimentos de copolimerização e sulfonação, conforme apresenta a Tabela 2.

Tabela 2 - Rendimentos de polimerização e sulfonação: Estireno-TMPTA (shot).

Experimentos	Fatores		Respostas	
	Y_{TMPTA}	T_{TMPTA} (min)	Rpol (%)	Rsulf (%)
A1	0,10	30	77	89
A2	0,10	150	85	82
A3	0,10	270	88	82
A4	0,06	30	73	85
A5	0,06	150	90	93
A6	0,06	270	92	80
A7	0,02	30	73	83
A8	0,02	150	74	82
A9	0,02	270	57	73
A10	0,06	150	93	91
A11	0,06	150	100	93

A são as resinas formuladas a partir de Estireno-TMPTA em sistema shot. Rpol é o rendimento de polimerização e Rsulf é o rendimento de sulfonação.

Analisando a Tabela 2, é possível verificar que os resultados encontrados para o rendimento em ambos processos (copolimerização e sulfonação) foram satisfatórios atingindo, em média, 80% de rendimento para o processo de copolimerização e 85% para o processo de sulfonação (imobilização dos sítios ativos nas resinas).

A degradação das resinas, conforme apresenta os resultados de rendimento de sulfonação, no range de 10 a 20%, foi baixa, visto que resinas que possuem grupos acrilatos em sua estrutura, tendem a apresentarem degradação devido a hidrólise ocorrida nos grupos acrilatos (AGUIAR et al., 2017a; LU et al., 2016)

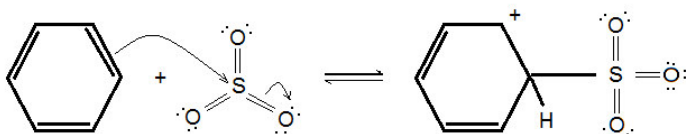
A hidrólise ocorrida na resina, o que ocasiona a perda de massa no processo de sulfonação, é devido a presença de água proveniente do estado de equilíbrio do ácido sulfúrico que ataca os grupos acrilatos (SHI, 2017). Entende-se que a reação de sulfonação que ocorre no benzeno, acontece de forma análoga no estireno, devido apresentarem estruturas semelhantes. A Figura 4, a seguir, ilustra a reação de sulfonação do benzeno.

Figura 4 - Processo de sulfonação do benzeno.

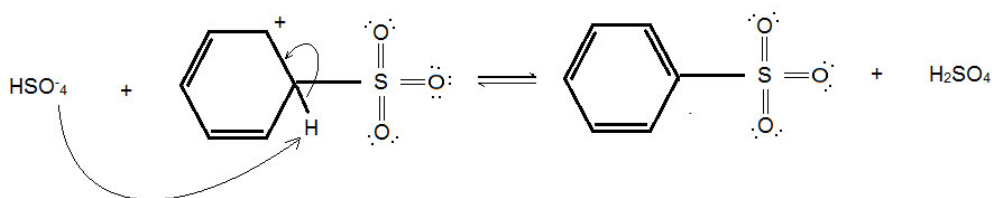
Etapa 1.: Equilíbrio produz SO_3 em ácido sulfúrico concentrado



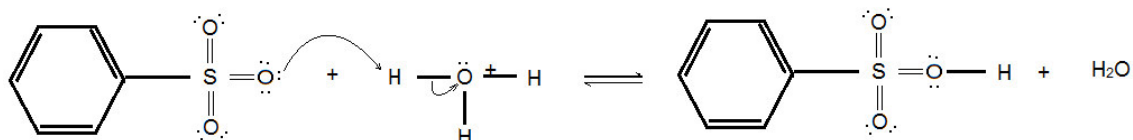
Etapa 2: O SO_3 é o verdadeiro eletrólito que reage com o benzeno para formar um íon arênio



Etapa 3: Um próton é removido do íon arênio para formar o íon benzenossulfonato



Etapa 4: O íon benzenossulfonato recebe um próton para transformar-se no ácido benzenossulfônico



Fonte: Adaptado de FRYHLE et al., 2009.

Com as resinas sintetizadas, análises referentes as suas propriedades foram realizadas e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades das resinas de Estireno-TMPTA sulfonadas (shot).

Resina	Y_{TMPTA}	T_{TMPTA} (min)	CTI (mmol/g)	D_p (mm)	I	V_p (cm ³ g ⁻¹)
A1	0,10	30	0,585	6,980	1,177	0,055
A2	0,10	150	0,540	2,243	1,344	0,087
A3	0,10	270	0,540	2,380	1,463	0,004
A4	0,06	30	0,418	3,530	1,214	0,028
A5	0,06	150	0,641	3,720	1,440	0,033
A6	0,06	270	0,537	3,370	1,355	0,101
A7	0,02	30	0,357	4,530	1,244	0,085
A8	0,02	150	0,413	2,660	1,104	0,017
A9	0,02	270	0,411	5,210	1,578	0,095

CTI, capacidade de troca iônica; D_p , diâmetro de partícula; I índice de intumescimento; V_p , volume fixo de poro. Os resultados para o experimento A5, foram encontrados a partir da média entre ele e os pontos (A5, A10 e A11).

Com os resultados encontrados na Tabela 3, é possível identificar que as capacidades de troca iônica (CTI) das resinas foram baixas, apresentando uma média em torno de 0,5 mmol/g, valor muito baixo comparado aos das resinas de linha comercial, como por exemplo a Amberlyst 36 que apresenta 5,40 mmol/g de capacidade de troca iônica (AGUIAR et al., 2021; AKYALÇIN, 2017).

O diâmetro de partícula encontrado foi um valor alto, em torno de 3,85 mm em média, comparado aos valores comumente encontrados na literatura (0,6 - 0,85 mm) (MEKALA; THAMIDA; GOLI, 2013; MOREIRA et al., 2020). No entanto, o diâmetro de partícula não apresentou uma forte influência nos resultados de eficiência catalítica, conforme será apresentado a seguir, nem variou consideravelmente.

Os valores encontrados para o volume fixo de poros foram relativamente baixos para todas as resinas, variando entre 0,02 - 0,100 mm. Estes resultados apontam que a proporção entre solventes usada na síntese da resina, dados

baseado na literatura (THEODORO et al., 2018), não favoreceu a porosidade das resinas.

O índice de intumescimento indica o grau de inchamento que as resinas podem alcançar em um determinado meio reacional, modificando assim sua morfologia. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, o índice de intumescimento das resinas ficou em torno de 1,32, e não variou consideravelmente no meio reacional abordado (reação de acetilação do glicerol) demonstrando desta forma que o teor de reticulante (TMPTA), nestas condições, não foi um fator influente para esta análise.

Vale ressaltar que a capacidade de intumescer das resinas não depende somente da porcentagem de reticulante, mas da afinidade das resinas com o meio reacional (KARAM et al., 1988; TEJERO et al., 2016).

Após a etapa de caracterização, todas as resinas foram submetidas a testes catalíticos a fim de avaliar o seu desempenho. Para tal, a análise de eficiência catalítica foi adotada e os resultados estão apresentados a seguir.

4.1.1 Testes catalíticos utilizando as resinas formuladas por Estireno-TMPTA em sistema shot

Afim de avaliar o desempenho das resinas sintetizadas no planejamento fatorial descrito na Tabela 3, a reação de acetilação do glicerol foi estudada sob mesmas condições experimentais (razão molar ácido acético / glicerol 4:1, 90 °C e 40 g/L de catalisador) para todas as resinas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Conversão do glicerol e eficiência catalítica das resinas Estireno-TMPTA (shot) em 1 hora de reação.

Resina	Y_{TMPTA}	T_{TMPTA} (min)	CTI (mmol/g)	X_G (%)	Ef
A1	0,10	30	0,585	86	98
A2	0,10	150	0,540	66	90
A3	0,10	270	0,540	63	97
A4	0,06	30	0,418	78	173
A5	0,06	150	0,641	72	83
A6	0,06	270	0,537	88	181
A7	0,02	30	0,357	64	147
A8	0,02	150	0,413	34	84
A9	0,02	270	0,411	90	206

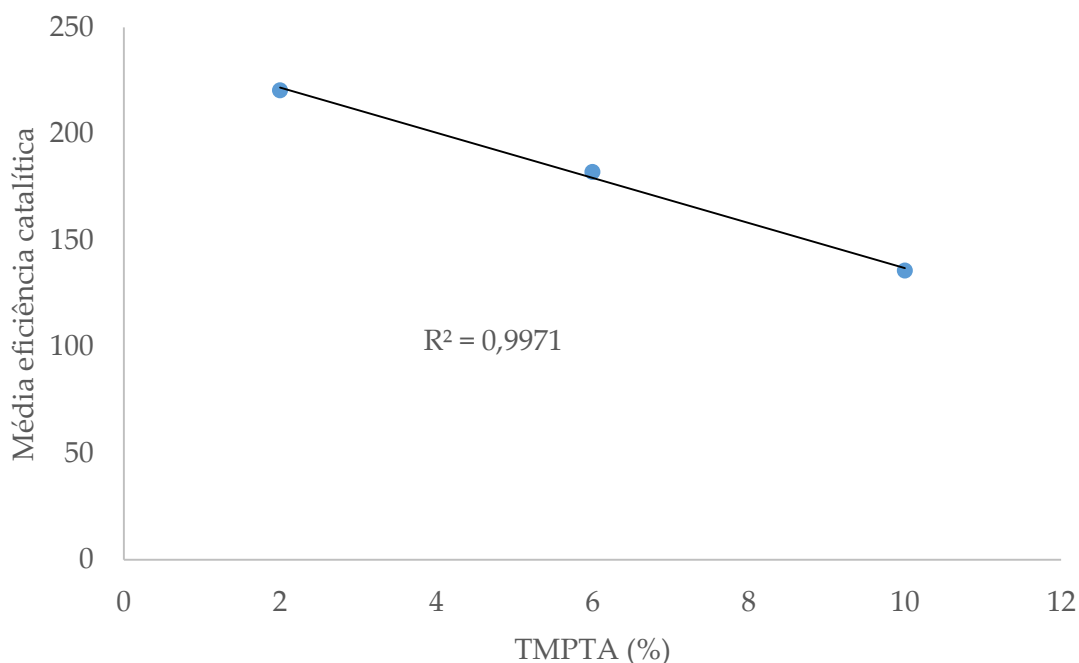
X_G é a conversão do glicerol e Ef é a eficiência catalítica, baseada no consumo de glicerol. Os dados utilizados para conversão e eficiência catalítica foram baseados em 1 hora de reação.

Após os testes catalíticos, pode-se observar que algumas resinas apresentaram melhores desempenhos. Analisando a Tabela 4, é possível identificar que a conversão de glicerol para as resinas com menores frações de reticulante, distribuídos ao longo de 270 min (resinas A6 e A9), a conversão atingida foi em torno de 90% em 1 hora de reação, indicando uma influência do reticulante no rendimento da reação. A eficiência catalítica apresentou comportamento similar, ou seja, resinas com menores frações de reticulante, distribuídos a longo tempo, atingiram maiores valores, chegando a 206 para a resina S9.

Os resultados encontrados na Tabela 4 demonstram que a fração de reticulante e o tempo em que o mesmo é distribuído ao longo da copolimerização influenciam no desempenho dos catalisadores neste meio reacional adotado. A fim de identificar se este comportamento (menor fração de reticulante → maior eficiência catalítica) se manteve em todo o planejamento, foi realizada uma média entre os valores de eficiência catalítica e a fração de reticulante, conforme

apresenta a Figura 5. Os dados foram baseados em 6 horas de reação, visto que no início, nem todos os sítios estão acessíveis devido ao processo de intumescimento estar em andamento.

Figura 5 - Média da eficiência catalítica sob diferentes frações de reticulante. Eficiência calculada com base no consumo de glicerol após 6 horas de reação.

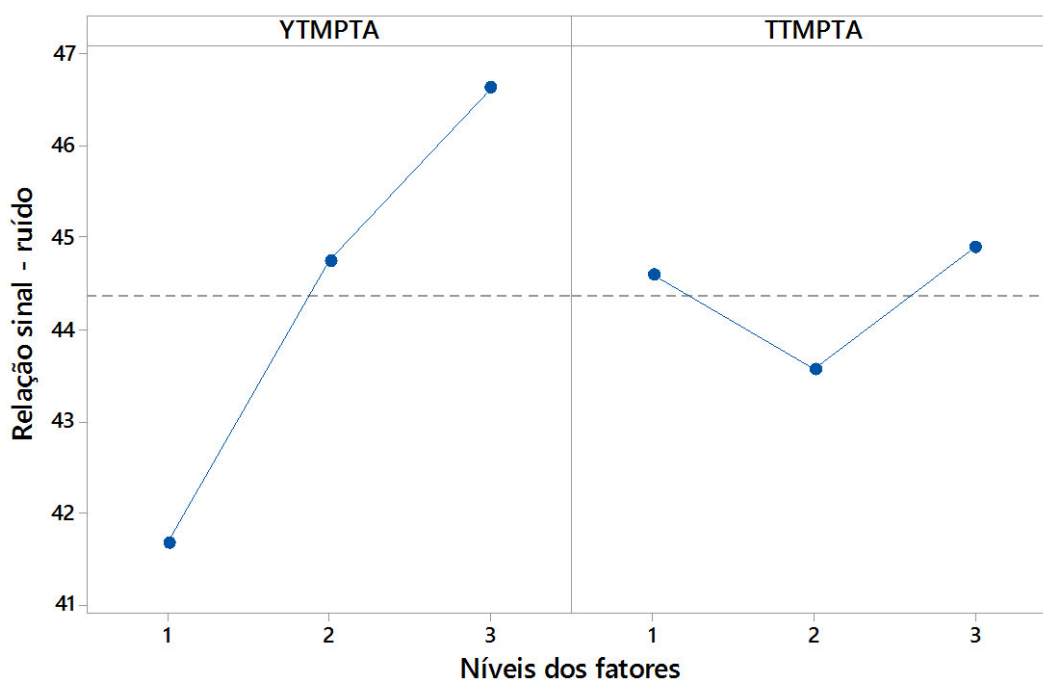


Fonte: adaptado de GODOY et al., 2023.

Analizando a Figura 5, é possível observar uma tendência decrescente, quase linear, da eficiência catalítica com o aumento da fração de reticulante, o que era esperado, visto que as redes poliméricas tendem a ser mais estreitas e rígidas com o aumento da densidade de reticulante, dificultando, desta forma, a acessibilidade aos sítios catalíticos (SOTO et al., 2018).

A fim de avaliar estatisticamente a relação entre a eficiência catalítica e o teor de reticulante, o efeito dos fatores (Y_{TMPTA} e T_{TMPTA}) foi estudado através da relação sinal-ruído (*signal-to-noise*) por meio de uma análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Efeito dos fatores na relação sinal-ruído (signal-to-noise). A linha tracejada representa o limite para significância.



Fonte: adaptado de GODOY et al., 2023.

Ao analisar a relação *signal-to-noise* com os fatores Y_{TMPTA} e T_{TMPTA} , observa-se que a fração de reticulante (Y_{TMPTA}) apresentou-se significativa nos níveis 2 e 3 (6% e 2% de reticulante, respectivamente), e o tempo de alimentação do reticulante (T_{TMPTA}) nos níveis 1 e 3 (30 e 270 minutos). Tais resultados corroboram a relação entre o teor de reticulante com a eficiência catalítica, visto que a tendência apresentada na Figura 5 (menor teor de reticulante \rightarrow maior eficiência catalítica), ocorre novamente na relação sinal-ruído, conforme os resultados apresentados na Figura 6.

Um modelo estatístico foi desenvolvido para identificar quais condições de síntese fornecem a melhor eficiência catalítica. Foi realizada uma regressão linear múltipla (minimizando a soma dos quadrados dos erros), baseada na Equação 8 (seção de metodologia), resultando na Equação 22.

$$E_f = 109.99 + 87.87 \times Y_{\text{TMPTA}} - 85.12 \times T_{\text{TMPTA}} - 4.03 \times Y_{\text{TMPTA}} \times T_{\text{TMPTA}} - 8.31 \times Y_{\text{TMPTA}}^2 + 23.65 \times T_{\text{TMPTA}}^2 \quad (22)$$

O modelo estatístico foi ajustado com os dados experimentais fornecendo um R^2 de 0,85. De acordo com o modelo, a condição experimental ótima obtida para o Y_{TMPTA} e T_{TMPTA} foi o nível 3 do planejamento (resina com 2% de TMPTA alimentado em 270 minutos na reação de copolimerização), o qual forneceu uma eficiência catalítica de 220 em 6 horas de reação. Este resultado era esperado, visto que, com uma menor porcentagem de reticulante, a flexibilidade da cadeia polimérica aumenta, melhorando, desta forma, a acessibilidade aos sítios catalíticos e o fluxo dos reagentes e produtos através da resina.

4.2 Resina sulfonada de Estireno-TMPTA (processo shot diluído)

Após o estudo da copolimerização de estireno com TMPTA em sistema do tipo “shot”, foi proposto realizar uma nova copolimerização, baseada no ponto ótimo (2% de TMPTA em 270 minutos de reação), entretanto, utilizando desta vez o sistema shot diluído, onde o reticulante é diluído em solvente (tolueno) e inserido ao reator de 20 em 20 minutos, sendo 1 mL (reticulante mais solvente) através de um funil de separação a uma taxa de 1 mL/min, por gotejamento e um tempo de alimentação reduzido, de 270 min para 120 min, visto que acima de 120 min as resinas já atingiram o ponto de gel.

Com a nova formulação da resina, foi desenvolvido um planejamento fatorial a fim de avaliar dois fatores importantes na reação de sulfonação (tempo e temperatura de sulfonação) em três níveis, conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5 - Condições experimentais da resina Estireno-TMPTA (processo shot diluído).

Nível	Fatores	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	30	2
2	45	5
3	60	8

Conforme a Tabela 5 apresenta, o planejamento experimental foi realizado para a sulfonação das resinas, visando atingir maiores capacidades de troca iônica e rendimentos. Após determinar os fatores, níveis e valores adotados, o planejamento experimental foi desenvolvido e os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de CTI e rendimento de sulfonação.

Experimentos	Variáveis		Respostas	
	Temp. (°C)	Tempo (h)	CTI (mmol/g)	Rsulf (%)
B1	30	2	2,032	54,45
B2	30	5	1,770	27,74
B3	30	8	1,429	30,82
B4	45	2	0,949	48,26
B5	45	5	1,103	34,1
B6	45	8	1,186	25,85
B7	60	2	0,840	35,89
B8	60	5	0,832	21,08
B9	60	8	0,898	15,06

B são as resinas formuladas a partir de Estireno-TMPTA em sistema shot diluído sulfonadas Temp. é a temperatura. Utilizou-se 1,2 – dicloroetano (1g para 5mL) como solvente para intumescimento das resinas. As resinas permaneceram por 24 horas em repouso antes das reações. As reações foram realizadas no banho termostático sem agitação.

Conforme os resultados apresentados, é possível identificar que as maiores capacidades de troca iônica foram alcançadas pelos experimentos realizados à 30 °C, entretanto apresentaram baixos rendimentos de sulfonação (na faixa de 30 a 54 %). Os demais experimentos, conforme observado na Tabela 6, além de apresentarem baixas capacidades de troca iônica, em média 0,968 mmol/g, apresentaram baixos rendimentos de sulfonação.

A fim de aumentar o rendimento de sulfonação, mantendo conjuntamente uma capacidade de troca iônica considerável, foi proposto um novo planejamento experimental, fixando a temperatura à 30°C, modificando o teor de reticulante visando melhorar a resistência da resina, visto que baixas densidades de reticulante aumentam a flexibilidade das resinas e maiores

porcentagens tendem a aumentar a rigidez tornando as resinas menos flexíveis (TEJERO et al., 2016).

O planejamento experimental foi desenvolvido e as condições experimentais estão apresentadas na Tabela 7, juntamente com os respectivos resultados.

Tabela 7 - Condições experimentais e resultados de CTI e rendimento de sulfonação.

Experimentos	Variáveis		Respostas	
	Y_{TMPTA}	Tempo (h)	CTI (mmol/g)	R _{sulf} (%)
C1	0,02	1	1,257	75,75
C2	0,02	2	0,923	47,54
C3	0,02	3	0,896	50,12
C4	0,04	1	1,610	104
C5	0,04	2	0,958	68,08
C6	0,04	3	0,840	52,82
C7	0,06	1	1,198	45,82
C8	0,06	2	1,080	31,05
C9	0,06	3	1,434	31,30

C são as resinas formuladas a partir de Estireno-TMPTA em sistema shot diluído sulfonadas à 30°C. Utilizou-se 1,2 – dicloroetano (1g para 5mL) como solvente para intumescimento das resinas. As resinas permaneceram por 24 horas em repouso antes das reações. As reações foram realizadas no banho termostático sem agitação à 30 °C.

Com o aumento do reticulante e a variação no tempo de sulfonação, os resultados alcançados foram próximos aos esperados (em torno de 70% de rendimento) para alguns casos. Analisando a Tabela 7, pode-se observar que os experimentos C1 e C4, com menores tempos de sulfonação (1 hora), apresentaram maiores rendimentos de sulfonação, acima de 70%, com capacidades de troca iônica 1,257, 1,610 respectivamente.

Os demais experimentos apresentaram rendimentos de sulfonação em torno de 50%. Estes resultados são esperados devido aos maiores tempos de sulfonação, aumentando a probabilidade de ocorrer a reação de hidrólise na estrutura das resinas.

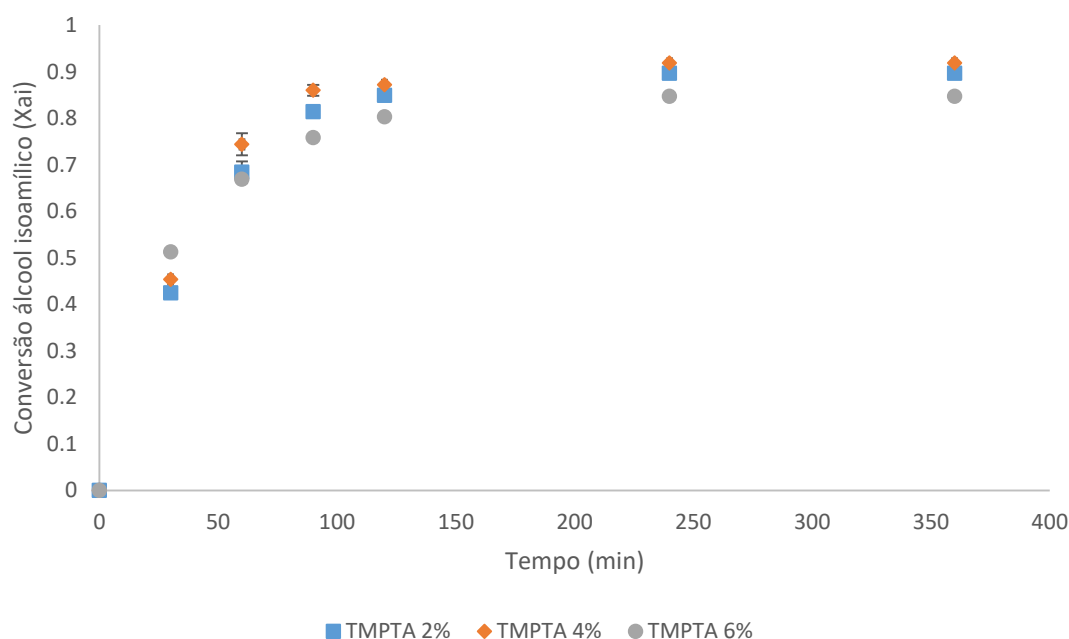
Outro fator que contribuiu para os baixos rendimentos de sulfonação foi o teor de reticulante, visto que quanto mais pontos reticulados e expostos ao

meio reacional com o ácido sulfúrico, maior a área de contato, consequentemente, maiores rupturas nas cadeias, levando aos baixos índices de rendimento.

4.2.1 Testes catalíticos utilizando as resinas formuladas por Estireno-TMPTA em sistema shot diluído

A fim de averiguar o desempenho das resinas, foi realizada uma seleção para cada porcentagem de reticulante, baseando-se nas maiores capacidades de troca iônica e rendimentos de sulfonação. Para tal, foram escolhidas as resinas obtidas nos experimentos C1, C4 e C7. Foram realizados testes catalíticos na reação de esterificação entre o ácido acético e o álcool isoamílico. Os resultados de conversão do álcool isoamílico estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Acetilação do álcool isoamílico à 90 °C.



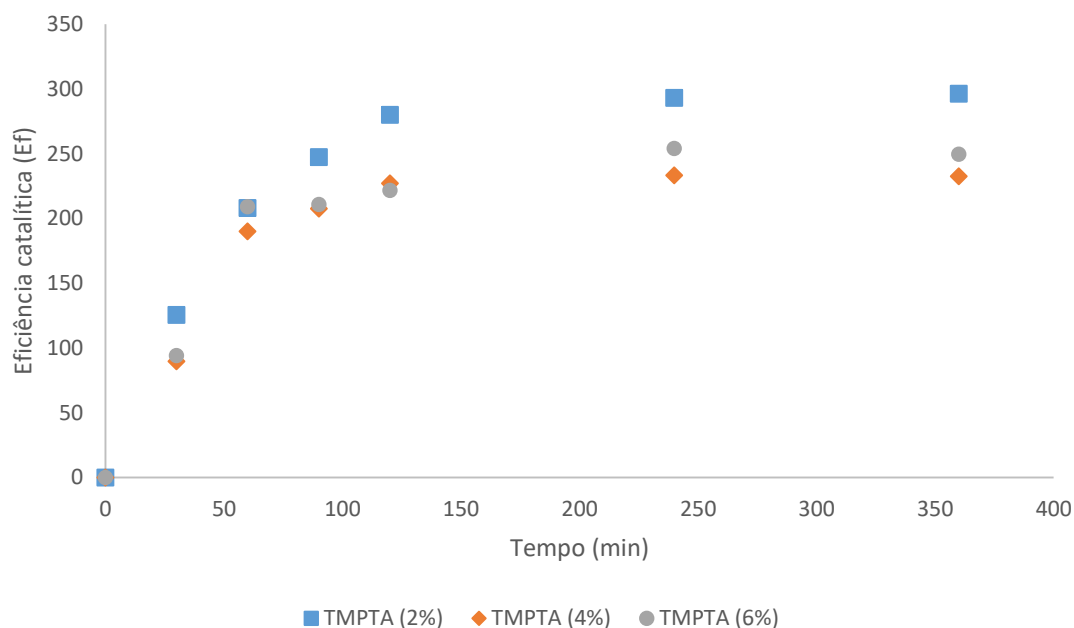
Reação de acetilação do álcool isoamílico à 90 °C, 10 g/L de catalisador, razão molar 2:1 para o ácido e agitação magnética. Fonte: Próprio autor.

Conforme os resultados apresentados, é possível verificar que as resinas obtiveram um bom desempenho catalítico, visto que a conversão de álcool isoamílico atingiu valores acima de 80 % de conversão nos primeiros 90

minutos de reação. Entretanto, a diferença entre as diferentes porcentagens de reticulante parece não ter influenciado na conversão do álcool isoamílico.

A fim de verificar a influência do reticulante no desempenho das resinas, a eficiência catalítica foi calculada e os resultados encontrados estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Eficiência catalítica calculada ao longo da reação de acetilação do álcool isoamílico.



Reação à 90 °C, 10 g/L de catalisador, razão molar 2:1 para o ácido e agitação magnética. Fonte: Próprio autor.

Com o cálculo da eficiência catalítica, conforme apresentado na Figura 8, pode-se verificar que o teor de reticulante influencia na eficiência catalítica das resinas. Conforme os resultados apresentados, a resina com menor porcentagem de reticulante (2%) apresentou maior eficiência catalítica, comparada às outras resinas (4 e 6%). Tal comportamento, pode estar relacionado com a acessibilidade aos sítios ativos nas resinas.

Conforme discutido anteriormente na seção de revisão bibliográfica, resinas com menores porcentagens de reticulante tendem à apresentar maior flexibilidade em suas estruturas (TEJERO et al., 2016), conseqüentemente, aumenta-se a área de contato com o meio reacional, aumentando o rendimento da reação (eficiência catalítica).

O experimento contendo 4% de reticulante apresentou resultados favoráveis, do ponto de vista comercial, visto que não houve degradação das resinas, conforme análise de rendimento apresentado na Tabela 8, e apresentou uma capacidade de troca iônica considerável (1,610 mmol/g).

Com base nos resultados apresentados até aqui, é possível constatar que a porcentagem de reticulante têm influenciado no desempenho das resinas de Estireno-TMPTA.

4.3 Resina sulfonada de Estireno-DVB

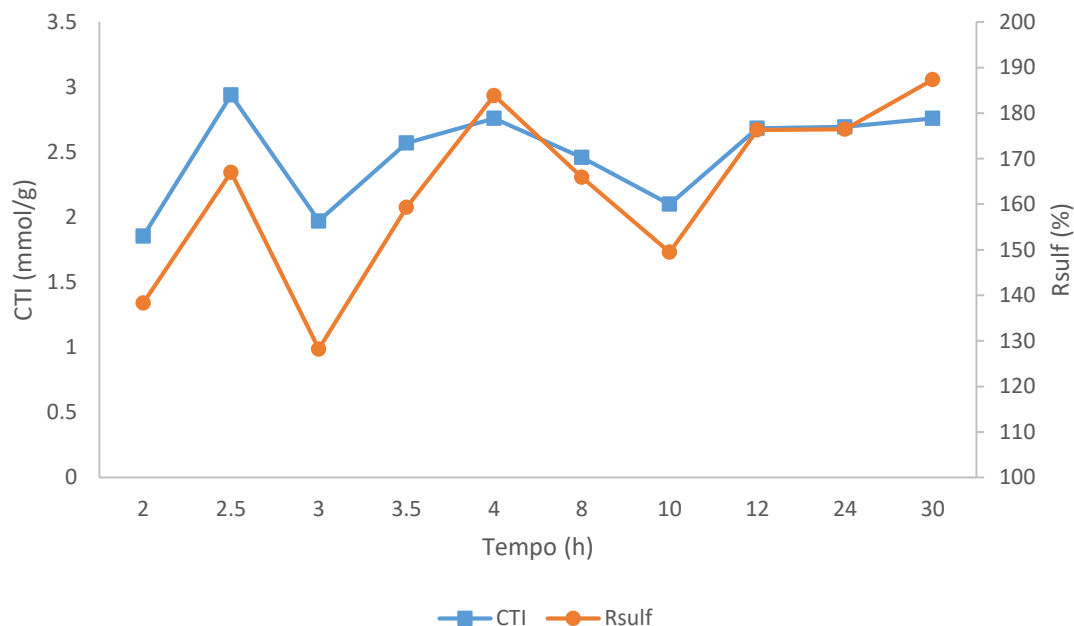
A fim de averiguar a influência do tipo de reticulante na acessibilidade aos sítios catalíticos das resinas e desempenho da mesma como catalisador em reações orgânicas, foi proposto sintetizar resinas a partir de estireno reticulado com divinilbenzeno e, avaliar o seu rendimento na reação de sulfonação e capacidade de troca iônica alcançada.

Para desenvolvimento das resinas, a princípio, foi estabelecido sintetizar resinas com 12% (mol) de divinilbenzeno (na mistura estireno + divinilbenzeno). Este valor foi estipulado com base no teor de reticulante utilizado na formulação de algumas resinas de linha comercial, como por exemplo a Amberlyst 36 (AGUIAR et al., 2021).

Devido às resinas de estireno-divinilbenzeno apresentarem maior resistência química no processo de sulfonação, comparada às resinas formuladas por reticulantes que apresentam o grupo acrilato em suas estruturas (ex.: etileno glicol dimetacrilato, trimetilolpropano triacrilato, dentre outros) onde ocorre a reação de hidrólise, foi proposto investigar condições mais extremas, variando o tempo de reação a uma temperatura mais alta (comparada a temperatura de reação com as resinas de estireno-TMPTA).

Experimentos preliminares foram realizados fixando-se uma temperatura de sulfonação de 90 °C e uma variação no tempo de 2 a 30 horas. Os resultados encontrados estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Estudo da reação de sulfonação à 90 °C.



Estudo de sulfonação à 90 °C sob 30 horas de reação. Todas as resinas foram colocadas em contato com 1,2 dicloroetano (1g para 5mL) 24 horas antes da reação de sulfonação. Fonte: próprio autor.

Analisando a Figura 9 é possível observar um patamar atingido pela capacidade de troca iônica, na maioria dos casos, em torno de 2,5 a 3 mmol/g, resultados atraentes comparados aos obtidos com as resinas formuladas com TMPTA. No entanto, os resultados apontam que o tempo não influenciou significativamente na CTI das resinas.

O rendimento de sulfonação foi um fator interessante neste estudo, visto que as resinas não apresentaram perda de massa, mas sim ganho ao final do processo (o que é esperado, visto que a incorporação dos sítios ativos, SO_3H , ocasiona aumento na massa das resinas). Os melhores resultados de rendimento de sulfonação foram obtidos nos experimentos a 4 e 30 horas (maior incorporação de massa nas resinas) com valores, 184 e 187% respectivamente.

A fim de estabelecer um procedimento para realização das reações de sulfonação com estireno-divinilbenzeno, os resultados obtidos na Figura 9 foram avaliados, levando em consideração capacidade de troca iônica, tempo de reação e rendimento de sulfonação. Após análise dos dados, constatou-se que o experimento realizado com 4 horas obteve valores próximos ao realizado a 30

horas (capacidade de troca iônica e rendimento de sulfonação), sendo então escolhido devido o ganho no tempo de reação.

Após definir as condições de sulfonação, foi proposto um planejamento experimental a fim de averiguar a influência do reticulante no desempenho das resinas, para tal foi desenvolvido um estudo baseado na porcentagem de reticulante e tempo de alimentação do reticulante ao reator. Os fatores e os níveis adotados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Níveis e fatores do planejamento experimental resinas Estireno-DVB.

Nível	Fatores	
	Y_{DVB}	T_{DVB} (min)
1	0,10	0
2	0,06	60
3	0,14	120

Y_{DVB} é a fração molar de reticulante na mistura monomérica e T_{DVB} é o tempo de alimentação do reticulante ao reator.

Conforme observado na Tabela 8, o regime de alimentação de reticulante foi um dos fatores à serem avaliados (sistema batelada e shot diluído). Com os fatores e níveis definidos, o planejamento experimental foi construído e as condições experimentais estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições experimentais do planejamento com as resinas Estireno-DVB.

Experimentos	Fatores	
	Y_{DVB}	T_{DVB} (min)
D1	0,10	0
D2	0,10	60
D3	0,10	120
D4	0,06	0
D5	0,06	60
D6	0,06	120
D7	0,14	0
D8	0,14	60
D9	0,14	120

D são as resinas formuladas a partir de Estireno-DVB.

Conforme apresenta o planejamento experimental, propôs-se avaliar a síntese das resinas (em cada porcentagem de reticulante) sob diferentes sistemas de copolimerização, sendo eles: sistema em batelada e shot diluído.

Após o desenvolvimento do planejamento experimental, iniciaram-se as copolimerizações e, posteriormente, foram realizadas as reações de sulfonação, conforme condições pré-estabelecidas anteriormente (4 horas de reação à 90 °C).

Com as resinas sintetizadas, as análises de capacidade de troca iônica, variação de massa, diâmetro de partícula e índice de intumescimento foram realizadas e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades das resinas Estireno-DVB.

Experimento	Condições experimentais		Propriedades			
	Y _{DVB}	T _{DVB} (min)	CTI (mmol/g)	I	Rsulf (%)	Dp (mm)
D1	0,10	0	2,88	1,7792	136,60	0,55
D2	0,10	60	2,76	1,7021	164,57	0,29
D3	0,10	120	2,72	1,7599	134,52	0,56
D4	0,06	0	3,18	1,8186	109,90	0,52
D5	0,06	60	2,70	1,6608	109,40	1,10
D6	0,06	120	3,00	1,6101	106,02	1,12
D7	0,14	0	3,12	1,6544	147,77	0,35
D8	0,14	60	3,12	1,6162	159,50	0,23
D9	0,14	120	3,00	1,6188	153,05	0,27

I é o índice de intumescimento e Dp é o diâmetro de partícula.

Observando os resultados encontrados para a caracterização das resinas de DVB, é possível verificar que não houve variações significativas de um experimento para o outro. Os resultados encontrados para a capacidade de troca iônica, foram satisfatórios, entretanto bem próximos para todos os experimentos, variando levemente entre 2,70 a 3,18 mmol/g.

Outro resultado satisfatório foi o rendimento de sulfonação encontrado para as resinas, visto que os valores foram todos acima de 100%, sugerindo que houve maior taxa de agregação dos sítios ativos (SO_3H) do que perda de massa por degradação.

O índice de intumescimento apresentou comportamento similar para todos os casos com pequenas variações, mantendo-se entre 1,61 a 1,8 valores próximos ao da resina comercial Amberlyst 36 (1,73) formulada por estireno-divinilbenzeno (CARPEGIANI et al., 2020).

O diâmetro de partícula foi distribuído de forma antagônica à porcentagem de reticulante. Para os experimentos de 1 a 3 (10%) o diâmetro de partícula médio foi de 0,46 mm, enquanto que para os experimentos à 6 e 14% de reticulante foram 0,91 e 0,28 respectivamente. Este comportamento sugere que à medida que o teor de reticulante aumenta, as resinas tendem a formar redes mais compactas, influenciando no diâmetro de partícula.

Com os resultados apresentados na Tabela 10, percebe-se que a fração de reticulante e o tempo de alimentação do mesmo ao reator não influenciaram significativamente nas propriedades das resinas, entretanto, espera-se que a acessibilidade aos sítios ativos possam ser influenciados pelo teor de reticulante. Para tal, testes catalíticos foram aplicados e os resultados estão descritos a seguir.

4.3.1 Testes catalíticos utilizando as resinas formuladas com a resina Estireno-DVB

A fim de verificar a eficiência catalítica das resinas, propôs-se um planejamento experimental, sob mesmas condições, utilizando-as como catalisadores na reação de acetilação do glicerol. O planejamento e as condições experimentais foram estabelecidos e os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados da reação de acetilação do glicerol com as resinas Estireno-DVB.

Experimentos	Y _{DVB}	T _{DVB} (min)	CTI (mmol/g)	Ef	X _G (%)
D1	0,10	0	2,88	91,32	91
D2	0,10	60	2,76	96,56	86
D3	0,10	120	2,72	103,03	91
D4	0,06	0	3,18	87,76	89
D5	0,06	60	2,70	100,63	93
D6	0,06	120	3,00	99,78	93
D7	0,14	0	3,12	90,88	87
D8	0,14	60	3,12	85,54	86
D9	0,14	120	3,00	77,99	82

Ef é a eficiência catalítica calculada para o consumo de glicerol e X_G é a conversão do glicerol.

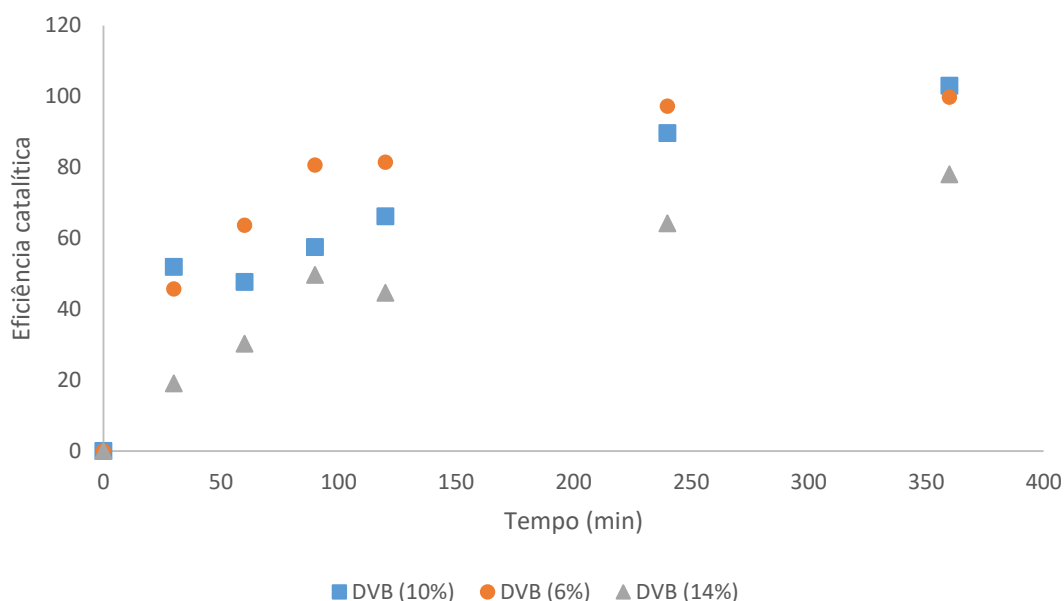
Analisando a Tabela 11, é possível verificar que as conversões do glicerol para todos os casos foram bons, entretanto, ainda que por uma pequena diferença, é possível identificar uma relação entre a porcentagem de reticulante e a conversão atingida. A fim de verificar esta relação estatisticamente, foi aplicado o teste ANOVA, o qual apresentou valor de $F = 3,75$ para o teor de reticulante, apresentando-se relevante.

Os experimentos realizados com as resinas que apresentam 10 % de reticulante em sua estrutura, atingiram uma conversão, em média, de 89,3 %. As resinas formuladas com 6 e 14 % atingiram, em média, 91,6 e 85 % respectivamente.

Com base nestes resultados é possível verificar que a medida que a porcentagem de reticulante aumenta na resina, a conversão do glicerol tende a diminuir, ainda que a resina apresente uma capacidade de troca iônica atrativa (3 a 3.12 mmol/g).

Esse comportamento pode estar relacionado à acessibilidade aos sítios catalíticos das resinas. A Figura 10 apresenta o perfil da eficiência catalítica para as resinas sintetizadas com T_{DVB} = 120 min, cada uma com uma porcentagem de reticulante.

Figura 10 - Eficiência catalítica das resinas Estireno-DVB.



Perfil da eficiência catalítica calculada baseada no consumo de glicerol na reação de acetilação do glicerol, sob mesmas condições de reação (sistema shot diluído com $T_{DVB} = 120$ min). Fonte: próprio autor.

Analisando a Figura 10, é possível verificar que há uma diferença considerável entre os perfis. Os experimentos realizados com as resinas 6 e 10% apresentaram resultados bem próximos, entretanto com um leve desempenho superior para a resina formulada com 6% de reticulante. O experimento realizado com a resina 14%, apresentou eficiência catalítica bem inferior, comparada às dos experimentos 6 e 10%. A eficiência catalítica, conforme descrito na seção de metodologias, é uma análise que permite avaliar o desempenho das resinas em função de seus sítios disponíveis para catálise. O cálculo é realizado com base na conversão do glicerol e na capacidade de troca iônica obtida para as resinas. Observando a Tabela 11, é possível verificar que a influência do reticulante foi evidenciada através dos valores obtidos para a eficiência catalítica.

Esses resultados demonstram que a porcentagem de reticulante está apresentando influência no comportamento das resinas, sendo que, quanto maior a porcentagem de reticulante, menor o desempenho catalítico da resina para a reação estudada. A fim de verificar estatisticamente se a porcentagem de reticulante (Y_{DVB}) e o tempo de alimentação (T_{DVB}) estão influenciando nos

resultados encontrados, a análise de variância (ANOVA) foi realizada e os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Análise de variância para a relação sinal-ruído da eficiência catalítica.

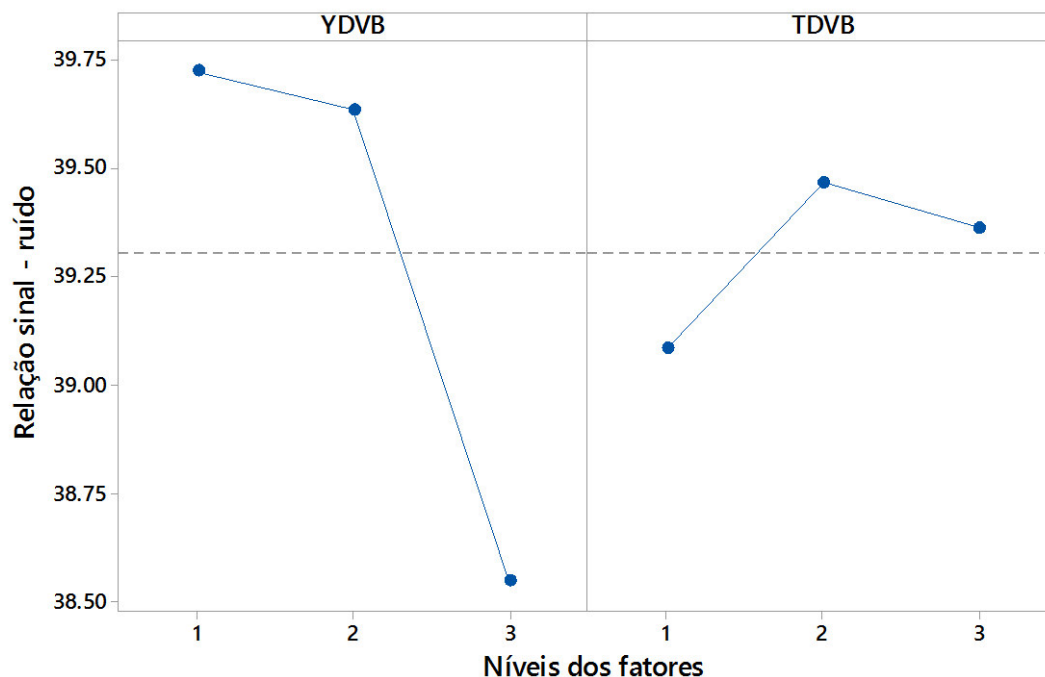
ANOVA					
Fonte de variação	SQ	GL	SMQ	F calculado	F crítico
Y_{DVB}	3,49	2	1,74	2,43	
T_{DVB}	0,65	2	0,32	0,41	6,94
ERRO	3,18	4	0,79		

SQ é a soma dos quadrados, GL é o grau de liberdade, SMQ é a soma média dos quadrados.

Segundo os resultados apresentados na análise de variância (Tabela 12), é possível verificar que o teste F não apresentou significância, segundo a estatística, visto que o valor do teste F calculado apresentou valor menor que o valor teórico, F crítico. Entretanto, segundo a literatura (PHADKE SHRIDHAR, 1995), quando a estatística do teste F calculado apresentar valor maior ou igual a 2, o fator será considerado relevante. Sendo assim, a porcentagem de reticulante calculada através da análise de variância pela relação sinal – ruído, apresentou-se relevante, visto que o valor calculado para a estatística F foi de 2,43.

A fim de verificar a influência dos fatores em seus respectivos níveis, o gráfico de efeitos foi gerado com os dados obtidos na análise de variância (ANOVA), relação sinal – ruído, e o resultado está apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Efeito dos fatores calculados baseado na relação sinal – ruído.



A linha tracejada representa o limite para significância. Fonte: próprio autor.

A Figura 11 apresenta a relação sinal – ruído entre os fatores Y_{DVB} e T_{DVB} e seus respectivos níveis. Segundo o gráfico de efeitos, a porcentagem de reticulante (Y_{DVB}) nos níveis 1 e 2 (10 e 6%, respectivamente) apresentaram-se influentes, visto que estão acima do limite para significância (linha tracejada) com valores próximos entre eles. Entretanto, o nível 3 (14%) não apresentou influência, o que é esperado, visto que a porcentagem de reticulante está relacionada com a flexibilidade das resinas, resinas com menores porcentagens de reticulante, tendem a serem mais flexíveis (TEJERO et al., 2016).

Com base nos resultados encontrados, fica evidente que as resinas com menores porcentagens de reticulante, neste estudo (6 e 10%), apresentaram influência na acessibilidade aos sítios catalíticos, visto que as capacidades de troca iônica, conforme observado na Tabela 11, foram menores que as obtidas com as resinas formuladas com 14% de reticulante.

Referente ao tempo de alimentação do reticulante ao reator (T_{DVB}), o nível 1 ($T_{DVB} = 0$ min, batelada) não apresentou significativa influência, visto que seu sinal-ruído se encontra abaixo do limite de significância (linha tracejada). Por outro lado, os níveis 2 e 3 ($T_{DVB} = 60$ e $T_{DVB} = 120$ min, sistema shot diluído)

apresentaram determinada influência no fator, o que é esperado, visto que, com um processo de copolimerização em sistema shot diluído, espera-se que a distribuição do reticulante na cadeia polimérica ocorra de forma mais homogênea.

Com os resultados apresentados, é possível verificar que há um aumento na eficiência catalítica quando se trabalha no sistema shot diluído, o que é esperado, visto que com uma divisão mais extensa (mesma porcentagem de reticulante, porém em um sistema de copolimerização shot diluído), a cadeia polimérica tende a apresentar uma distribuição melhor na estrutura da resina, evitando possíveis pontos de reticulação próximos, que possam ocasionar a inacessibilidade aos sítios catalíticos, conforme apresenta a literatura (AGUIAR et al., 2021).

Em suma, com base nos resultados apresentados, pôde-se verificar que tanto o teor de reticulante quanto o sistema de copolimerização, podem influenciar no desempenho catalítico das resinas.

4.4 Comparação entre resinas

A fim de averiguar o desempenho das resinas sintetizadas no presente trabalho, foram realizados testes catalíticos com a resina Amberlyst 36, cujos resultados foram comparados com os das resinas sintetizadas. A Tabela 13 apresenta as propriedades das resinas sintetizadas e da comercial.

Tabela 13 - Propriedades das resinas sintetizadas e comercial.

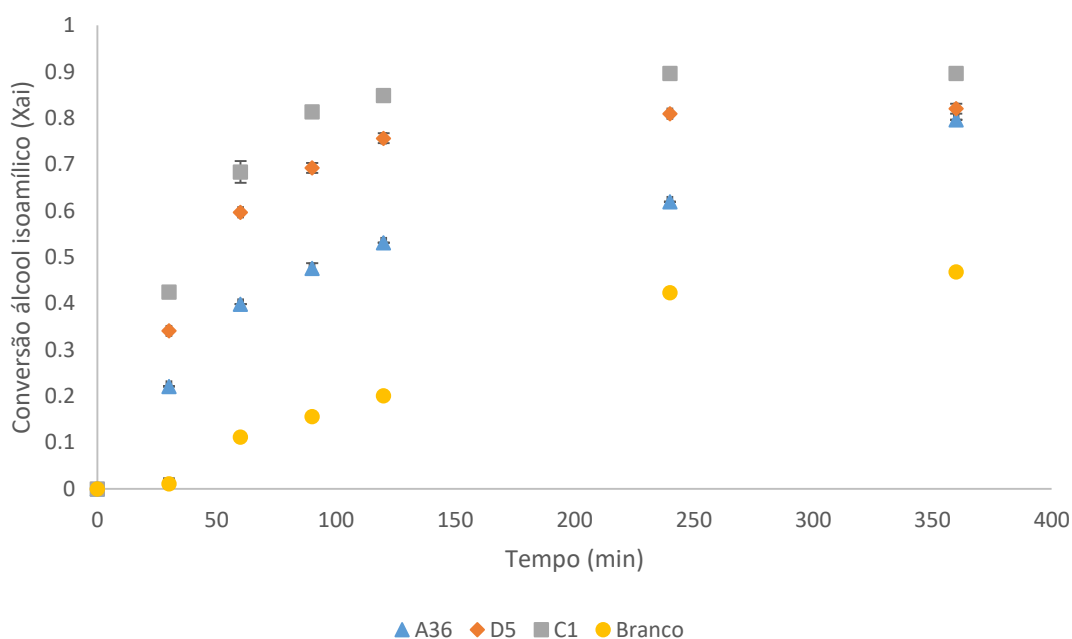
Resinas	Ret (%)	CTI (mmol/g)	<i>I</i>	Referência
TMPTA (shot diluído)	2	1,257	1,92	Este trabalho
DVB (shot diluído)	6	2,70	1,66	Este trabalho
Amberlyst 36	12	5,40	1,72	(AGUIAR et al., 2021)

Ret (%) é a porcentagem de reticulante. TMPTA (shot diluído) a resina escolhida foi a C1 e o DVB (shot diluído) a resina escolhida foi a D5.

A Tabela 13, apresenta as propriedades de algumas resinas sintetizadas no presente trabalho (resinas que apresentaram melhores eficiências catalíticas) e a comparação com uma resina comercial (Amberlyst 36). Analisando os dados, é possível verificar que a capacidade de troca iônica entre as resinas é discrepante. A resina comercial apresenta capacidade de troca iônica cerca de 2 vezes maior que a resina sintetizada D5 e cerca de 4,5 vezes maior que a resina C1. Entretanto, os índices de intumescimento das resinas foram bem próximos, não sendo afetado pela porcentagem e tipo de reticulante.

A fim de verificar o desempenho de cada resina e a eficiência catalítica, foram realizadas reações de acetilação do álcool isoamílico com cada uma das resinas, sob mesmas condições experimentais, e os resultados estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Comparação entre as conversões do álcool isoamílico com as resinas de Estireno-DVB (D5), Estireno-TMPTA (C1) e Amberlyst 36 (A36).



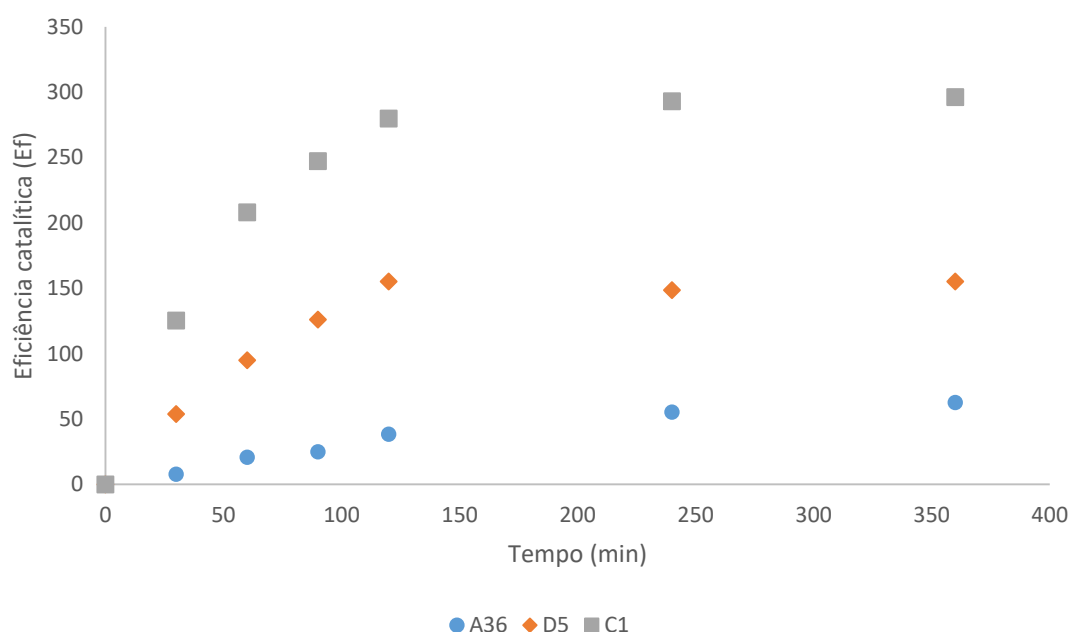
Branco é a reação sem catalisador. Acetilação do álcool isoamílico à 90 °C e 10 g/L de catalisador e razão molar 2:1 para o ácido. Fonte: próprio autor.

Analisando a Figura 12, observa-se um desempenho similar para as resinas DVB e TMPTA com conversões próximo de 90%. Por outro lado, a resina comercial (Amberlyst 36) apresentou conversão inferior, chegando a atingir valor próximo aos 80% de conversão. Por se tratar de uma reação autocatalítica, o

experimento branco, sem catalisador, foi realizado e o valor máximo de conversão atingido foi 50%. Tal comportamento das resinas pode estar relacionado com a acessibilidade aos sítios catalíticos, visto que a resina comercial apresenta maior quantidade de sítios ativos que as demais resinas, entretanto apresentou desempenho inferior.

Como todas as resinas (sintetizadas e comercial) apresentam o mesmo tipo de sítio catalítico, grupos sulfônicos (SO_3H), porém estruturas diferentes, pôde-se fazer uma comparação quanto a eficiência catalítica de cada resina. Para tal, aplicou-se o cálculo da eficiência catalítica para cada experimento e os resultados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Comparação entre a eficiência catalítica das resinas Estireno-DVB (D5), Estireno-TMPTA (C1) e Amberlyst 36 (A36).



Dados obtidos da acetilação do álcool isoamílico à 90 °C e 10 g/L de catalisador e razão molar 2:1 para o ácido. Fonte: próprio autor.

Com o cálculo da eficiência catalítica ao longo da reação (Figura 13), é possível verificar a discrepância no comportamento das resinas. A resina comercial (Amberlyst 36) apresentou a menor eficiência catalítica, em torno de 60. A resina sintetizada com DVB (D5), apresentou eficiência catalítica intermediária chegando próximo a 150. A resina sintetizada com TMPTA (C1) apresentou o melhor desempenho catalítico, próximo a 300.

Os valores encontrados nestes resultados são esperados, visto que o cálculo da eficiência catalítica relaciona a quantidade de sítios ativos (capacidade de troca iônica) com o número de mols convertidos por esses sítios, conforme descrito na seção de metodologia. A resina comercial apresenta 5,40 mmol/g de sítios catalíticos (Tabela 13), valor superior aos encontrados com as resinas sintetizadas, sendo eles 2,70 e 1,26 mmol/g para as resinas DVB e TMPTA respectivamente.

Como a conversão em mols de álcool isoamílico foi próxima para as resinas sintetizadas e levemente inferior para a resina comercial, quando aplicado o cálculo da eficiência catalítica, a quantidade em sítios ativos é maior para a resina comercial, diminuindo, desta forma, a eficiência catalítica, conforme a equação apresentada na seção de metodologia.

Uma possível hipótese para explicar este comportamento das resinas, seria a acessibilidade aos sítios ativos, visto que se trata do mesmo sítio catalítico em todas as resinas (grupos sulfônicos, SO_3H), porém em estruturas diferentes. Por possuírem o mesmo sítio catalítico, teoricamente espera-se que o desempenho também seja o mesmo, entretanto a localização desses sítios (acesso) pode influenciar no desempenho final, ou seja, há regiões nas resinas onde os sítios podem estar inacessíveis (AGUIAR et al., 2021).

5. Conclusões parciais

Foram sintetizadas resinas poliméricas à base de estireno reticuladas com diferentes reticulantes (trimetilolpropano triacrilato, TMPTA, e divinilbenzeno, DVB) buscando-se otimizar o desempenho das resinas, variando-se a porcentagem de reticulante e o regime de alimentação do mesmo na síntese (batelada, shot e shot diluído).

Com base nos resultados encontrados, verifica-se que a porcentagem de reticulante e seu regime de alimentação influenciam no desempenho das resinas. De acordo com os dados obtidos para resinas reticuladas com TMPTA, pôde-se observar claramente a influência do reticulante no desempenho das resinas. Em ambos os planejamentos (shot e shot diluído), as resinas com menores porcentagens de reticulante (2% em ambos planejamentos) e tempo máximo de alimentação ao reator (270 e 120 minutos para os sistemas shot e shot diluído, respectivamente), apresentaram melhores desempenhos catalíticos (maior eficiência catalítica) comparadas as demais resinas.

Para o planejamento experimental utilizando DVB como reticulante, o desempenho das resinas foi similar em relação ao estudo com o TMPTA. As resinas com menores porcentagens de reticulante (6%), sintetizadas em sistema shot diluído (alimentação de DVB em 60 e 120 minutos), apresentaram maiores valores de eficiência catalítica.

A fim de comparar o desempenho das resinas sintetizadas com resinas comerciais, realizaram-se reações sob mesmas condições experimentais com a resina Amberlyst 36 e os resultados demonstraram que as resinas sintetizadas apresentaram maiores eficiências catalíticas que a resina comercial.

Com base nos resultados encontrados, conclui-se que o sistema de copolimerização shot e shot diluído e baixas porcentagens de reticulante, influenciam positivamente no desempenho das resinas.

6. Cronograma do projeto

A Tabela 14 apresenta, de forma ilustrativa, o cronograma de execução das atividades referente ao presente trabalho.

Tabela 14 - Cronograma de atividades do presente projeto.

Atividades	Quadrimestre											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Atualização Bibliográfica												
Copolimerização das resinas utilizando estireno, tendo TMPTA como reticulante, dentre outros												
Reações de sulfonação												
Caracterização das resinas												
Realização de reações catalisadas												
Caracterização das resinas após a reação												
Comparação entre as resinas obtidas com as comerciais												
Desenvolvimento do modelo cinético, avaliação nas diferentes catálises												
Acetalização do glicerol catalisada por resinas (Portugal)*												
Serão realizadas novas copolimerizações, sulfonações e caracterizações, baseadas nos resultados encontrados na acetalização do glicerol (Portugal)*												
Revisão e desenvolvimento de modelo cinético, com base nas novas reações (Portugal)*												
Redação da dissertação, relatórios e artigos												
Defesa												

	Atividades desenvolvidas
	Atividades a desenvolver

*Os experimentos complementares serão realizados no Laboratory of Separation and Reaction Engineering – Laboratory of Catalysis and Materials da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional do Petróleo.** 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>. Acesso em: 18 jun. 2020.
- AGUADO-DEBLAS, Laura; ESTEVEZ, Rafael; RUSSO, Marco; PAROLA, Valeria La; BAUTISTA, Felipa M.; TESTA, Maria Luisa. Microwave-assisted glycerol etherification over sulfonic acid catalysts. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 7, p. 1–16, 2020. DOI: 10.3390/ma13071584.
- AGUIAR, L. G.; MOURA, J. O. V.; THEODORO, T. R.; NETO, T. G. S.; LOPES, V. M. P.; DIAS, J. R. Prediction of resin textural properties by vinyl/divinyl copolymerization modeling. **Polymer (United Kingdom)**, [S. l.], v. 129, 2017. a. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.09.042.
- AGUIAR, Leandro G. **Auxílio Regular Fapesp nº 2017/26985-4 - Relatório Parcial**. [s.l.: s.n.].
- AGUIAR, Leandro G.; GODOY, William M.; NÁPOLIS, Leonardo; FARIA, Rui P. V.; RODRIGUES, Alírio E. Modeling the effect of cross-link density on resins catalytic activities. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 60, n. 17, p. 6101–6110, 2021. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c00695.
- AGUIAR, Leandro G.; MOURA, Juliana O. V.; THEODORO, Thiago R.; NETO, Turibio G. S.; LOPES, Vinícius M. P.; DIAS, Joslaine R. Prediction of resin textural properties by vinyl/divinyl copolymerization modeling. **Polymer**, [S. l.], v. 129, p. 21–31, 2017. b. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.09.042. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.042>.
- AHMED, Enas M. Hydrogel : Preparation , characterization , and applications : A review. **Journal of Advanced Research**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
- AKBAY, E. O.; ALTIOKKA, Mehmet R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 396, n. 1–2, p. 14–19, 2011. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.01.013.
- AKYALÇIN, Sema. Kinetics of Esterification of Acetic Acid With 2-Ethylhexanol in the Presence of Amberlyst 36. **ANADOLU UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY A - Applied Sciences and Engineering**, [S. l.],

v. 18, n. 5, p. 1098–1106, 2017. DOI: 10.18038/aubtda.310676.

ALI, Sami H.; MERCHANT, Sabiha Q. Kinetic Study of Dowex 50 Wx8-Catalyzed Esterification and Hydrolysis of Benzyl Acetate. *[S. l.]*, p. 2519–2532, 2009.

ALI, Syed Wasim; MALIK, Muhammad Arif; YASIN, Tariq. Economical and environmentally friendly synthesis of strong cation-exchange resins from macroporous styrene–divinylbenzene copolymers. **Polymer Bulletin**, *[S. l.]*, v. 73, n. 2, p. 559–570, 2016. DOI: 10.1007/s00289-015-1502-5.

AMBROZ, Filip; MACDONALD, Thomas J.; MARTIS, Vladimir; PARKIN, Ivan P. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. **Small Methods**, *[S. l.]*, v. 2, n. 11, p. 1–17, 2018. DOI: 10.1002/smtd.201800173.

ARCANJO, Maria R. A.; DA SILVA, Ivanildo J.; CAVALCANTE, Célio L.; IGLESIAS, José; MORALES, Gabriel; PANIAGUA, Marta; MELERO, Juan A.; VIEIRA, Rodrigo S. Glycerol valorization: conversion to lactic acid by heterogeneous catalysis and separation by ion exchange chromatography. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, *[S. l.]*, v. 14, n. 2, p. 357–370, 2020. DOI: 10.1002/bbb.2055.

AYOUB, Muhammad; SUFIAN, Suriati; HAILEGIORGIS, Sintayehu Mekuria; ULLAH, Sami; UEMURA, Yoshimitsu. Conversion of glycerol to polyglycerol over waste duck-bones as a catalyst in solvent free etherification process. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, *[S. l.]*, v. 226, n. 1, 2017. DOI: 10.1088/1757-899X/226/1/012073.

BALARAJU, M.; NIKHITHA, P.; JAGADEESWARAIAH, K.; SRILATHA, K.; SAI PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, *[S. l.]*, v. 91, n. 2, p. 249–253, 2010. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.10.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.005>.

BANU, I.; BUMBAC, G.; BOMBOS, D.; VELEA, S.; GALAN, A.; BOZGA, G. Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275 . Product yields and process kinetics. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2019.10.060.

BETIHA, M. A.; HASSAN, Hassan M. A.; EL-SHARKAWY, E. A.; AL-SABAGH, A. M.; MENOIFY, M. F.; ABDELMONIEM, H. E. M. **A new approach to**

polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous-homogeneous catalyst. [s.l.] : Elsevier B.V., 2016. v. 182 DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.010.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.010>.

CARPEGIANI, Juliana A. **Study of mathematical modeling of glycerol acetylation with different catalysts.** 2020. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, [S. l.], 2020.

CARPEGIANI, Juliana A.; GODOY, William M.; GUIMARÃES, Daniela H. P.; AGUIAR, Leandro G. Glycerol acetylation catalyzed by an acidic styrene-co-dimethacrylate resin: experiments and kinetic modeling. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [S. l.], 2020. DOI: 10.1007/s11144-020-01788-7.

CHANDANE, Vishal Suresh; RATHOD, Ajit Pralhad; WASEWAR, Kailas Lachchhram; SONAWANE, Shriram Shaligram. Esterification of propionic acid with isopropyl alcohol over ion exchange resins: Optimization and kinetics. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 34, n. 1, p. 249–258, 2017. DOI: 10.1007/s11814-016-0249-5.

CHEIN, Flávia. **Introdução aos modelos de regressão linear: um passo inicial para compreensão da econometria como uma ferramenta de avaliação de políticas públicas.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: [https://repositorio.enap.gov.br/bitstream/1/4788/1/Livro_Regressão Linear.pdf](https://repositorio.enap.gov.br/bitstream/1/4788/1/Livro_Regressão%20Linear.pdf).

COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L. Da; GOMES, A. S. Suportes Poliméricos para Catalisadores Sulfônicos: Síntese e Caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 31–37, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282004000100011>.

COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Porous volume determination of styrene-divinylbenzene copolymers by water uptake measurements. **Polymer Bulletin**, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 119–126, 1987. DOI: 10.1007/BF00310794.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, Simone M.; SOARES, Bluma G. Characterization of sulfonated poly (styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 102, n. 4, p. 3616–3627, 2006. DOI: 10.1002/app.24046.

DA SILVA, Victor Ferreira Lopes. **Mathematical modelling of homogeneous and heterogeneous catalysis of the esterification between isoamyl alcohol**

and acetic acid. 2020. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, [S. l.], 2020.

DALLA COSTA, B. O.; DECOLATTI, H. P.; LEGNOVERDE, M. S.; QUERINI, C. A. Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 289, p. 222–230, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.09.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.015>.

DIXIT, A. B.; YADAV, G. D. Deactivation of ion-exchange resin catalysts. Part I: Alkylation of o-xylene with styrene. **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 31, n. 3, p. 237–250, 1996. DOI: 10.1016/1381-5148(96)00062-4.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 195, n. 1, p. 14–21, 2012. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.04.031.

FAN, Chun-Ni; XU, Cheng-Hua; LIU, Chuan-Qi; HUANG, Zun-Yu; LIU, Jian-Ying; YE, Zhi-Xiang. Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO₂–SiO₂ mixed oxides. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [S. l.], v. 107, n. 1, p. 189–202, 2012. DOI: 10.1007/s11144-012-0456-y. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11144-012-0456-y>.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed ed. [s.l: s.n.].

FRYHLE, T.Q.; SOLOMONS, G.; B, C. **Química Orgânica**. 9. ed. ed. Rio de Janeiro.

GALAN, Maria-isabel; BONET, Jordi; SIRE, Romain; RENEAUME, Jean-michel; PLEȘU, Alexandra E. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 100, n. 15, p. 3775–3778, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.01.066.

GELOSA, D.; RAMAIOLI, M.; VALENTE, G. Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins. [S. l.], p. 6536–6544, 2003.

GELOSA, D.; RAMAIOLI, M.; VALENTE, G.; MORBIDELLI, M. Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 42, n. 25, p. 6536–6544, 2003. DOI: 10.1021/ie030292n.

GODOY, William; CASTRO, Giulia; NÁPOLIS, Leonardo; CARPEGIANI, Juliana;

- GUIMARÃES, Daniela. Synthesis of Sulfonated Poly [Styrene-co- (Trimethylolpropane Triacrylate)] and Application in the Catalysis of Glycerol Acetylation. *[S. l.]*, v. 1900169, p. 1–7, 2020. DOI: 10.1002/masy.201900169.
- GODOY, William M.; AGUIAR, Leandro G.; GRAÇA, Nuno A. B. S. Synthesis of Vinyl – Trivinyl Acidic Resins for Application in Catalysis : Statistical Study and Site Accessibility Assessment. *[S. l.]*, p. 1–14, 2023.
- GOMES, Jadiete T. S.; SANTOS, Jackson H. S.; ABREU, Cesar A. M.; MEDEIROS, Eliane B. M.; COELHO, Lucas C. D.; FARIA, Rui P. V.; RODRIGUES, Alírio E.; LIMA FILHO, Nelson M. Development and validation of analytical method for mono, di and triacetin analysis by HPLC/UV–Vis/DAD detection with ¹³C NMR identification. **Results in Chemistry**, *[S. l.]*, v. 2, p. 100063, 2020. DOI: 10.1016/j.rechem.2020.100063. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100063>.
- GONÇALVES, Maraísa; RODRIGUES, Raphael; GALHARDO, Thalita S.; CARVALHO, Wagner A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 181, p. 46–54, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.083.
- GRUNE, Eduard; JOHANN, Tobias; APPOLD, Michael; WAHLEN, Christian; BLANKENBURG, Jan; LEIBIG, Daniel; MÜLLER, Axel H. E.; GALLEI, Markus; FREY, Holger. One-Step Block Copolymer Synthesis versus Sequential Monomer Addition: A Fundamental Study Reveals That One Methyl Group Makes a Difference. **Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 51, n. 9, p. 3527–3537, 2018. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00404.
- GÜEMEZ, M. Belen; REQUIES, Jesus; AGIRRE, Ion; ARIAS, Pedro L.; BARRIO, V. Laura; CAMBRA, Jose F. Acetalization reaction between glycerol and n-butiraldehyde using an acidic ion exchange resin. Kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 228, p. 300–307, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.107.
- HAMZEHLLOU, Shaghayegh; REYES, Yuri; LEIZA, Jose R. A new insight into the formation of polymer networks: A kinetic monte carlo simulation of the cross-linking polymerization of S/DVB. **Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 46, n. 22, p. 9064–9073, 2013. DOI: 10.1021/ma4016054.
- IZQUIERDO, J. F. et al. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*,

v. 16, n. 9, p. 6717–6724, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.08.005.

KAHRAMAN, Havva Tutar; PEHLIVAN, Erol. Evaluation of anion-exchange resins on the removal of Cr(VI) polluted water: batch ion-exchange modeling. **Arabian Journal of Geosciences**, [S. l.], v. 12, n. 16, 2019. DOI: 10.1007/s12517-019-4677-5.

KARAM, H. J.; TIEN, L.; DOUR, The; COMPANY, Chemical. Analysis of Swelling of Crosslinked Rubber Gel with Occlusions. [S. l.], v. 30, n. 1985, p. 1969–1988, 1988.

KIATKITTIPONG, Worapon; INTARACHAROEN, Parinya; LAOSIRIPOJANA, Navadol; CHAISUK, Choowong; PRASERTHDAM, Piyasan; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. **Computers and Chemical Engineering**, [S. l.], v. 35, n. 10, p. 2034–2043, 2011. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2011.01.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.016>.

KOTTA, Sabna; ALDAWSARI, Hibah Mubarak; BADR-ELDIN, Shaimaa M.; NAIR, Anroop B.; YT, Kamal. Progress in Polymeric Micelles for Drug Delivery Applications. **Pharmaceutics**, [S. l.], v. 14, n. 8, p. 1–32, 2022. DOI: 10.3390/pharmaceutics14081636.

KOWALSKA-KUŚ, J.; HELD, A.; NOWIŃSKA, K. A continuous-flow process for the acetalization of crude glycerol with acetone on zeolite catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 401, n. June, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126143.

LEE, Ming Jer; WU, Hsien Tsung; LIN, Ho Mu. Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over dowex. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 39, n. 11, p. 4094–4099, 2000. DOI: 10.1021/ie0000764.

LEMOS, O. T. C. Estudo da eterificação catalítica de glicerol em reator contínuo. [S. l.], 2018.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed ed. New York.

LIAO, Xiaoyuan; ZHU, Yulei; WANG, Sheng Guang; LI, Yongwang. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 90, n. 7–8, p. 988–993, 2009. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.03.015. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.015>.

LIU, Jingjun; ZHANG, Zhiguang; ZHANG, Peng; YANG, Bolun. On the kinetics of multiphase etherification of glycerol with isobutene. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 375, n. June, p. 122037, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122037. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122037>.

LU, Zichen; KONG, Xiangming; ZHANG, Qing; CAI, Yi; ZHANG, Yanrong; WANG, Ziming. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Influences of styrene-acrylate latexes on cement hydration in oil well cement system at different temperatures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 507, p. 46–57, 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.07.082. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.082>.

MANE, Sachin; PONRATHNAM, Surendra; CHAVAN, Nayaku. Effect of Chemical Crosslinking on Properties of Polymer Microbeads: A Review. **Canadian Chemical Transactions**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 473–485, 2016. DOI: 10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0245.

MARQUES, Viviane; AGUIAR, De; LUZIA, Andrea; SOUZA, F. De; GALDINO, Fernanda S.; MARTHA, Michelle; SILVA, C.; GOMES, Viviane; LACHTER, Elizabeth R. Sulfonated poly (divinylbenzene) and poly (styrene-divinylbenzene) as catalysts for esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 114, p. 725–732, 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2017.07.084.

MEKALA, Mallaiah; THAMIDA, Sunil Kumar; GOLI, Venkat Reddy. Pore diffusion model to predict the kinetics of heterogeneous catalytic esterification of acetic acid and methanol. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 104, p. 565–573, 2013. DOI: 10.1016/j.ces.2013.09.039.

MOREIRA, Miguel N.; CORRÊA, Isabella; RIBEIRO, Ana M.; RODRIGUES, Alírio E.; FARIA, Rui P. V. Solketal Production in a Fixed Bed Adsorptive Reactor through the Ketalization of Glycerol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 59, n. 7, p. 2805–2816, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b06547.

MOREIRA, Miguel N.; FARIA, Rui P. V.; RIBEIRO, Ana M.; RODRIGUES, Alírio E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. **Industrial and**

Engineering Chemistry Research, [S. l.], v. 58, n. 38, p. 17746–17759, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03725.

MORENO-MARRODAN, Carmen; LIGUORI, Francesca; BARBARO, Pierluigi; CAPORALI, Stefano; MERLO, Luca; OLDANI, Claudio. Metal Nanoparticles Supported on Perfluorinated Superacid Polymers: A Family of Bifunctional Catalysts for the Selective, One-Pot Conversion of Vegetable Substrates in Water. **ChemCatChem**, [S. l.], v. 9, n. 22, p. 4256–4267, 2017. DOI: 10.1002/cctc.201700945.

NEBEL, Bernd; MITTELBAACH, Martin; URAY, Georg. Determination of the Composition of Acetylglycerol Mixtures by ^1H NMR Followed by GC Investigation. [S. l.], v. 80, n. 22, p. 8712–8716, 2008.

NORJANNAH, B.; ONG, Hwai Chyuan; MASJUKI, H. H.; JUAN, J. C.; CHONG, W. T. Enzymatic transesterification for biodiesel production: A comprehensive review. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 65, p. 60034–60055, 2016. DOI: 10.1039/c6ra08062f.

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. **Kinetics and Catalysis**, [S. l.], v. 60, n. 5, p. 650–653, 2019. DOI: 10.1134/S0023158419050057.

PHADKE SHRIDHAR, Madhav. **Quality Engineering Using Robust Design**. 1st ed. ed. New York.

PINTO, Bianca Peres; MOTA, Jose A. Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química Catalytic Transformations of Glycerol for Innovation in the Chemical industry Resumo Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química. [S. l.], v. 9, n. 1, p. 135–149, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170011.

RAYMUNDI, Vanessa C.; AGUIAR, Leandro G.; SOUZA, Esmar F.; SATO, Ana C.; GIUDICI, Reinaldo. Controlled release of insulin through hydrogels of (acrylic acid)/trimethylolpropane triacrylate. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, [S. l.], v. 52, n. 10, p. 2193–2201, 2016. DOI: 10.1007/s00231-015-1732-y.

REZAYAT, Marzieh; GHAZIASKAR, Hassan S. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15 R. [S. l.], p. 710–715, 2009. DOI: 10.1039/b815674c.

SHI, Hongchang. Sulfonation mechanism of benzene with SO₃ in sulfuric acid or oleum or aprotic solvent : Obeying the transition state theory via a trimolecular electrophilic substitution clarified by density functional theory calculation.

Computational and Theoretical Chemistry, [S. l.], v. 1112, p. 111–122, 2017.

DOI: 10.1016/j.comptc.2017.04.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2017.04.012>.

SILVA, V. F. L.; PENARIOL, J. L.; DIAS, J. R.; THEODORO, T. R.; CARPEGIANI, J. A.; AGUIAR, L. G. Sulfonated Styrene – Dimethacrylate Resins with Improved Catalytic Activity. **Kinetics and Catalysis**, [S. l.], v. 60, n. 5, p. 654–660, 2019.

a. DOI: 10.1134/S0023158419050112.

SILVA, V. F. L.; PENARIOL, J. L.; DIAS, J. R.; THEODORO, T. R.; CARPEGIANI, J. A.; AGUIAR, L. G. Sulfonated Styrene–Dimethacrylate Resins with Improved Catalytic Activity. **Kinetics and Catalysis**, [S. l.], v. 60, n. 5, p. 654–660, 2019.

b. DOI: 10.1134/S0023158419050112.

SINGH, Baljit; SINGH, Baldev. Modification of sterculia gum polysaccharide via network formation by radiation induced crosslinking polymerization for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 116, p. 91–99, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.05.032. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.032>.

SIVAIAH, M. V.; ROBLES-MANUEL, S.; VALANGE, S.; BARRAULT, J. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 198, n. 1, p. 305–313, 2012. DOI:

10.1016/j.cattod.2012.04.073. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.073>.

SOTO, R.; FITÉ, C.; RAMÍREZ, E.; IBORRA, M.; TEJERO, J. Catalytic activity dependence on morphological properties of acidic ion-exchange resins for the simultaneous ETBE and TAAE liquid-phase synthesis. **Reaction Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 195–205, 2018. DOI: 10.1039/C7RE00177K.

STOLARCZYK, Elżbieta U.; GROMAN, Aleksandra; UNIEWSKI, Wojciech. Development and validation of the GC method for the quantitative determination of semi-volatile solvents in the pharmaceutical substance Bosentan. **Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research**, [S. l.], v. 71, n. 6, p. 1107–1113, 2014.

STOUGIE, Lydia; GIUSTOZZI, Natalia; VAN DER KOOI, Hedzer; STOPPATO,

Anna. Environmental, economic and exergetic sustainability assessment of power generation from fossil and renewable energy sources. **International Journal of Energy Research**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 2916–2926, 2018. DOI: 10.1002/er.4037.

SUDARSANAM, Putla; MALLESHAM, Baithy; PRASAD, Avvari N.; REDDY, Padigapati S.; REDDY, Benjaram M. Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 106, p. 539–545, 2013. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.025>.

TEJERO, M. A.; RAMÍREZ, E.; FITÉ, C.; TEJERO, J.; CUNILL, F. Esterification of levulinic acid with butanol over ion exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 517, p. 56–66, 2016. a. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.02.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.032>.

TEJERO, M. A.; RAMÍREZ, E.; FITÉ, C.; TEJERO, J.; CUNILL, F. Applied Catalysis A: General Esterification of levulinic acid with butanol over ion exchange resins. “**Applied Catalysis A, General**”, [S. l.], v. 517, p. 56–66, 2016. b. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.02.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.032>.

TESSER, R.; CASALE, L.; VERDE, D.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 157, n. 2–3, p. 539–550, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.12.050.

THEODORO, Thiago R.; DIAS, Joslaine R.; PENARIOL, Júlia L.; MOURA, Juliana O. V.; AGUIAR, Leandro G. Sulfonated poly (styrene-co-ethylene glycol dimethacrylate) with attractive ion exchange capacity. **Polymers for Advanced Technologies**, [S. l.], v. 29, n. 11, p. 2759–2765, 2018. DOI: 10.1002/pat.4398.

TODA, Takuji; SEKI, Yuichiro; KUBO, Masaki; SHIBASAKI-KITAKAWA, Naomi; YONEMOTO, Toshikuni. Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin. [S. l.], p. 1816–1823, 2009.

WAKIL, M. A.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; ATABANI, A. E.; RIZWANUL FATTAH, I. M. Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend.

Energy Conversion and Management, [S. l.], v. 94, p. 51–67, 2015. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.01.043. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.043>.

XIA, Danyu; WANG, Pi; JI, Xiaofan; KHASHAB, Niveen M.; SESSLER, Jonathan L.; HUANG, Feihe. Functional Supramolecular Polymeric Networks: The Marriage of Covalent Polymers and Macrocyclic-Based Host-Guest Interactions.

Chemical Reviews, [S. l.], v. 120, n. 13, p. 6070–6123, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00839.

ZHANG, Yan; LYU, Yuan; WANG, Yuqing; LI, Cunyao; JIANG, Miao; DING, Yunjie. Highly active and stable porous polymer heterogeneous catalysts for decomposition of formic acid to produce H₂. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 40, n. 2, p. 147–151, 2019. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63275-4.

Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63275-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63275-4).