

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

WILLIAM MENDES GODOY

**Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos à base de estireno, e
aplicação na acetilação do glicerol**

Lorena
2021

WILLIAM MENDES GODOY

Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos à base de estireno, e aplicação na acetilação do glicerol

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar.

Versão Corrigida

Lorena
2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Godoy, William Mendes

Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos à base de estireno, e aplicação na acetilação do glicerol. / William Mendes Godoy; orientador Leandro Gonçalves de Aguiar - Versão Corrigida. - Lorena, 2021.

83 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2021

1. Resina. 2. Estireno. 3. Suportes poliméricos porosos. 4. Acetilação. 5. Glicerol. I. Título. II. Aguiar, Leandro Gonçalves de, orient.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, a Deus pelo dom da vida e ter me proporcionado, até o presente momento, força, graça e perseverança em seus propósitos na minha vida.

Gostaria de agradecer também a toda minha família pelo apoio e ajuda em todos os momentos de dificuldades e desafiantes.

Ao professor Leandro, meu orientador, amigo e ajudador em todo o desenvolvimento deste trabalho, com paciência e muita disponibilidade em ajudar.

Gostaria de agradecer a todos os amigos e professores que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho e a Capes pelo auxílio financeiro.

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”

(Galileu Galilei).

RESUMO

GODOY, W. M. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Poliméricos à Base de Estireno, e Aplicação na Acetilação do Glicerol**. 2020. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

O presente trabalho objetivou estudar a síntese de resinas poliméricas e sua aplicação como catalisador na acetilação do glicerol. Foram avaliados diferentes reticulantes para a formulação das resinas, como por exemplo, dimetacrilato de etilenoglicol – EGDMA, trimetilolpropano triacrilato – TMPTA, 1,8 – Octadieno e dimetacrilato de polietileno glicol, tendo em vista um aumento significativo na atividade catalítica atribuído ao comprimento da cadeia dos reticulantes na resina, em comparação com a resina Amberlyst 36, que por sua vez, é formulada a partir de estireno e divinilbenzeno (S-DVB). Para a produção dos catalisadores, foi utilizado o processo de copolimerização em suspensão seguido de sulfonação. Posteriormente foram analisadas as características da resina, como capacidade de troca iônica, volume fixo de poros, índice de intumescimento, densidade aparente e análise de infravermelho por transformada de fourier. Foram sintetizadas resinas com capacidade de troca iônica variando entre 3,45 e 1,7 mmol.g⁻¹ inferior quando comparada à resina comercial Amberlyst 36 que apresenta 5,45 mmol.g⁻¹. Por outro lado, o intumescimento das resinas sintetizadas apresentaram índices de intumescimento superiores ao da resina comercial Amberlyst 36 (1,7) variando entre 2,47 à 7. A fim de averiguar a hipótese adotada, o cálculo do *Turnover number* (TON) foi realizado e a resina sintetizada PS-EGDMA apresentou melhor atividade catalítica, atingindo TON = 17,37 h⁻¹ e a resina comercial apresentou TON = 8,63 h⁻¹ (valores obtidos considerando o consumo de glicerol na reação). Sendo assim, as resinas sintetizadas no presente trabalho atingiram resultados promissores, que permitem, futuramente, maior exploração de suas propriedades e aplicação.

Palavras-chave: resina. estireno. suportes poliméricos porosos. acetilação. glicerol.

ABSTRACT

GODOY, W. M. **Synthesis and Characterization of Polymeric Catalysts from Styrene Base, and Application in the Glycerol Acetylation.** 2020. 83 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

This work aimed to study the synthesis of polymeric resins and their application as a catalyst in glycerol acetylation. Different crosslinkers for resin formulation were evaluated, such as ethylene glycol dimethacrylate - EGDMA, trimethylolpropane triacrylate - TMPTA, 1,8 – Octadiene and Polyethylene Glycol Dimethacrylate - PEGDMA, in order to obtain a significant increase in catalytic activity assigned to the length of the chain of the crosslinkers in the resin in comparison to Amberlyst 36, which in turn is formulated from styrene and divinylbenzene (S-DVB). For the catalysts's production, the suspension copolymerization process was used followed by sulfonation, and the resins characteristics such as ion exchange capacity, fixed pore volume, swelling index, bulk density, and fourier-transform infrared analysis, were analyzed. Resins with an average ion exchange capacity varying between 3.45 and 1.7 mmol.g⁻¹ were synthesized, lower when compared to the commercial Amberlyst 36 resin with 5.45 mmol.g⁻¹. On the other hand, the swelling of synthesized resins, showed swelling rates higher than that of commercial resin Amberlyst 36 (1.7), varying between 2.47 to 7. In order to ascertain the adopted hypothesis, the Turnover number (TON) calculation was performed and the synthesized resin PS-EGDMA presented better catalytic activity reaching up TON = 17.37 h⁻¹ and the commercial resin presented TON = 8.63 h⁻¹ (values obtained considering the glycerol consumption in the reaction). Therefore, the synthesized resins in the present work achieved promising results, that allow, in the future, greater exploration of its properties and application.

Keywords: resin. styrene. porous polymeric supports. acetylation. glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo catalítico.....	19
Figura 2 - Estrutura química da resina PS-EGDMA Poli[estireno-co-(dimetacrilato de etilenoglicol)]	27
Figura 3 - Mecanismo de sulfonação do benzeno.....	28
Figura 4 - Níveis de conversão das partículas	29
Figura 5 - Sulfonação das resinas.....	32
Figura 6 - Concentração de ácido acético, experimento Amb-80, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-80 – experimento à 80 °C com a resina Amberlyst 36.....	41
Figura 7 - Acetilação do glicerol a 80°C, sob 350 rpm, 1% de catalisador (Amb-80 e PS-80), razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-80 – experimento à 80 °C com a resina Amberlyst 36; PS-80 – experimento à 80 °C com a resina PS-EGDMA; S.Cat. – sem catalisador.....	42
Figura 8- Acetilação do glicerol a 90°C, sob 350 rpm, 1% de catalisador (Amb-90 e PS-90), razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-90 – experimento à 90 °C com a resina Amberlyst 36; PS-90 – experimento à 90 °C com a resina PS-EGDMA; S.Cat. – sem catalisador.....	43
Figura 9 - Acessibilidade aos sítios ativos	45
Figura 10 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento Amb-80, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-80 - experimento à 80 °C com a resina Amberlyst 36; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água.....	46
Figura 11 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento PS-80, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. PS-80 - experimento à 80 °C com a resina PS-EGDMA; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água	47
Figura 12 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento Amb-90, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-90 - experimento à 90 °C com a resina Amberlyst	

36; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água	47
Figura 13 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento PS-90, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. PS-90 - experimento à 90 °C com a resina PS-EGDMA; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água.....	48
Figura 14 - Concentração de ácido acético sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso	49
Figura 15 - Concentração de glicerol sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso	50
Figura 16 - Concentração de monoacetina sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso	51
Figura 17 - Concentração de diacetina sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso	52
Figura 18 - Concentração de triacetina sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso	53
Figura 19 – Análise FTIR. a) Comparação entre os espectros obtidos com as resinas PS-TMPTA e Amberlyst 36, ambas virgens; (b) Ampliação da região onde se encontram os grupos sulfônicos nas resinas	57
Figura 20 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador	65
Figura 21 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador	66
Figura 22 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 0,5% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador	67

Figura 23 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 0,5% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador.....	67
Figura 24 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador e Branco replicata - replicata do experimento branco. R1	68
Figura 25 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador e Branco replicata - replicata do experimento branco. R1 - primeiro reuso	69
Figura 26 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 0,5 % de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. R1 - primeiro reuso ..	70
Figura 27 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 0,5 % de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. R1 - primeiro reuso ..	71
Figura 28 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente.....	72
Figura 29 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de algumas resinas poliméricas comerciais	26
Tabela 2 - Composição de reticulante nas resinas, sintetizada e comercial.....	31
Tabela 3 - Condições experimentais	40
Tabela 4 - Capacidades de troca iônica.....	41
Tabela 5 - Turnover number das resinas	44
Tabela 6 - Conversões obtidas do glicerol.....	54
Tabela 7 - Volume fixo de poros encontrado	56
Tabela 8 - Níveis das condições experimentais na formulação das resinas. PEG – Polietileno glicol, TMPTA – Trimetilolpropano triacrilato	58
Tabela 9 - Planejamento taguchi L-27. Ret. – Reticulante (1 = 1,8 – Ocatedieno; 2 = Polietileno glicol e 3 = Trimetilolpropano triacrilato), t. Sulf. - Tempo de sulfonação (1 = 30 min; 2 = 60 min e 3 = 90 min), T. Sulf. Temperatura de sulfonação (1 = 30 °C, 2 = 45 °C e 3 = 60 °C), RET % - Porcentagem de reticulante (1 = 2%, 2 = 6% e 3 = 10%)	59
Tabela 10 - Resultado das propriedades das resinas obtidas do planejamento taguchi L-27. V. de massa - variação de massa; I. Intumescimento – Índice de Intumescimento; C.T.I. Capacidade de troca iônica	60
Tabela 11 - Condições experimentais do PCCR. T. Sulf. - Temperatura de sulfonação, t. Sulf. Tempo de sulfonação	62
Tabela 12 - Resultado da capacidade de troca iônica das resinas provenientes do PCCR. (-) Resina se desintegrou durante a sulfonação	63
Tabela 13 - Condições experimentais do planejamento fatorial. Temperatura: -1 (80°C), 1 (90°C); Porcentagem de catalisador: -1 (0,5%), 1 (1%)	64
Tabela 14 - Comparação entre as propriedades das resinas sintetizadas e comercial. O tempo utilizado para o cálculo do turnover number foi de 6 horas (tempo final da reação)	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
S	Estireno
DVB	Divinilbenzeno
S-DVB	Estireno-divinilbenzeno
PS-DVB	Poli(estireno-divinilbenzeno)
EGDMA	Dimetacrilato de etilenoglicol
PEGDMA	Dimetacrilato de polietilenoglicol
PS-EGDMA	Poli[estireno-co-(dimetacrilato de etilenoglicol)]
PS-TMPTA	Poli[estireno-co-(triacrilato de trimetilolpropano)]
TMPTA	Trimetilolpropano Triacrilato
BPO	Peróxido de Benzoíla
HCL	Ácido Clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
TON	Turnover Number
THF	Tetrahidrofurano
R1	Primeiro Reuso
R2	Segundo Reuso
R3	Terceiro Reuso
AA	Ácido Acético
G	Glicerol
M	Monoacetina
D	Diacetina
T	Triacetina
W	Água
SO ₃ H	Grupo Sulfônico
SO ₃	Trióxido de Enxofre
Q	Capacidade de Troca Iônica
M_{HCL}	Concentração Molar de HCL
V_{NaOH}	Volume de NaOH utilizado

V_t	Volume Titulado
m_s	Massa de Resina Seca
I	Índice de Intumescimento
m_{int}	Massa de Resina Intumescida
X_A	Conversão
Amb-80	Experimento com Resina Amberlyst a 80 °C
PS-80	Experimento com Resina PS-EGDMA a 80 °C
v	Volume fixo de poros
m_m	Massa da resina + papel sob tratamento com metanol
m_w	Massa da resina + papel sob tratamento com água
N	Turnover Number
N_C	Número de mols consumidos
Cat	Quantidade de sítios ativos
t	Tempo
$a(t)$	Atividade Catalítica
$-r'A(t)$	Velocidade de reação do catalisador num instante t
$-r'A(t = 0)$	Velocidade de reação do catalisador no instante t=0

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivos	18
1.1.1	Objetivos Gerais	18
1.1.2	Objetivos específicos.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Catálise	19
2.1.1	Catalisadores.....	19
2.1.2	Classificação de catalisadores	20
2.2	Esterificação do glicerol	21
2.3	Polímeros.....	23
2.4	Resinas de troca iônica.....	23
2.5	Catalisadores suportados por estireno-co-divinilbenzeno.....	25
2.6	Processo de sulfonação.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Reagentes.....	30
3.2	Procedimento da copolimerização em suspensão.....	30
3.3	Sulfonação das resinas.....	31
3.4	Lavagem das resinas.....	32
3.5	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	33
3.6	Capacidade de troca iônica.....	33
3.7	Volume fixo de poros	34
3.8	Variação de Massa	34
3.9	Avaliação do desempenho catalítico.....	35
3.10	Índice de intumescimento	36
3.11	Cálculo do turnover number.....	36
3.12	Equacionamento do decaimento catalítico.....	37

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1	Planejamento dos experimentos.....	39
4.2	Capacidade de troca iônica	41
4.3	Análise do decaimento catalítico das resinas	45
4.4	Índice de intumescimento	55
4.5	Volume Fixo de Poros	55
4.6	Análise FTIR.....	56
4.7	Método Taguchi.....	57
4.8	Superfície de resposta.....	61
4.9	Planejamento fatorial	63
4.10	Catálises das resinas formuladas através do PCCR	65
5	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

A indústria química vem acompanhando a evolução tecnológica e se adequando às necessidades requeridas pela sociedade. Levando em conta a sustentabilidade e a produtividade, pesquisas têm sido desenvolvidas constantemente.

A alta demanda de energia, assim como produtos de origem fóssil, têm causado extensas poluições e impactos ambientais devido à 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 através de uma reação química (transesterificação) entre um óleo vegetal e um álcool (AGUIAR *et al.*, 2017). Em contrapartida, na produção do biodiesel há um subproduto, o glicerol, que deve ser separado do produto final juntamente com o álcool residual presente.

O biodiesel ainda não é utilizado diretamente como combustível, o mesmo é adicionado em determinadas proporções, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), ao diesel. No ano de 2018, o Brasil foi considerado o segundo maior produtor de biodiesel no mundo, atingindo uma produção de 5,5 bilhões de litros, sendo que 10% deste montante é glicerol, ou seja, aproximadamente 693.000 toneladas de glicerol (IANDA; PADULA, 2020). Devido à produção de biodiesel ter se mostrado vantajosa, a cada ano, as proporções adicionadas ao diesel vêm aumentando, assim, conseqüentemente, aumentando a produção de glicerol como subproduto. O glicerol, por sua vez, passou a ser não só reaproveitado e purificado, como também transformado em produtos comerciais (MONTEIRO *et al.*, 2018).

Dentro deste cenário, o glicerol tem sido fortemente empregado em reações como: oxidação, desidratação, polimerização, esterificação, eterificação, dentre outras reações, tendo em vista a valorização de seus produtos formados (ácido acrílico, acroleína, oligômeros de glicerol, polímeros, etc.) (ARCANJO *et al.*, 2020). Reações como, por exemplo, a acetilação do glicerol, produzem insumos (monoacetina, diacetina e triacetina) de grande aplicação industrial como: aditivos de combustíveis líquidos, agente antimicrobiano e emulsificante em indústrias farmacêuticas e filtros de cigarro, fabricação de explosivos, etc. (BANU *et al.*, 2019).

Um dos catalisadores poliméricos mais utilizados é o produzido a partir de estireno reticulado com divinilbenzeno (PS-DVB). São partículas que apresentam boa resistência mecânica, resistência à degradação por oxidação, altas temperaturas e hidrólise (REZENDE *et al.*, 2005).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar resinas à base de estireno e estudar suas propriedades, experimentalmente, para utilização como catalisadores na acetilação do glicerol. Foram propostos estudos relacionados às características das resinas bem como suas variáveis de síntese. Diferentes tipos de reticulantes foram utilizados, estudados e avaliados quanto ao desempenho do catalisador e à temperatura da reação catalisada. Experimentos em laboratório permitiram explorar propriedades do copolímero formado, bem como seus possíveis efeitos sobre processos catalíticos. Para que se atingissem resultados confiáveis quanto à aplicação, catálises foram realizadas com as resinas sintetizadas neste estudo.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos estão listados a seguir.

- Sintetizar resinas à base de estireno reticuladas com EGDMA – dimetacrilato de etileno glicol, PEGDMA – dimetacrilato de polietileno glicol, 1,8 – Octadieno e TMPTA – triacrilato de trimetilolpropano;
- Realizar reações de sulfonação para imobilização do catalisador nos respectivos suportes poliméricos;
- Verificar as propriedades conferidas aos catalisadores como: quantidade de sítios catalíticos, capacidade de intumescimento, volume retido nos poros, dentre outras análises;
- Testar os catalisadores em reação de acetilação do glicerol e comparar os resultados com um catalisador comercial (Amberlyst 36).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catálise

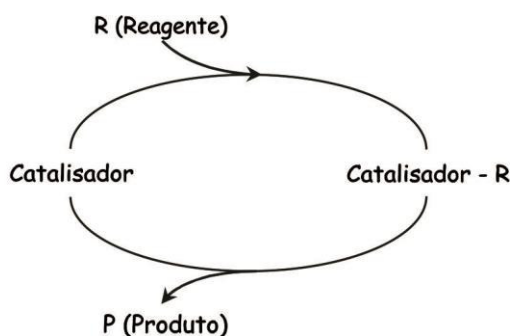
O conceito de catálise foi instituído primeiramente por Berzelius, em torno de 1835 na qual o mesmo percebeu que em determinadas reações havia uma força denominada por ele como “poder catalítico” (ROBERTS, 2000). Berzelius constatou que em determinadas reações, algumas substâncias despertava a afinidade catalítica entre os reagentes a uma temperatura específica, ou seja, somente pela presença da substância e não por sua própria afinidade.

Dentre os trabalhos realizados por Berzelius (1835), pode-se destacar a conversão do amido em açúcar realizado na presença de ácido (FOGLER, 2009). Tempos depois, o conceito proposto pelo autor foi então descartado e o termo “catálise” passou a ser utilizado para todos os processos cuja taxa de reação era influenciada por uma substância que não participava da reação.

2.1.1 Catalisadores

Catalisadores são substâncias capazes de interferir na velocidade em que uma reação química acontece por proporcionar rotas, caminho molecular, diferentes sem serem consumidas. O catalisador pode tanto acelerar um processo químico, como retardar (FOGLER, 2009). A Figura 1 apresenta o ciclo do catalisador durante a reação.

Figura 1 - Ciclo catalítico



Fonte: Oliveira (2011).

Há dois tipos de processos catalíticos: Catálise Homogênea e Catálise Heterogênea. Na catálise homogênea, o catalisador encontra-se em solução com, no mínimo, um dos reagentes envolvidos, processo que acontece em fase líquida. Por outro lado, na catálise heterogênea, ou seja, que possui mais de uma fase, o catalisador geralmente encontra-se na fase sólida, podendo assim ser reaproveitado quando retirado ao final da reação, sendo mais atraente devido sua facilidade de remoção.

A catálise heterogênea (catálise de interesse) pode ser caracterizada por uma sequência de etapas individuais (FOGLER, 2009), sendo elas:

- Difusão dos reagentes da fase fluida do interior do catalisador à superfície externa;
- Difusão dos reagentes da superfície (entrada dos poros) para o interior do catalisador;
- Adsorção do reagente no sítio ativo;
- Reação superficial;
- Dessorção do produto na superfície interna do catalisador;
- Transferência de massa dos produtos do interior dos poros à superfície externa;
- Difusão dos produtos da superfície externa da partícula para o interior da fase líquida.

A etapa mais lenta do mecanismo determina a velocidade de reação global do processo.

2.1.2 Classificação de catalisadores

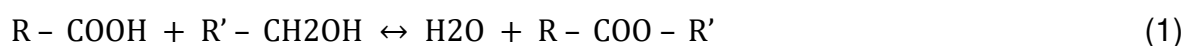
Existem vários tipos de catalisadores, mas podemos destacar dois tipos, sendo eles homogêneo e heterogêneo. Catalisador homogêneo geralmente encontra-se no estado líquido, solúvel na solução em que se encontra, enquanto catalisador heterogêneo, na maioria dos casos, encontra-se sólido formando mais de uma fase com o meio reacional.

Segundo Colombo (2009), na reação de transesterificação, a catálise homogênea não apresenta aspectos atraentes nem tampouco sustentáveis, pois além de encarecer o processo com o procedimento secundário de neutralização do meio, a extração líquido-líquido produz quantidade de resíduos considerável. Dentre as reações envolvendo o glicerol, como a acetilação, podem-se citar os ácidos mais utilizados como catalisadores (homogêneos), sendo eles: ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e o ácido fosfórico (H₃PO₄) que, além de serem difíceis de separar dos produtos formados, são ácidos corrosivos e tóxicos (REINOSO; BOLDRINI, 2020).

Dentre os catalisadores heterogêneos, pode-se citar as resinas de troca iônica e as zeólitas, que por sua vez abrangem propriedades benéficas em catálise ácida além ajudar a tornar o processo sustentável (ex. produção de biodiesel) (ALISMAEEL *et al.*, 2018). Dentre as características favoráveis que esses materiais apresentam, podem-se destacar a capacidade de adsorção, podendo variar desde altamente hidrofóbica à altamente hidrofílica; estrutura que permite a formação de sítios catalíticos; alta área superficial, capacidade de intumescimento natural, dentre outras (CHANDANE *et al.*, 2017; SERRANO *et al.*, 2018).

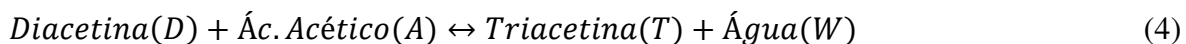
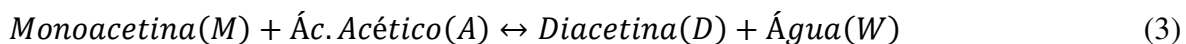
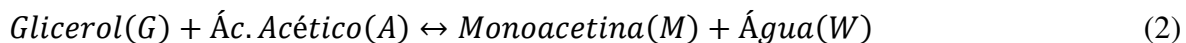
2.2 Esterificação do glicerol

No ano de 1895, Fisher e Speier, através de experimentos laboratoriais constataram a possibilidade da produção de ésteres pelo aquecimento de um ácido carboxílico e um álcool utilizando um ácido como catalisador, tal descoberta ficou conhecida como “Esterificação de Fisher” (MORAES CALVALCANTE *et al.*, 2015). A Equação 1 apresenta, de forma genérica, a reação de esterificação.



A esterificação do glicerol com ácido acético, mais concretamente acetilação, tem se apresentado como uma boa alternativa para valorização química do glicerol, transformando-o em outros produtos de maior valor agregado (ROCHA, 2009). Os produtos obtidos da acetilação do glicerol são: monoacetina, diacetina e triacetina (FERREIRA *et al.*, 2009). Durante a esterificação, os produtos reagem

simultaneamente com o ácido acético, conforme as Equações 2, 3 e 4 (PINTO; MOTA, 2017).



A monoacetina ou monoacetato de glicerol ($C_5H_{10}O_4$), líquido oleoso solúvel em água, pode ser utilizada como agente plastificante e amolecedor, aditivo alimentar e solvente para tintas (TODA *et al.*, 2009; BETIHA *et al.*, 2016).

A diacetina ou diacetato de glicerol ($C_7H_{12}O_5$), pouco solúvel em água, também apresenta aplicações como agente amolecedor, plastificante e solvente (REZAYAT; GHAZIASKAR, 2009). Contudo ambos (monoacetina e diacetina) possuem aplicação também em criogenia e na síntese de polímeros biodegradáveis (LIAO *et al.*, 2009).

A triacetina ou triacetato de glicerol ($C_9H_{14}O_6$) possui uma aplicação mais sofisticada. Além de ser um ótimo solvente para compostos orgânicos, é utilizada como agente anti-microbiano, plastificante em filtros de cigarro (GELOSA; RAMAIOLI; VALENTE, 2003) e também tem sido utilizada na indústria de cosméticos, além de aditivos para combustíveis (NEBEL; MITTELBAACH; URAY, 2008).

Balaraju *et al.* (2010) sintetizaram bioaditivos (mono, di e triacetina) por meio da acetilação do glicerol utilizando heteropoliácido suportado em nióbia como catalisador. Os resultados obtidos sugerem que a seletividade e conversão do glicerol dependem da quantidade de catalisador, tempo de reação e razão molar glicerol / ácido acético.

Um grupo de pesquisas da *Rey Juan Carlos University* (MELERO *et al.*, 2007), na Espanha, utilizou sílica mesoporosa funcionalizada com ácido sulfônico na acetilação do glicerol, a fim de comparar sua eficiência com catalisadores convencionais, como por exemplo H_2SO_4 e Amberlyst-15. Após 4 horas de reação, a conversão do glicerol atingida foi de 90% e cerca de 80% de seletividade combinada entre di e triacetina, valores equivalentes e até superiores aos obtidos com os catalisadores comparados. Um fator importante observado pelo grupo foi a

utilização de ácido acético em excesso, o qual deslocou o equilíbrio da reação no sentido da produção de di e triacetina, visto que as reações acontecem simultaneamente, conforme apresentado nas equações 2, 3 e 4.

2.3 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição), são macromoléculas de alta massa molecular, formadas a partir da junção de pequenas moléculas denominadas monômeros. O encadeamento entre essas moléculas produz o polímero, processo conhecido como polimerização (YURKANIS, 2006). Polímeros são caracterizados por apresentarem grandes estruturas químicas e interações intermoleculares e intramoleculares (APARECIDA; AURELIO, 2005). De acordo com o tipo e quantidade de monômero, classifica-se o processo em homopolimerização ou copolimerização.

Na copolimerização há a formação de um copolímero com dois ou mais comonômeros diferentes presentes na cadeia principal. O arranjo dos monômeros na estrutura polimérica é uma consequência da razão de reatividade, podendo ser formados copolímeros alternados, aleatórios ou em blocos (CANEVAROLO JR., 2002). A formação dos copolímeros é determinada no instante do crescimento da cadeia polimérica, em que a reatividade de cada monômero consigo mesmo ou com o outro definirá o tipo de comonômero formado. Neste instante (início do crescimento da cadeia polimérica), assume-se que as concentrações das espécies são constantes e a velocidade de reação é determinada através da constante de reatividade (CANEVAROLO JR., 2002).

2.4 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica podem ser definidas como matrizes poliméricas que possuem a capacidade de trocar ânions e cátions, ou seja, sua estrutura contém grupos ionizáveis fixos com cargas positivas e negativas. Dentre as matrizes poliméricas mais utilizadas, estão as produzidas a partir da copolimerização em suspensão aquosa de estireno-divinilbenzeno S-DVB (COUTINHO; REZENDE, 2001). Devido sua larga aplicabilidade, as resinas de troca iônica têm sido utilizadas como catalisadores tanto em estudos acadêmicos

como nas indústrias. Dentre suas aplicações destacam-se os procedimentos: tratamento de água, catálise de reações de eterificação, reações de esterificação e produção de biodiesel (THEODORO *et al.*, 2018). Dentre as resinas utilizadas comercialmente, destacam-se as linhas Amberlyst, Lewatit e Dowex.

Além das reações supracitadas, as resinas de troca iônica têm sido utilizadas como suportes poliméricos de catalisadores metálicos, por exemplo, para serem utilizadas em outras reações, como a reação de oxidação do glicerol.

Sánchez *et al.* (2017), por exemplo, desenvolveram um catalisador bimetálico (liga de platina com ouro, Pt-Au) suportado em uma resina de troca aniônica de estrutura macroporosa, a fim de estudar a oxidação seletiva do glicerol em fase líquida. Para se avaliar o desempenho da liga metálica na resina, foram desenvolvidos experimentos imobilizando somente o metal de ouro para comparação. Após experimentos com ambos os catalisadores, os resultados encontrados utilizando a resina contendo a mistura de ouro e platina em sua estrutura, apresentaram-se promissores, sugerindo que a combinação da platina com o ouro influenciou, de forma benéfica, na conversão do glicerol em comparação aos catalisadores monometálicos.

No campo das resinas poliméricas, é importante mencionar as resinas quelantes, as quais têm recebido considerável atenção acadêmica e industrial. Em um estudo publicado por Ang *et al.* (2018), examinou-se a eficácia de vários tipos de resinas de troca iônica com diferentes grupos ativos, para separação dos elementos Tório (Th) e Urânio (U) encontrados na terra. O estudo foi realizado em meio ácido (ácido sulfúrico, sob diferentes concentrações) e constatado uma certa afinidade entre os elementos supracitados com os respectivos grupos ativos das resinas. A utilização dessas resinas para este fim, têm se tornado uma técnica mais eficiente e econômica.

Uma particularidade que se mostrou interessante para a utilização dessas resinas no presente trabalho está relacionada com o papel desempenhado pelas mesmas como catalisadores heterogêneos. Além disso, tais resinas permitem que as reações sejam administradas em meio aquoso ou orgânico, tanto polar quanto apolar (COUTINHO; REZENDE, 2001).

2.5 Catalisadores suportados por estireno-co-divinilbenzeno

Resinas formuladas a partir da copolimerização entre estireno e divinilbenzeno são as mais produzidas atualmente como suportes poliméricos, e após a modificação em sua estrutura química, como por exemplo a adição de grupos sulfônicos (sulfonação), podem ser utilizadas como catalisadores em reações de esterificação, eterificação, alquilação e transesterificação (produção de biodiesel) (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2005; ALI; MALIK; YASIN, 2016).

De um modo geral, a produção das resinas de estireno-divinilbenzeno (S-DVB) é realizada via copolimerização em suspensão aquosa, propiciando assim a formação das pérolas (como conhecido na literatura), característica que valoriza a troca iônica (LEOCORBO; MARR; SHERRINGTON, 2000). A copolimerização é realizada em um reator contendo os monômeros (estireno e divinilbenzeno), iniciador e solvente inerte (responsável pela formação dos poros)(COUTINHO; RABELO, 1992).

Segundo Coutinho *et al.* (2005), uma das características que têm atraído a atenção de pesquisadores em utilizar tais resinas como catalisadores é a seletividade associada à possibilidade de controle morfológico, características que dependem de parâmetros distintos, como por exemplo volume fixo de poros, índice de intumescimento (inchamento percentual da resina), diâmetro de poros e área específica (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2005).

A Tabela 1 apresenta as propriedades de algumas resinas poliméricas comerciais utilizadas como catalisadores em reações orgânicas.

Tabela 1 - Propriedades de algumas resinas poliméricas comerciais

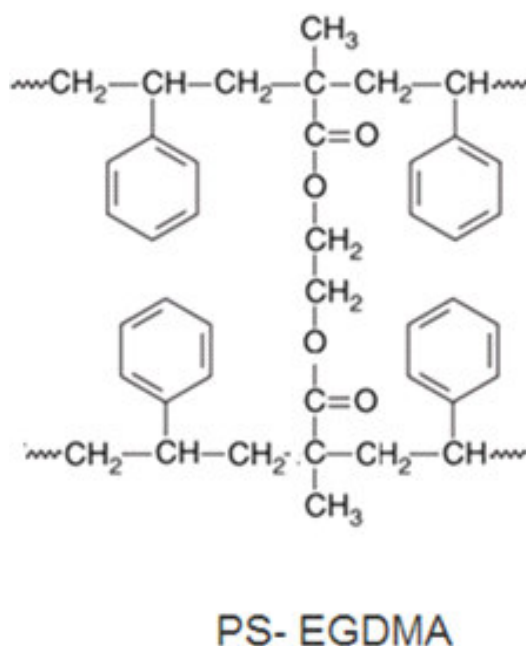
Resinas	Reticulante	Reticulante (%)	Capacidade de troca iônica (mmol.g ⁻¹)	Referências
Purolite CT-275	DVB	12	5,20	(BANU <i>et al.</i> , 2019)
Amberlyst 36	DVB	12	5,40	(TEJERO <i>et al.</i> , 2016)
Amberlyst 70	DVB	8	2,55	(TEJERO <i>et al.</i> , 2016)
Dowex 50wx2	DVB	2	4,83	(TEJERO <i>et al.</i> , 2016)
Amberlite IR120	DVB	8	4,40	(ALI; MERCHANT, 2009)

Fonte: (próprio autor).

Uma das grandes vantagens na produção de suportes poliméricos a fim de serem utilizados como futuros catalisadores é a facilidade de remoção do mesmo do meio reacional e a preservação ambiental, sendo que por simples processo de filtração o catalisador pode ser recuperado ao final da reação, tornando, assim, atraente sua pesquisa.

Um dos fatores a ser considerado na utilização do dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) como reticulante, é que o mesmo apresenta cadeia mais longa em relação ao divinilbenzeno e, quando polimerizado com estireno, o copolímero formado se torna mais compatível com solventes polares, conferindo melhor índice de intumescimento (WANG *et al.*, 2006). A Figura 2 apresenta a estrutura deste copolímero.

Figura 2 - Estrutura química da resina PS-EGDMA Poli[estireno-co-(dimetacrilato de etilenoglicol)]



Fonte: Theodoro *et al.* (2018).

Em comparação com algumas resinas comerciais, como por exemplo as resinas formuladas a partir do DVB (divinilbenzeno), as resinas reticuladas com EGDMA possui algumas vantagens como aumento da flexibilidade da cadeia, permitindo desta forma, uma melhor difusão de compostos na matriz polimérica, dentre outras características de solvatação nas resinas.

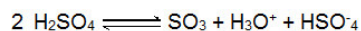
2.6 Processo de sulfonação

A sulfonação é um processo muito utilizado para a adição por substituição de grupos sulfônicos (SO_3H) em moléculas orgânicas através da ligação química com um átomo de carbono, com mais frequência, ou com o átomo de nitrogênio. Dentre os agentes sulfonantes utilizados neste tipo de reação, o ácido sulfúrico (H_2SO_4), Trióxido de enxofre (SO_3) e seus derivados tais como acil e alquil sulfatos e o ácido clorossulfônico são os mais utilizados (KUCERA ; JANCAR, 1998).

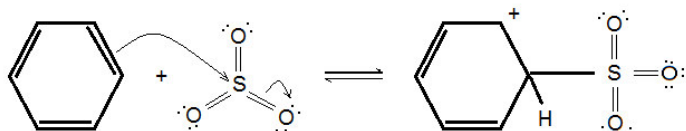
A reação de sulfonação é caracterizada como uma reação reversível, pois o equilíbrio pode ser deslocado para a dessulfonação devido a ocorrência da hidrólise no grupo sulfônico. A Figura 3 apresenta o mecanismo de reação no processo de sulfonação.

Figura 3 - Mecanismo de sulfonação do benzeno

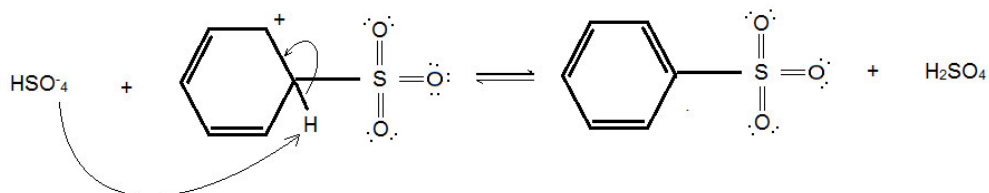
Etapa 1: Equilíbrio produz SO₃ em ácido sulfúrico concentrado



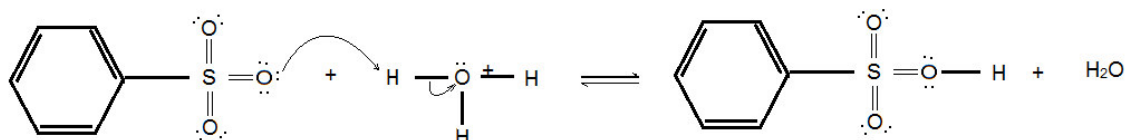
Etapa 2: O SO₃ é o verdadeiro eletrólito que reage com o benzeno para formar um íon arênio



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



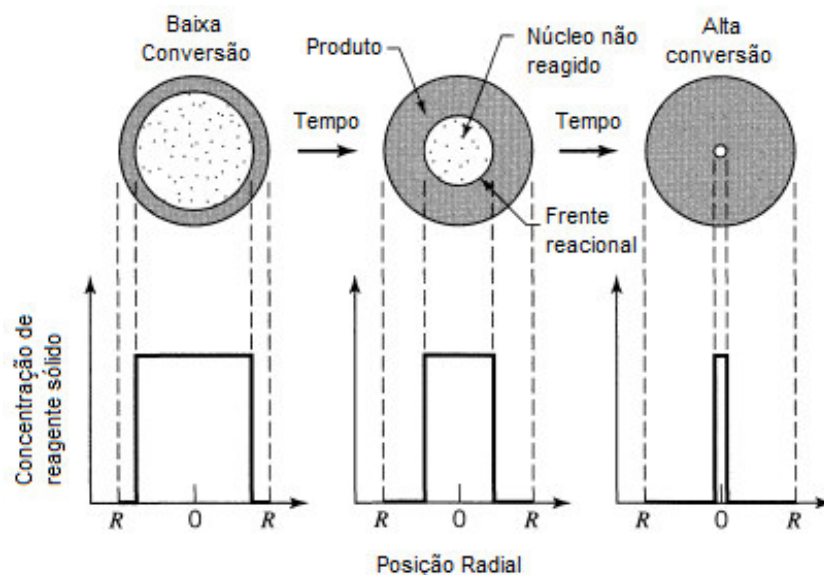
Fonte: FRYHLE; SOLOMONS (2009).

O processo de sulfonação consiste na reação por substituição eletrofílica, onde o átomo de oxigênio por apresentar maior eletronegatividade atrai o átomo de enxofre através de sua densidade eletrônica tornando assim um centro eletrofílico. O sítio eletrofílico formado, pode reagir com elétrons- π deslocados no anel aromático, onde há maior densidade eletrônica (BECKER, 2007).

Uma das limitações encontradas no processo de sulfonação, é a questão do núcleo não reagido, conhecido na literatura como “reação com formação de núcleo não reagido” (LEVENSPIEL, 1999). Nos experimentos de sulfonação utilizando resinas de S-DVB, este comportamento pôde ser observado por Toro *et*

al. (2008). A reação ocorre na superfície das partículas formando uma camada de produtos inertes, dificultando o acesso ao núcleo da resina. A Figura 4 apresenta de forma clara os níveis de conversão que uma resina pode atingir.

Figura 4 - Níveis de conversão das partículas



Fonte: adaptado de Levenspiel (1999).

As reações de sulfonação utilizando ácido sulfúrico concentrado, geralmente são realizadas sob temperaturas mais elevadas.

No estudo realizado por Rezende *et al.* (2005), a temperatura de reação utilizada foi de 90°C, durante 1 hora. As resinas (copolímeros formados por estireno/divinilbenzeno) foram preparadas com excesso de ácido sulfúrico e sob agitação branda, tendo em vista a conservação das pérolas durante a sulfonação. De acordo com os resultados apresentados pelo autor, o excesso de ácido sulfúrico não apresentou influência significativa no processo, por outro lado a agitação teve de ser ajustada para somente homogeneização do meio, pois sob agitação elevada as partículas foram quebradas durante a reação.

Estudos recentes apontam que ainda se utilizam temperaturas consideradas altas para o processo de sulfonação, visto que 80 °C apresenta, dentre outros fatores, um risco potencial por se trabalhar com ácido sulfúrico concentrado (VALLE *et al.*, 2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água destilada. Nas titulações realizadas, foi utilizado fenolftaleína como indicador. Os reagentes utilizados estão listados a seguir.

- Ácido acético (99,8% - Ultra);
- Ácido nítrico (1M – Dinâmica);
- Ácido clorídrico (0,1M – Ultra);
- Ácido sulfúrico (95 – 98% - Química Moderna);
- Glicerol (99,5% - Ultra);
- NaOH em pastilhas (97% - Ultra);
- Tolueno (99,5% - Isofar);
- Heptano (99% - Synth);
- Peróxido de Benzoíla (BPO) (72 – 80% - Vetec);
- Estireno (99% - Sigma Aldrich);
- Etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) (98% - Sigma Aldrich);
- Dimetacrilato de polietileno glicol (PEGDMA) (98% - Sigma Aldrich);
- Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA) (99% - sigma aldrich);
- Álcool polivinílico (95% - Dinâmica);
- Metanol (100% - Synth).

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

3.2 Procedimento da copolimerização em suspensão

O processo de copolimerização em suspensão foi realizado conforme apresentado na literatura (THEODORO *et al.*, 2018). As reações foram realizadas em um reator de vidro com capacidade de 1 L equipado com agitador a 350 rpm e 80 °C. A fase aquosa foi preparada com 1 % de álcool polivinílico e submetida a

aquecimento. Após atingida a temperatura desejada, foi adicionada no reator a fase orgânica, a qual continha 1 mol % de iniciador peróxido de benzoíla (BPO) em relação aos monômeros; 0,4 de fração molar do agente reticulante em relação a mistura monomérica e 0,5 de fração volumétrica de tolueno na mistura tolueno + heptano. A reação teve duração de 6 horas.

A Tabela 2 apresenta a composição de reticulante na resina sintetizada comparada com a resina comercial. A composição do reticulante foi baseada nos pontos ótimos encontrados por Theodoro *et al.* (2018).

Tabela 2 - Composição de reticulante nas resinas, sintetizada e comercial

Resina	Tipo de reticulante	% de reticulante
Amberlyst 36	Divinilbenzeno	12
PS-EGDMA	Dimetacrilato de etileno glicol	40

Fonte: (próprio autor).

3.3 Sulfonação das resinas

O processo de sulfonação foi realizado conforme descrito na literatura (THEODORO *et al.*, 2018). No reator com capacidade de 1 L encamisado foram colocados 200 mL de ácido sulfúrico (98%) sob uma agitação de 175 rpm. Assim que a temperatura do mesmo atingiu o valor desejado (57,5 °C), cerca de 5 g de resina seca foram adicionadas ao reator, dando início à reação. A reação durou cerca de 1 h e, após o término, o meio reacional (resina + ácido sulfúrico) foi transferido lentamente para um recipiente contendo água destilada completando aproximadamente 2 L. Posteriormente, a solução foi filtrada a vácuo e então as partículas de resina foram encaminhadas à secagem em estufa a 50 °C até se obter massa constante. A Figura 5 ilustra a reação de sulfonação.

Figura 5 - Sulfonação das resinas



Fonte: (próprio autor).

3.4 Lavagem das resinas

Após o processo de sulfonação, as resinas secas foram submetidas a uma lavagem extensiva a fim de retirar todo resíduo de ácido contido em sua estrutura. Em um balão, as resinas foram colocadas em repouso em água destilada (na proporção de 1 g de resina para 50 mL de água destilada) por 15 minutos e então foi retirada uma alíquota de 1 mL, em replicata, e realizou-se a titulação com solução de NaOH 0,1 M e fenolftaleína como indicador. A solução permaneceu em repouso durante 24 h e então foi repetida a titulação. Após a solução apresentar pH constante, as resinas foram filtradas e colocadas novamente em água destilada. Este processo (titulação, repouso e troca de água) se repetiu até se obter pH próximo de 7, ou seja, quando o ponto de viragem foi atingido com apenas uma gota da solução de NaOH. Após o ponto de viragem ocorrer com apenas uma gota, a solução permaneceu em repouso por uma semana para confirmar a ausência de resíduo ácido, e então se realizou novamente a titulação. Após este período

extenso de repouso, não se detectou redução no pH da solução considerando-se assim, que as resinas estavam purificadas e prontas para uso. Após este procedimento de lavagem, as resinas foram filtradas a vácuo e então levadas a estufa a 50 °C até se obter massa constante.

3.5 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A fim de identificar a presença dos grupos sulfônicos nas resinas sintetizadas no presente trabalho, foi utilizada a metodologia de análise de Infravermelho por Transformada de Fourier encontrada na literatura (GELOSA *et al.*, 2003; DOSUNA-RODRÍGUEZ; GAIGNEAUX, 2012). Em um cadinho de quartzo, foi macerado cerca de 10 a 20 mg de resina seca com 200 mg de brometo de potássio (KBr). Após o processo de maceração, a mistura (KBr + resina) foi colocada em uma peça de aço inox e prensada a uma força de 80 KN. A pastilha formada foi introduzida no espectrômetro da marca Shimadzu FTIR IRPrestige-21 (região de análise do infravermelho entre 500 à 4500 cm⁻¹) e iniciou-se a análise. Os resultados foram plotados em forma de gráfico na seção 4.

3.6 Capacidade de troca iônica

Para determinar a capacidade de troca iônica seguiu-se o método descrito na literatura para caracterização de partículas sulfonadas S-DVB (KUNIN, 1972; COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2004; CARPEGIANI, 2020). Em uma amostra de 0,5 g da resina seca foram adicionados 8 mL de ácido nítrico 1 M. A amostra permaneceu em repouso por 4 h. Posteriormente as partículas foram filtradas e novamente as partículas foram deixadas em repouso, agora em solução de NaOH 0,1 M por 24 h. A solução foi titulada com HCl (0,1 M) usando-se fenolftaleína como indicador. Os volumes titulados foram utilizados para determinar a capacidade de troca iônica das partículas em mmol.g⁻¹ conforme a Equação 5.

$$Q = M_{HCl} \frac{V_{NaOH} - V_t}{m_s} \quad (5)$$

Sendo:

Q Capacidade de troca iônica (mmol.g⁻¹)

M_{HCl} Concentração molar de HCl (M)

V_{NaOH} Volume de NaOH utilizado (mL)

V_t Volume titulado de HCl (mL)

m_s Massa da resina seca (g)

3.7 Volume fixo de poros

O volume fixo de poros foi determinado através do método de captação de água adaptado, conforme descrito na literatura (COUTINHO; RABELO, 1987). Amostras de aproximadamente 0,5 g de resina, previamente seca, foram lavadas com água destilada e colocadas em tubo falcon, retidas em um papel de filtro. Os tubos foram centrifugados na velocidade 3500 rpm da centrífuga da marca KASVI (k14 – 4000) por 40 min. As massas foram aferidas após a centrifugação. As partículas foram lavadas com metanol até a eluição de 5 mL, lavadas com água destilada e centrifugadas da mesma forma descrita anteriormente. O volume fixo de poros foi determinado conforme a Equação 6.

$$v = \frac{m_m - m_w}{m_s} \quad (6)$$

Sendo:

v Volume fixo de poros (cm³.g⁻¹)

m_m Massa da resina + papel sob tratamento com metanol (g)

m_w Massa da resina + papel sob tratamento com água (g)

m_s Massa da resina seca (g)

3.8 Variação de Massa

A fim de verificar a perda de massa das resinas após a reação de sulfonação, foi aplicada a metodologia denominada “variação de massa”, seguindo-se os procedimentos apresentados na literatura (THEODORO *et al.*, 2018).

Primeiramente, afere-se a massa da resina seca antes da reação de sulfonação e, posteriormente, (resina sulfonada e seca) afere-se novamente sua massa. A variação de massa foi calculada dividindo-se a diferença das massas da resina (antes e depois da sulfonação) pela massa inicial de resina alimentada no processo de sulfonação.

3.9 Avaliação do desempenho catalítico

As catálises foram realizadas de acordo com condições utilizadas na literatura, sob as temperaturas de 80 e 90 °C em presença de 10 g.L⁻¹ de resina com uma razão molar ácido acético / glicerol de 4:1 sob uma agitação de 350 rpm (BANU *et al.*, 2019). Ao longo da reação, amostras foram retiradas em vários instantes (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos) e tituladas com solução 2 M de NaOH.

Para avaliar a conversão do glicerol ao longo da acetilação, foi utilizado um cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu Nexis GC 20-30, coluna SH-Rtx-5 com detector FID. Para analisar a amostra, foram utilizados dois métodos diferentes, um para o ácido acético e outro para o glicerol e seus acetatos.

Para construir as rampas de análise, seguiu-se as condições propostas por Stolarczyk, Groman e Łuniewski (2014). 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 a 260 °C. A rampa de análise para o ácido acético iniciou-se a 30 °C terminando em 50 °C sob uma taxa de 5 °C.min⁻¹. Para o glicerol e os produtos formados, as temperaturas no injetor, na coluna e no detector foram de 210, 125 e 250 °C respectivamente. A rampa iniciou-se a 125 °C permanecendo por 5 minutos nesta temperatura e, posteriormente, foi elevada até 160 °C sob uma taxa de 5 °C.min⁻¹.

Para descrever a curva de calibração, foram utilizados reagentes e produtos com concentrações conhecidas (lidas no frasco do fabricante) de cada componente do meio reacional diluídos à nível ppm (3156, 631, 350 e 240 separadamente), exceto a água. Os tempos de retenção obtidos na análise cromatográfica foram correlacionados com as respectivas concentrações nas diluições supracitadas, resultando nas curvas de calibração utilizadas neste estudo.

Em cada amostra retirada durante a catálise, uma pequena parte foi diluída em metanol seguindo a proporção de 0,02g de amostra / 0,008L de metanol. Cada amostra foi analisada duas vezes no cromatógrafo, uma para cada método, conforme descrito anteriormente.

As amostras também foram submetidas a uma titulação ácido-base para quantificar o ácido acético e comparar os resultados com aqueles obtidos na cromatografia gasosa. A concentração de água nas amostras foi determinada fazendo-se o cálculo estequiométrico com as concentrações obtidas para os demais componentes das reações.

3.10 Índice de intumescimento

Após o término do experimento de acetilação do glicerol, a resina foi filtrada a vácuo, sua massa foi aferida (resina intumescida) e colocada para secar em uma estufa a 50 °C até obter massa constante. Após a secagem da resina, sua massa foi aferida novamente e, o índice de intumescimento foi determinado a partir da divisão da massa da resina intumescida pela massa da resina seca (Eq. 7).

$$I = \frac{m_{int}}{m_s} \quad (7)$$

Sendo:

I Índice de intumescimento

m_{int} Massa da resina intumescida (g)

m_s Massa da resina seca (g)

3.11 Cálculo do turnover number

O *Turnover Number* ou *Turnover Frequency*, como conhecido na literatura, foi calculado como proposto por Boudart (1985). Nesta referência, a atividade catalítica de um catalisador é calculada através da divisão do número de mols

produzidos (ou consumidos) na reação pela quantidade de sítios ativos presentes no catalisador em um determinado tempo, conforme apresenta a Equação 8.

$$TON = \frac{N_c}{Cat * t} \quad (8)$$

Sendo:

TON Turnover Number (h^{-1})

N_c Número de mols consumidos (mmol)

Cat Quantidade de sítios catalíticos (mmol)

t Tempo (h)

No presente trabalho, o número de mols consumidos (*N_c*) utilizado, foi do glicerol obtido, através, dos resultados nas reações de acetilação.

3.12 Equacionamento do decaimento catalítico

O decaimento catalítico das resinas foi realizado conforme a equação proposta por Fogler (2009), na qual a atividade do catalisador é calculada em função do tempo em que o mesmo é utilizado.

Para avaliar a possível desativação dos sítios catalíticos, experimentos foram realizados conforme a Tabela 2 e, ao término de cada experimento, as resinas (catalisadores) foram recuperadas no final, e passaram por uma filtração a vácuo com o auxílio de água destilada e encaminhadas à estufa para secagem. Após obter massa constante, as resinas foram submetidas a uma nova batelada de experimentos. Este ciclo se repetiu até o segundo reuso das resinas, posteriormente foi analisado o decaimento da atividade catalítica das resinas, conforme apresenta a Equação 9.

$$a(t) = \frac{-r'A(t)}{-r'A(t=0)} \quad (9)$$

Sendo:

$a(t)$ Atividade Catalítica

$-r'A(t)$ Velocidade da reação catalisada num instante t

$-r'A(t = 0)$ Velocidade da reação catalisada no instante t=0

Para o cálculo da atividade catalítica, conforme equação (9), a velocidade no instante t ($-r'A(t)$) foi calculada no tempo t = 6 horas (término da reação) dividido pela velocidade inicial ($-r'A(t = 0)$).

Após o término de cada experimento, foram analisados a capacidade de troca iônica e o índice de intumescimento das resinas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão apresentados em função das etapas descritas a seguir. Primeiramente foram desenvolvidos os suportes poliméricos com o reticulante EGDMA (dimetacrilato de etileno glicol), seguido da reação de sulfonação do mesmo e análises físicas e químicas, conforme apresenta a seção de metodologia, para caracterização da resina produzida e, posteriormente, foram realizados testes catalíticos. Após a conclusão dos estudos com a resina supracitada, foram propostos novos experimentos para produção de novos suportes poliméricos, modificando sua estrutura (tipo de reticulante) repetindo todas as etapas anteriores e caracterização do mesmo. Experimentos utilizando planejamento de Taguchi, superfície de resposta, a fim de encontrar um possível ponto ótimo para os testes catalíticos com as novas resinas sintetizadas, foram incluídos. Os resultados encontrados são apresentados nos itens a seguir.

4.1 Planejamento dos experimentos

Para realização dos testes catalíticos com a resina sintetizada no presente trabalho, foi elaborado um plano experimental. Foram realizados experimentos em triplicata, com a mesma resina, e estudado o decaimento catalítico das resinas, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições experimentais

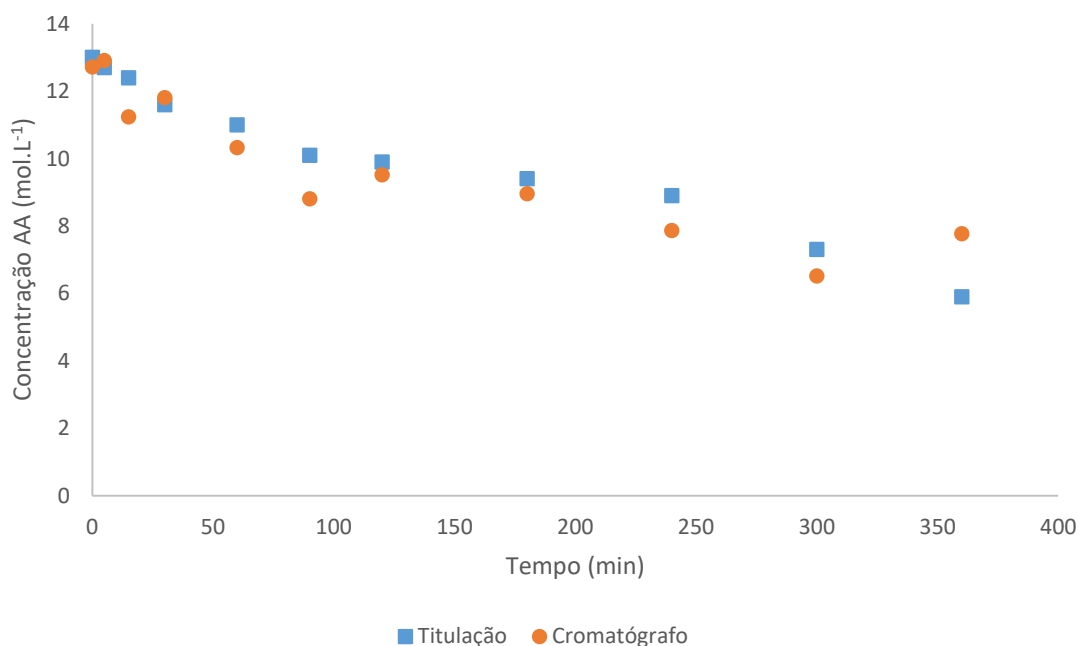
Catalisador	Experimento	Temperatura (°C)
PS-EGDMA	PS-80	80
PS-EGDMA	PS-90	90
Amberlyst 36	Amb-80	80
Amberlyst 36	Amb-90	90
PS-EGDMA	PS-80R1	80
PS-EGDMA	PS-90R1	90
Amberlyst 36	Amb-80R1	80
Amberlyst 36	Amb-90R1	90
PS-EGDMA	PS-80R2	80
PS-EGDMA	PS-90R2	90
Amberlyst 36	Amb-80R2	80
Amberlyst 36	Amb-90R2	90

Fonte: (próprio do autor).

Na Tabela 3, a indicação R1 e R2 significa o número de reusos das resinas, sendo primeiro e segundo reusos respectivamente. Em todos os experimentos a concentração de catalisador utilizada foi de 10 g.L⁻¹ e a razão molar entre o ácido acético e o glicerol foi de 4:1 respectivamente.

A fim de verificar a eficácia dos métodos de análise da concentração de produtos e reagentes presente no meio reacional, foram aplicados dois métodos de análise: titulação e cromatografia gasosa. A análise de ácido acético por titulação e cromatografia demonstra a confiabilidade nos métodos empregados. A Figura 6 apresenta os resultados de concentração de ácido acético ao longo do tempo de reação obtidos pelas técnicas de cromatografia gasosa e titulação.

Figura 6 - Concentração de ácido acético, experimento Amb-80, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-80 – experimento à 80 °C com a resina Amberlyst 36



Fonte: próprio autor.

De acordo com o gráfico, verifica-se que o perfil de concentrações de ácido acético obtido por cromatografia gasosa é corroborado pelos resultados obtidos através de titulação.

4.2 Capacidade de troca iônica

As análises para encontrar a capacidade de troca iônica foram realizadas em replicata pelo método descrito no item 3. Sob mesmas condições de análise, alcançaram-se os resultados apresentados na Tabela 4.

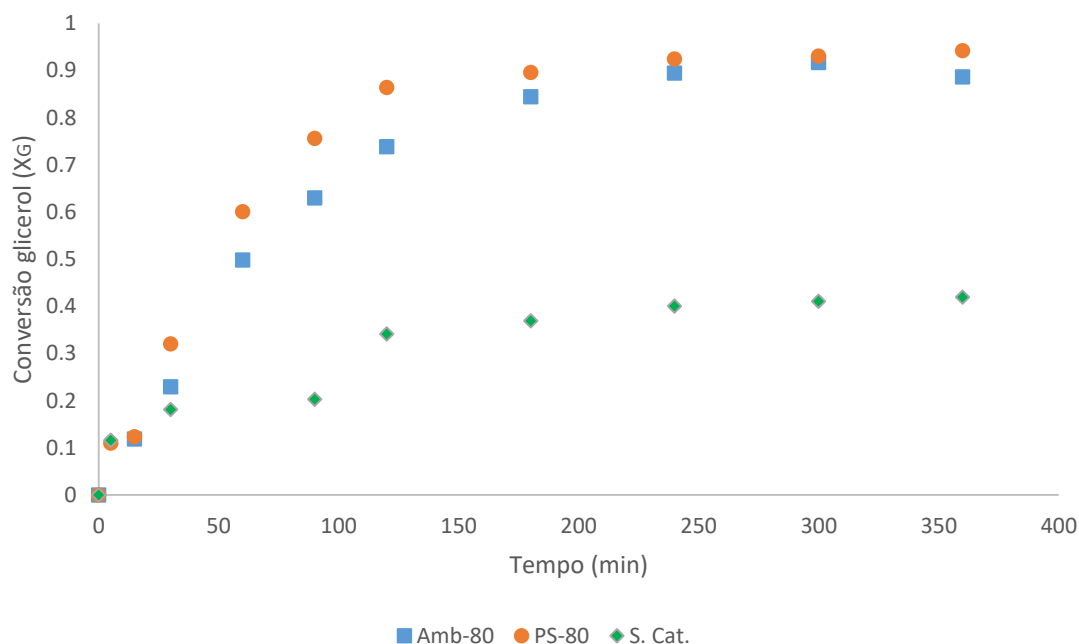
Tabela 4 - Capacidades de troca iônica

Resinas	Capacidade de Troca Iônica (mmol.g ⁻¹)
Amberlyst 36	5,45
PS-EGDMA	3,45

Fonte: (próprio autor).

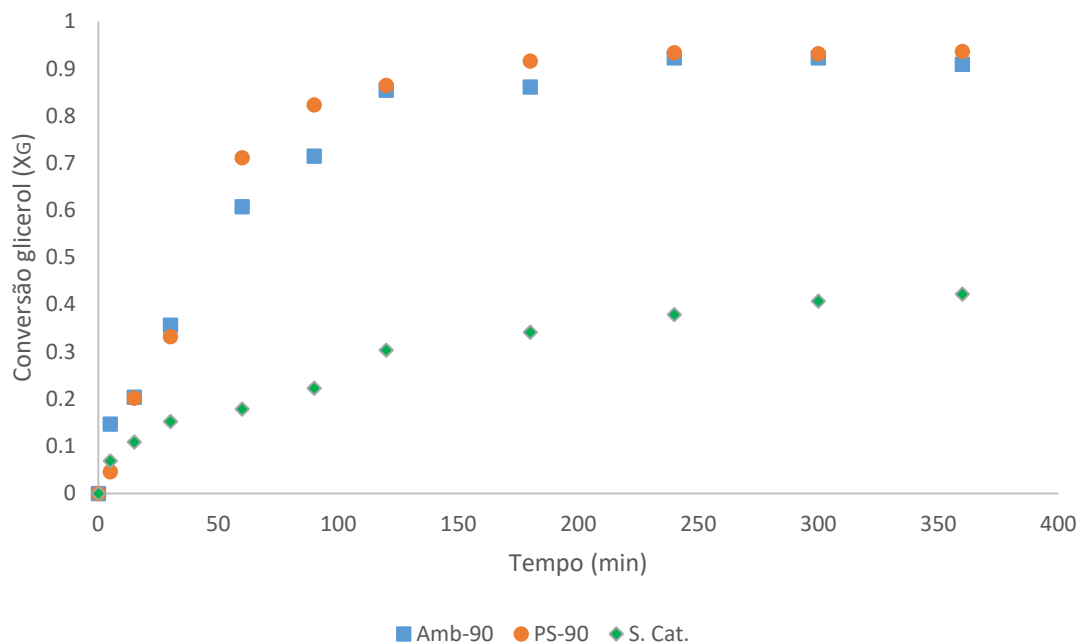
Com base nos resultados apresentados, a capacidade de troca iônica encontrada para a resina sintetizada (PS-EGDMA), quando comparada com a comercial, não se mostrou atraente, devido apresentar quantidade de sítios ativos inferior. No entanto, quando as resinas foram submetidas à catálise, as conversões do glicerol, em ambas as resinas, apresentaram-se semelhantes. A Figura 7 e a Figura 8 apresentam os resultados obtidos na acetilação do glicerol nas temperaturas de 80 e 90 °C respectivamente.

Figura 7 - Acetilação do glicerol a 80°C, sob 350 rpm, 1% de catalisador (Amb-80 e PS-80), razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-80 – experimento à 80 °C com a resina Amberlyst 36; PS-80 – experimento à 80 °C com a resina PS-EGDMA; S.Cat. – sem catalisador



Fonte: (próprio autor).

Figura 8- Acetilação do glicerol a 90°C, sob 350 rpm, 1% de catalisador (Amb-90 e PS-90), razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-90 – experimento à 90 °C com a resina Amberlyst 36; PS-90 – experimento à 90 °C com a resina PS-EGDMA; S.Cat. – sem catalisador



Fonte: (próprio autor).

Analisando os gráficos, observam-se comportamentos muito semelhantes referentes à conversão do glicerol, tanto à 80 °C quanto a 90 °C, ou seja, não houve uma mudança significativa na cinética desta reação entre as diferentes temperaturas.

Do ponto de vista da conversão do glicerol, pôde-se verificar que, ainda que a resina PS-EGDMA, conforme mostra a Tabela 3, tenha apresentado capacidade de troca iônica $3,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ e a resina comercial Amberlyst 36 apresente o valor de $5,45 \text{ mmol.g}^{-1}$, as conversões do glicerol foram, no geral, ligeiramente maiores para a resina PS-EGDMA. A avaliação das atividades catalíticas pode ser feita calculando-se o “*turnover number*” (TON) para ambos os casos. A Tabela 5 apresenta os respectivos TONs encontrados, para o consumo de glicerol, nos experimentos.

Tabela 5 - Turnover number das resinas

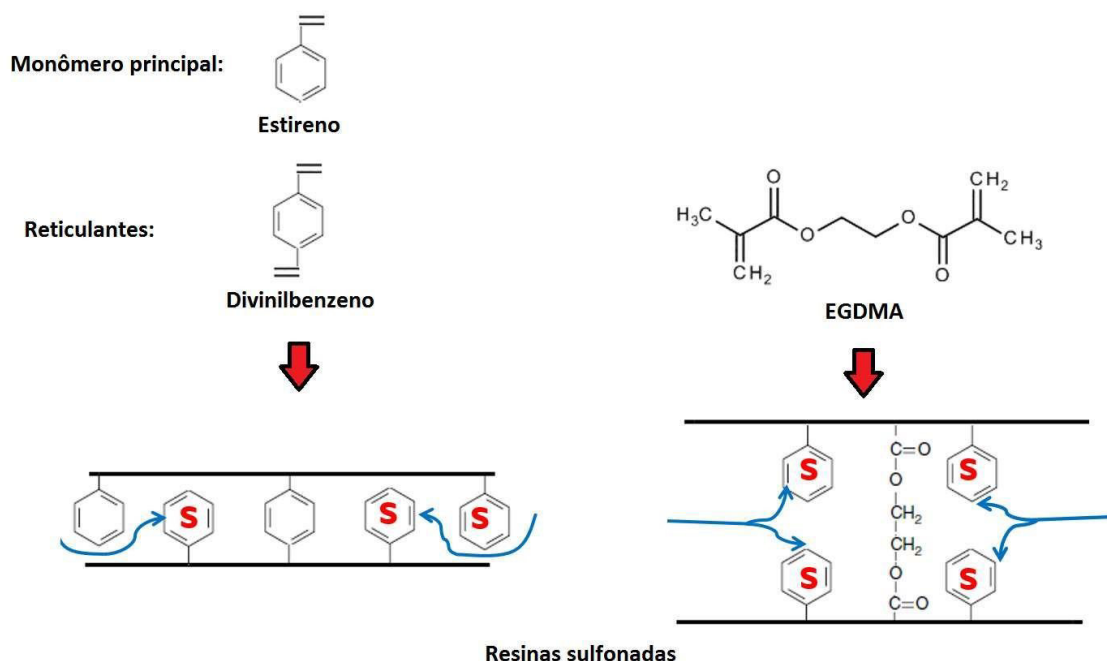
Nº de Reusos	Temp. (°C)	Amberlyst 36	PS-EGDMA
Virgem	80	8,63	17,37
	90	9,64	18,07
R1	80	9,24	14,37
	90	8,86	18,88
R2	80	8,16	14,07
	90	10,63	15,64

Fonte: (próprio autor).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5, nota-se a diferença nos TONs obtidos entre as resinas. A resina PS-EGDMA apresentou TONs que atingiram quase o dobro dos valores obtidos para a resina Amberlyst 36 na maioria dos experimentos.

A proximidade entre os valores de conversão do glicerol obtidos para ambas as resinas utilizando as mesmas condições experimentais, porém com concentrações de sítios catalíticos diferentes ($3,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ para a resina PS-EGDMA e $5,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ para a resina Amberlyst 36), indica a possibilidade de haver sítios não acessíveis na reação, ou seja, sítios que estão presentes no catalisador, porém, não estão acessíveis a um ou mais reagentes do processo estudado. Uma possível hipótese para explicar tal comportamento seria a diferença de comprimento de cadeia entre os reticulantes, visto que o EGDMA possui cadeia mais extensa em relação ao DVB, favorecendo o intumescimento da resina e, conseqüentemente, a acessibilidade aos sítios catalíticos (grupos sulfônicos), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Acessibilidade aos sítios ativos



Fonte: Aguiar *et al.* (2019).

Comparando com os resultados obtidos entre as resinas, estima-se que aproximadamente 40% (cálculo baseado nos TONs obtidos das resinas sintetizada e comercial) de sítios catalíticos da resina comercial não apresentaram atividade catalítica durante as reações. Tal comportamento pode ser explicado através dos valores obtidos no índice de intumescimento encontrado nas resinas, sendo 2,485 para a resina PS-EGDMA e 1,725 para a Amberlyst 36, ou seja, a resina PS-EGDMA apresentou valor 44% maior em relação à resina Amberlyst 36, uma vez que quanto maior o intumescimento, maior o contato com os sítios catalíticos, resultando em maiores TONs.

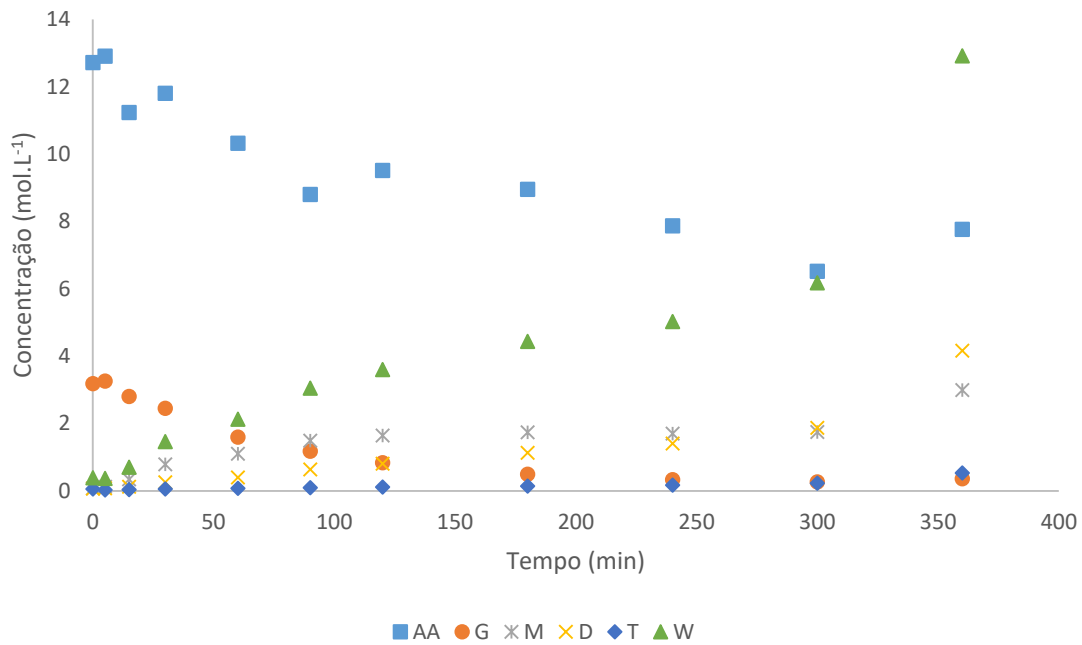
4.3 Análise do decaimento catalítico das resinas

A fim de analisar a possível desativação dos sítios das resinas após reutilização, os resultados dos experimentos listados na Tabela 3 foram avaliados.

As Figuras 10 – 13, apresentam os resultados, por cromatografia, do consumo de glicerol (G) e ácido acético (AA) e a produção de monoacetina (M), diacetina (D), triacetina (T) e água (W) para a reação catalisada por resina virgem.

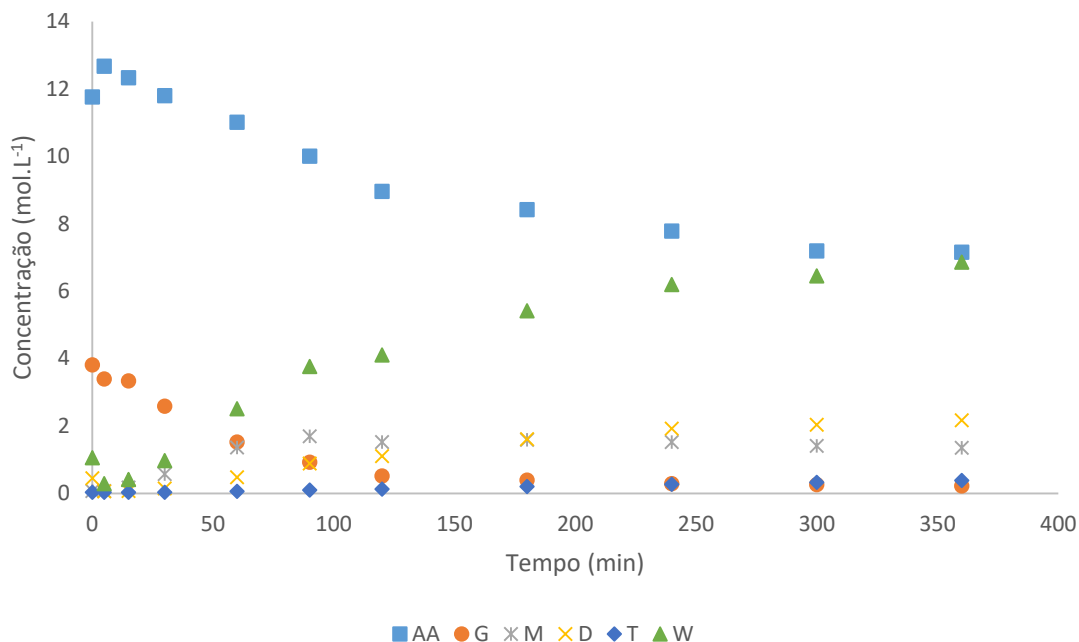
Nestas Figuras, as curvas representam apenas as tendências dos perfis experimentais.

Figura 10 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento Amb-80, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-80 - experimento à 80 °C com a resina Amberlyst 36; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água



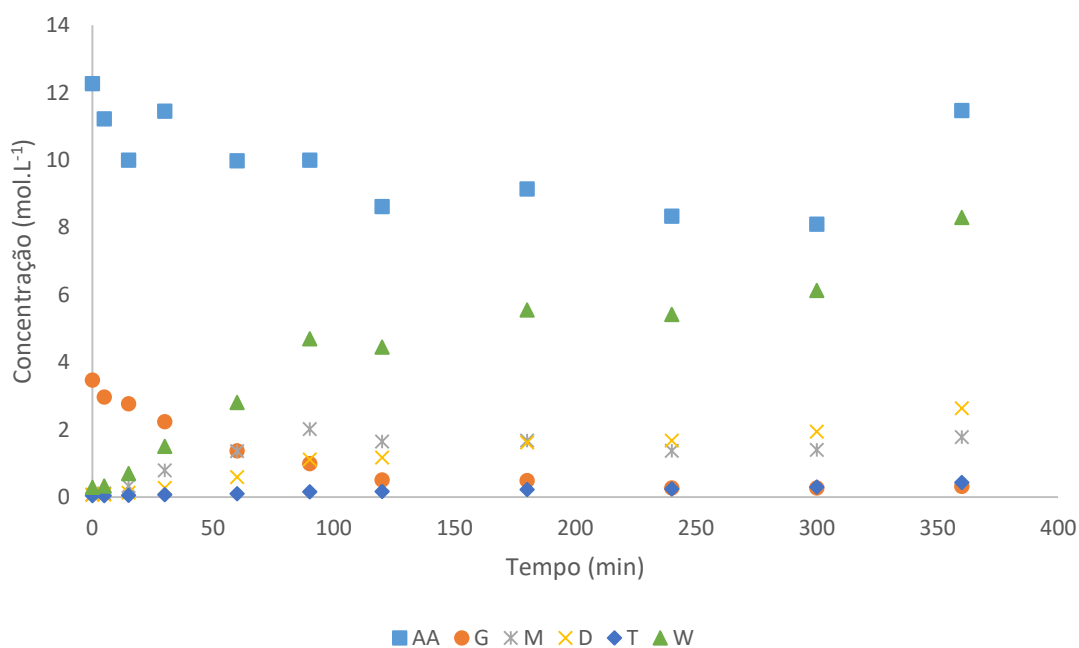
Fonte: (próprio autor).

Figura 11 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento PS-80, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. PS-80 - experimento à 80 °C com a resina PS-EGDMA; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água



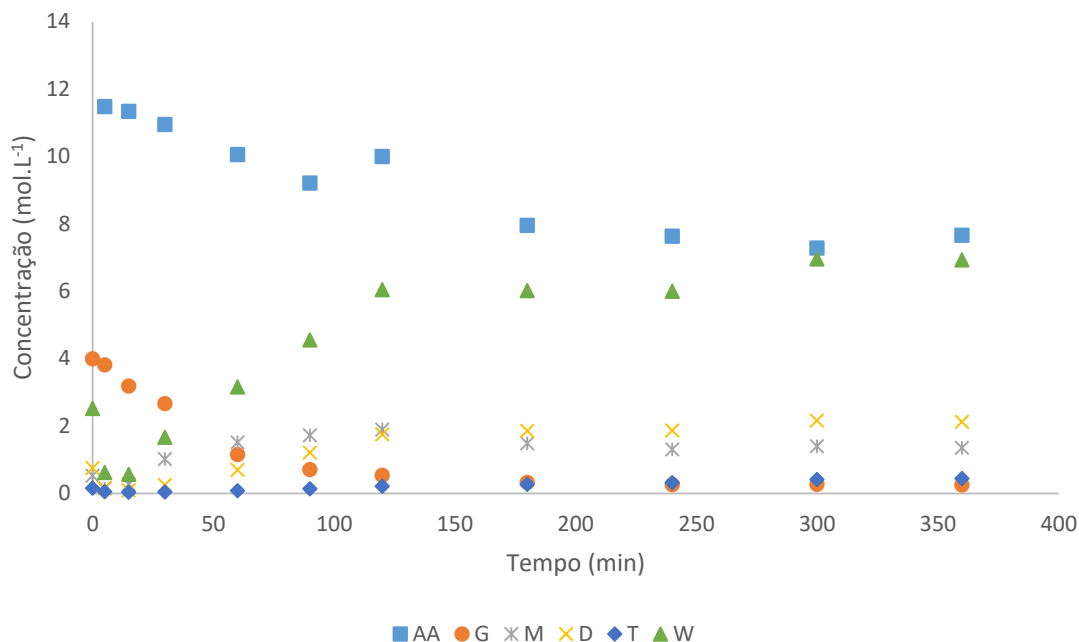
Fonte: (próprio autor).

Figura 12 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento Amb-90, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Amb-90 - experimento à 90 °C com a resina Amberlyst 36; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água



Fonte: (próprio autor).

Figura 13 - Concentração de reagentes e produtos ao longo da reação, experimento PS-90, sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. PS-90 - experimento à 90 °C com a resina PS-EGDMA; AA – ácido acético; G – glicerol; M – monoacetina; D – diacetina; T – triacetina e W – água



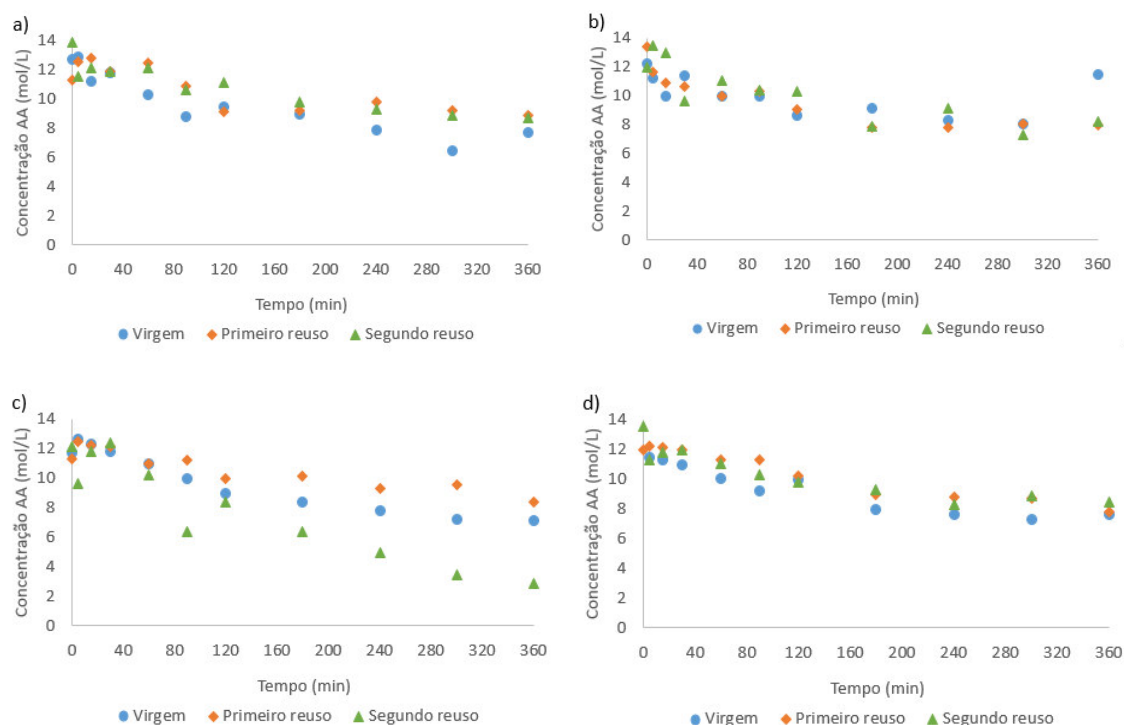
Fonte: (próprio autor).

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 10 – 13, pôde-se observar que o consumo total do glicerol, em todos os experimentos, ocorreu em torno de aproximadamente 200 min, exceto na Figura 11, que ocorreu em torno de 180 min. A temperatura não interferiu significativamente nos resultados.

Outro ponto observado, foram as similaridades de formação dos produtos nos experimentos, tanto no tempo (eixo x) quanto nas concentrações (eixo y). As concentrações, de mono (M), di (D) e triacetina (T), para ambas resinas se mostraram semelhantes e, após 250 min de reação, permaneceram praticamente constantes, não demonstrando, desta forma, seletividades distintas entre as resinas.

Após os experimentos utilizando as resinas virgens, novas bateladas foram realizadas, utilizando as resinas pela segunda (1° reuso) e terceira (2° reuso) vez e os resultados estão apresentados nas Figuras 14 - 18.

Figura 14 - Concentração de ácido acético sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso



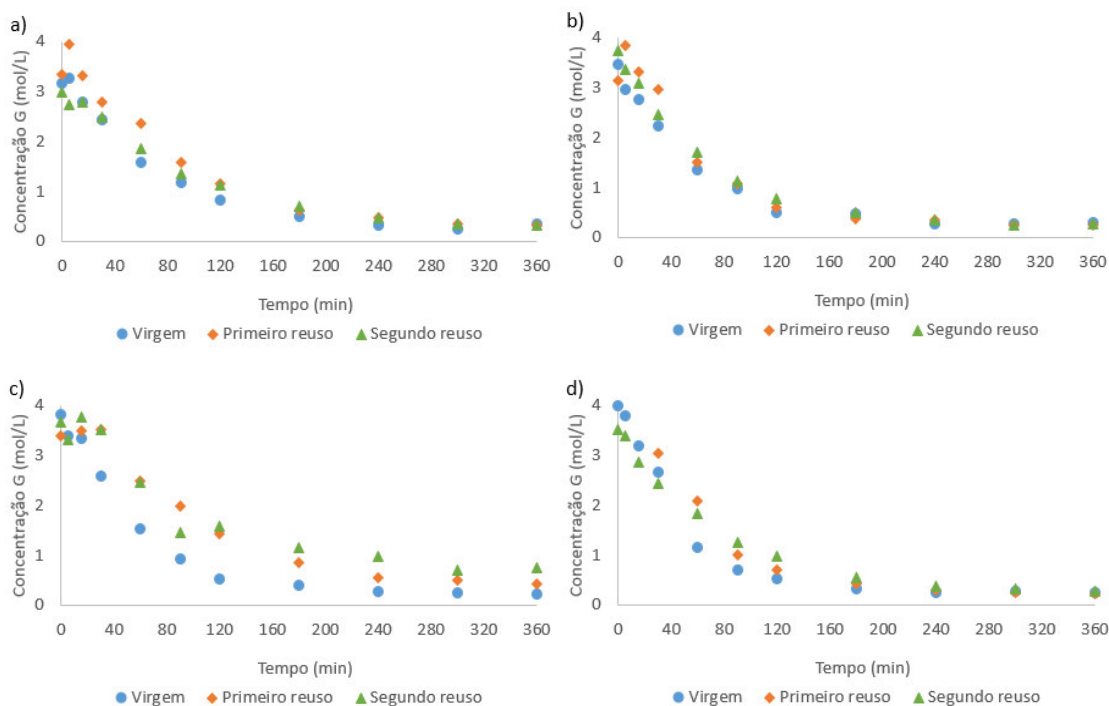
Fonte: (próprio autor).

Analisando as concentrações do ácido acético ao longo da reação sob as resinas virgens e seus respectivos reusos, observa-se que os experimentos realizados com a resina Amberlyst 36 (80 °C e 90 °C), não apresentaram perda de atividade catalítica considerável, com comportamento semelhante entre a resina virgem e seus reusos, conforme apresentado nos gráficos a e b da Figura 14.

Os experimentos realizados com a resina PS-EGDMA (gráficos c e d da Figura 14), apresentaram comportamento semelhante ao da resina comercial, no entanto houve uma pequena perda catalítica, tanto a 80 °C quanto 90 °C. Porém, o experimento à 80 °C (gráfico c) com a resina do segundo reuso apresentou um comportamento inesperado em relação às resinas virgem e primeiro reuso, indicando um aumento na atividade catalítica da resina, proporcionando uma queda maior na concentração do ácido acético, possivelmente causado por resíduo ácido proveniente da última reação com a resina.

A Figura 15, apresenta a concentração de glicerol sob as mesmas condições experimentais supracitadas

Figura 15 - Concentração de glicerol sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso



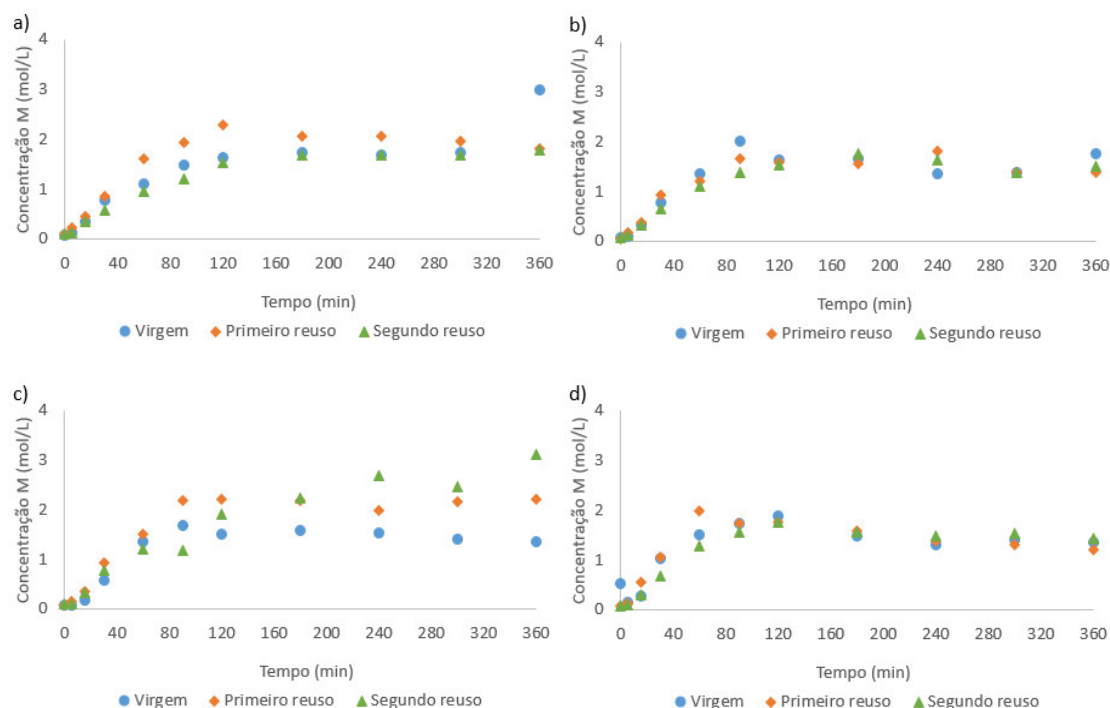
Fonte: (próprio autor).

Analisando os resultados dos gráficos a e b da Figura 15, obtidos com a resina Amberlyst 36 (80 °C e 90 °C), nota-se que não há variação da atividade catalítica da resina em ambos experimentos.

Em contrapartida, os resultados obtidos com a resina PS-EGDMA (gráficos c e d da Figura 15), em específico o gráfico c (experimento à 80 °C), apresentou pequena perda catalítica da resina, comportamento análogo ao gráfico apresentado na Figura 14, possível resíduo de ácido retido na resina. O experimento à 90 °C, apresentou perfis semelhantes entre as resinas sem a identificação de perda catalítica.

A produção de mono, di e triacetina, de forma análoga, foi analisada e os resultados estão apresentados a seguir:

Figura 16 - Concentração de monoacetina sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso



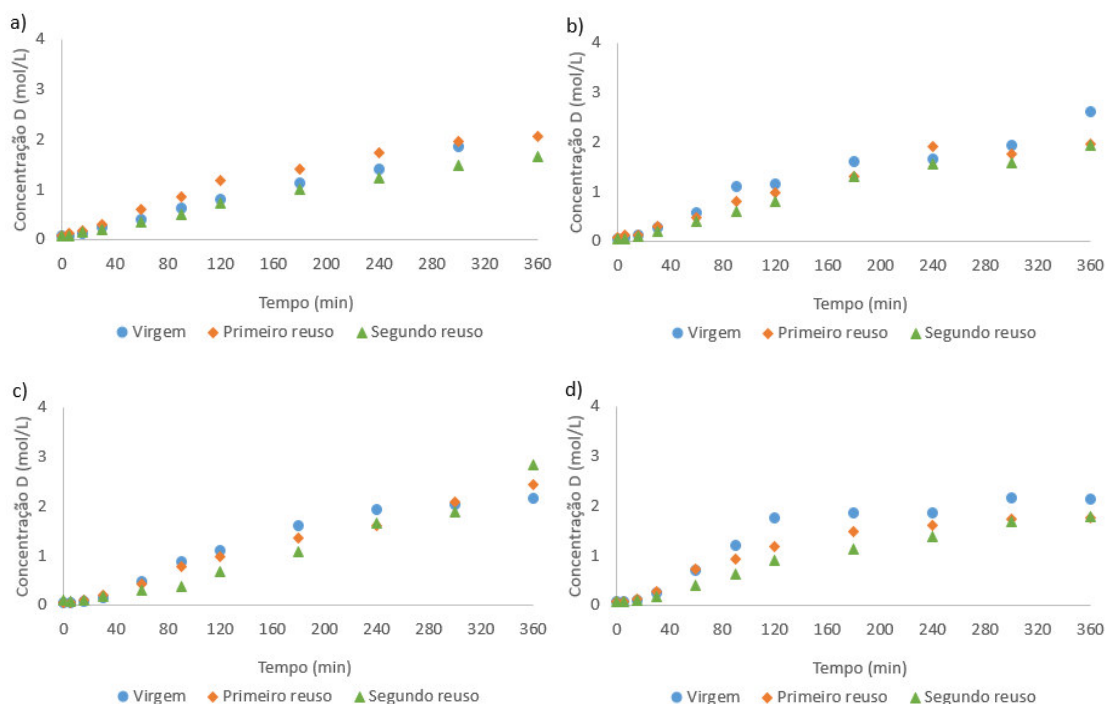
Fonte: (próprio autor).

A formação de monoacetina, nos experimentos realizados com a resina Amberlyst 36, apresentou comportamento com perfis semelhantes e próximos entre as resinas virgem e seus reusos, indicando que não houve perda catalítica, exceto no experimento à 80 °C (gráfico a da Figura 16) com a resina do primeiro reuso, a qual apresentou uma concentração maior de monoacetina nos primeiros 120 minutos de reação.

Os resultados apresentados no gráfico c da Figura 16 (experimento à 80°C), utilizando a resina PS-EGDMA, destaca-se o experimento realizado com a resina do segundo reuso, o qual apresentou diferença nos resultados, maior concentração de monoacetina, em relação ao experimento com a resina virgem, a qual se manteve até o final da reação, visto que se trata do mesmo experimento da Figura 14 e 15, quanto maior a conversão do glicerol (proveniente possivelmente do resíduo ácido na resina, aumentando sua atividade catalítica) maior a produção de monoacetina. O experimento à 90 °C não apresentou nenhuma divergência, tampouco perda catalítica em seus resultados, conforme observado no gráfico d da Figura 16.

Os gráficos apresentando a produção de diacetina, estão representados pela figura 17, a qual mostra o comportamento da reação sob as resinas virgens e seus respectivos reusos, conforme apresenta a Figura 17.

Figura 17 - Concentração de diacetina sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso

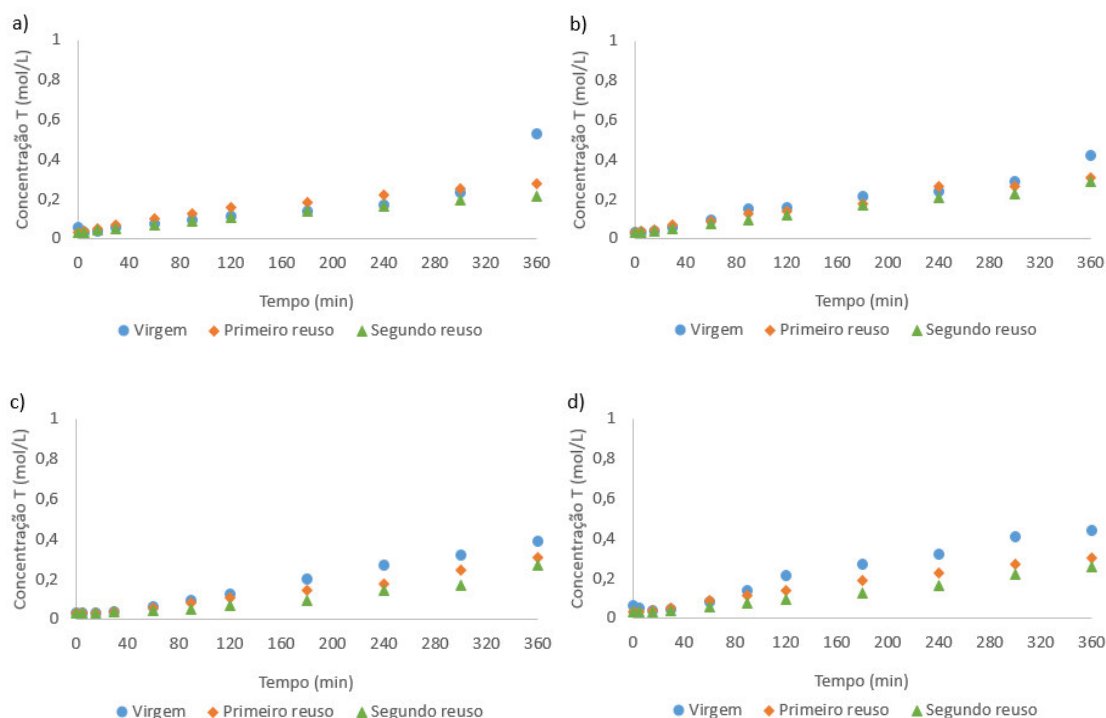


Fonte: (próprio autor).

Como observado anteriormente nos gráficos da produção de monoacetina, a Figura 17, de forma análoga, apresenta o mesmo comportamento nos perfis dos experimentos, tanto à 80 °C e 90 °C, sem a perda da atividade catalítica nas resinas (Amberlyst 36 e PS-EGDMA).

A produção de triacetina, produto formado após a produção de mono e diacetina, embora ter sido formada pequenas concentrações, sua produção foi analisada sob as mesmas condições supracitadas e os resultados estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Concentração de triacetina sob as resinas Amberlyst 36 (figura a e b, 80 °C e 90 °C respectivamente) e PS-EGDMA (figura c e d, 80 °C e 90 °C respectivamente) virgem, primeiro reuso e segundo reuso



Fonte: (próprio autor).

Analisando os gráficos da Figura 18, nota-se que a concentração de triacetina é muito baixa, em relação a concentração de monoacetina e diacetina, apresentada anteriormente pelas figuras 16 e 17, respectivamente, todavia seu comportamento pôde ser analisado. Constata-se que a variação entre os experimentos (virgem, primeiro e segundo reuso), não apresentou variação significativa, demonstrando, que as resinas (Amberlyst 36 e PS-EGDMA) não perderam atividade catalítica de uma batelada para outra.

Sendo assim, de acordo com os resultados apresentados, observa-se um comportamento bem próximo aos anteriores (consumo de reagentes e formação de produtos em tempos próximos), porém com um pequeno decréscimo na atividade catalítica (em torno de 10% nos experimentos à 80°C e 3% nos experimentos à 90°C), como observado nos experimentos do segundo reuso com a resina PS-EGDMA à 80 °C e 90 °C, respectivamente. A conversão máxima do glicerol (0,94 para a resina sintetizada PS-EGDMA) foi atingida próximo de 200 min de reação, comportamento similar observado nos gráficos anteriores.

A Tabela 6 apresenta as respectivas conversões máximas de glicerol obtidas em todos os experimentos realizados.

Tabela 6 - Conversões obtidas do glicerol

Experimento	Glicerol (X_G)	Tempo aprox. (min)
PS-80	0,94	190
PS-90	0,94	170
Amb-80	0,88	200
Amb-90	0,91	200
PS-80R1	0,87	250
PS-90R1	0,94	190
Amb-80R1	0,90	240
Amb-90R1	0,92	200
PS-80R2	0,80	360
PS-90R2	0,92	225
Amb-80R2	0,89	300
Amb-90R2	0,92	200

Fonte: (próprio autor).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, conclui-se que, na maioria dos experimentos, o glicerol atingiu conversões promissoras em relação aos experimentos realizados por Balaraju *et al.* (2010), nos quais encontraram a conversão do glicerol próxima de 95%.

Em comparação com a resina comercial, no geral, a conversão do glicerol utilizando a resina PS-EGDMA, mostrou-se mais atraente ao longo dos experimentos, com resultados satisfatórios e promissores.

Outro ponto evidenciado foi o baixo decaimento da atividade catalítica das resinas, conforme observado na Tabela 6. A conversão do glicerol utilizando as resinas pela segunda e terceira vez, atingiu valores próximos aos da resina virgem.

Tendo como base de cálculo a equação (9), reportada no item 3.10, a perda de atividade catalítica nas resinas foi de aproximadamente 8% (valor calculado no instante $t = 6h$, tempo total de reação), valor coerente quando comparado com os valores da Tabela 6, que reporta cerca de 3% de redução na conversão.

O tempo de reação referente à conversão máxima atingida do glicerol foi aproximadamente igual entre os experimentos.

4.4 Índice de intumescimento

O índice de intumescimento da resina PS-EGDMA encontrado no presente trabalho foi, em média 2,485, um valor coerente quando comparado com a faixa de valores encontrados por Theodoro *et al.* (2018) que varia entre 2,0674 a 3,037 utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente.

A resina comercial, Amberlyst 36, apresentou índice de intumescimento 1,725, ou seja, valor inferior ao encontrado para a resina PS-EGDMA. Comparando os valores obtidos do índice de intumescimento alcançado pelas resinas, a resina PS-EGDMA apresentou um valor 44% maior com relação à resina Amberlyst 36, característica que favorece a resina quando utilizada na reação em questão, pois permite a incorporação de um volume reacional maior, o qual estará em contato com os sítios ativos, ou seja, favorece a adsorção dos reagentes tanto no interior da resina quanto na superfície.

Um dos fatores que afeta o índice de intumescimento é a porosidade da resina, estudos apontam que o intumescimento aumenta quando se melhora a porosidade das resinas, ou seja, melhor distribuição e aumento no número de poros, pois o solvente fica retido nos poros (RABELO; COUTINHO, 1994). Os resultados de índice de intumescimento obtidos para a resina PS-EGDMA se mostraram mais vantajosos do ponto de vista de aplicação em catálise quando comparados aqueles encontrados para a resina comercial.

4.5 Volume Fixo de Poros

A análise do volume fixo de poros foi realizada antes dos experimentos apresentados na Tabela 3 e ao final do segundo reuso. A Tabela 7 mostra o volume fixo de poros encontrado para as resinas PS-EGDMA e Amberlyst 36.

Tabela 7 - Volume fixo de poros encontrado

Resina	Volume Fixo de Poros (cm ³ .g ⁻¹)
PS-EGDMA (virgem)	0,542
Amberlyst (virgem)	0,140
PS-EGDMA R2	0,511
Amberlyst R2	0,100

Fonte: (próprio autor).

De acordo com os resultados encontrados, percebe-se que não houve alteração significativa entre os valores antes e após os experimentos de catálise. O volume fixo de poros encontrado na resina PS-EGDMA foi cerca de 5 vezes superior com relação à resina comercial. Tal comportamento pode ser supostamente explicado devido a mistura tolueno / heptano (50 %) utilizada na formulação da resina PS-EGDMA, visto que a porcentagem de heptano na mistura interfere na formação dos poros na resina (RABELO; COUTINHO, 1994).

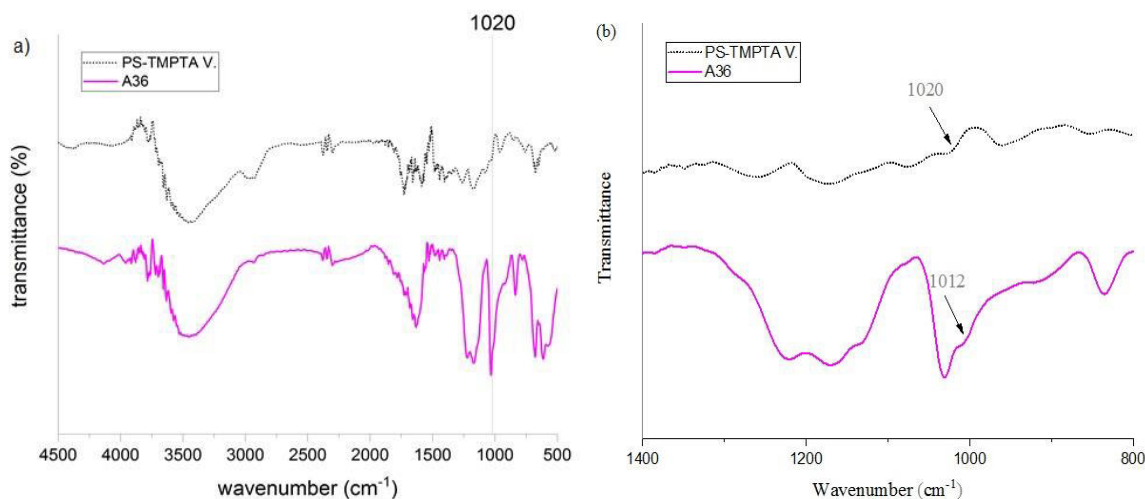
Em comparação com resultados encontrados na literatura, como por exemplo no trabalho desenvolvido por Theodoro *et al.* (2018), que por sua vez encontrou valores de volume fixo de poros na faixa de 0,346 – 0,389, os resultados obtidos no presente trabalho se mostraram ligeiramente superiores, conforme apresentado na Tabela 7.

A fim de avaliar outros reticulantes para formulação de novas resinas, como, por exemplo, o trimetilolprapano triacrilato, 1,8 – octadieno e o polietileno glicol, e verificar sua eficácia como catalisador na acetilação do glicerol, desenvolveu-se um planejamento experimental através do método Taguchi e os resultados serão apresentados de acordo com os tópicos a seguir.

4.6 Análise FTIR

Após a análise de Infravermelho por Transformada de Fourier, foi comprovada a presença dos grupos sulfônicos imobilizados nas resinas sintetizadas, e então, comparou-se a posição de seu espectro com o da resina comercial, conforme apresenta a Figura 19.

Figura 19 – Análise FTIR. a) Comparação entre os espectros obtidos com as resinas PS-TMPTA e Amberlyst 36, ambas virgens; (b) Ampliação da região onde se encontram os grupos sulfônicos nas resinas



Fonte (próprio autor).

A Figura 19 apresentou os espectros de infravermelho obtidos com as resinas PS-TMPTA e Amberlyst 36. Na resina sintetizada (PS-TMPTA), a presença do grupo éster foi identificada na região entre 1700-1800 cm^{-1} (GOMEZ-GONZALEZ *et al.*, 2014; JIMENEZ; CARBAL; MARIN, 2018) em posição de estiramento C=O (Figura 19 a). O pico na região entre 1010-1020 cm^{-1} (SOLIS MALDONADO *et al.*, 2017) confirma a presença dos grupos sulfônicos SO_3H (sítios catalíticos) na resina, apresentado pela Figura 19 b.

4.7 Método Taguchi

A ferramenta Taguchi têm sido muito utilizada para auxílio na otimização de produtos e processos (TAN *et al.*, 2017).

A fim de avaliar as melhores condições das variáveis envolvidas na síntese das novas resinas, bem como suas interações significativas, a ferramenta Taguchi L-27 foi utilizada para auxílio na formulação. A Tabela 8 apresenta as condições experimentais pré-estabelecidas.

Tabela 8 - Níveis das condições experimentais na formulação das resinas. PEG – Polietileno glicol, TMPTA – Trimetilolpropano triacrilato

Nível	Reticulante	Tempo Sulfonação (min)	Temperatura de sulfonação (°C)	% Reticulante
1	1,8 – Octadieno	30	30	2
2	PEG	60	45	6
3	TMPTA	90	60	10

Fonte: (próprio autor).

A partir da definição dos níveis das condições experimentais, foi então aplicado o planejamento Taguchi L-27 e estabelecidos os experimentos à serem realizados, conforme apresenta a Tabela 9.

Tabela 9 - Planejamento taguchi L-27. Ret. – Reticulante (1 = 1,8 – Octadieno; 2 = Polietileno glicol e 3 = Trimetilolpropano triacrilato), t. Sulf. - Tempo de sulfonação (1 = 30 min; 2 = 60 min e 3 = 90 min), T. Sulf. Temperatura de sulfonação (1 = 30 °C, 2 = 45 °C e 3 = 60 °C), RET % - Porcentagem de reticulante (1 = 2%, 2 = 6% e 3 = 10%)

Experimento	Ret.	t. Sulf. (min)	T. Sulf. (K)	Ret. (%)
1	1	1	1	1
2	1	1	2	2
3	1	1	3	3
4	1	2	1	2
5	1	2	2	3
6	1	2	3	1
7	1	3	1	3
8	1	3	2	1
9	1	3	3	2
10	2	1	1	1
11	2	1	2	2
12	2	1	3	3
13	2	2	1	2
14	2	2	2	3
15	2	2	3	1
16	2	3	1	3
17	2	3	2	1
18	2	3	3	2
19	3	1	1	1
20	3	1	2	2
21	3	1	3	3
22	3	2	1	2
23	3	2	2	3
24	3	2	3	1
25	3	3	1	3
26	3	3	2	1
27	3	3	3	2

Fonte: (próprio autor).

De acordo com a Tabela 9, pode-se observar que foram propostos 27 experimentos com condições experimentais distintas, visto que foram utilizados 4 fatores contendo 3 níveis cada um (tipo de reticulante: 1,8 - octadieno, polietileno glicol e TMPTA; tempo de sulfonação: 30, 60 e 90 minutos; temperatura de sulfonação: 30, 45 e 60 °C; porcentagem de reticulante: 2, 6 e 10%). Os

experimentos de 1 à 9, 10 à 18 e 19 à 27, correspondem aos reticulantes 1,8 - octadieno, polietileno glicol e TMPTA respectivamente.

Após a concepção das resinas, as mesmas foram submetidas ao processo de sulfonação para inserção dos grupos sulfônicos (sítios catalíticos) e, posteriormente, foram analisadas a variação de massa, capacidade de troca iônica e índice de intumescimento de cada uma das resinas, conforme apresenta a Tabela 10.

Tabela 10 - Resultado das propriedades das resinas obtidas do planejamento taguchi L-27. V. de massa - variação de massa; I. Intumescimento – Índice de Intumescimento; C.T.I. Capacidade de troca iônica

Experimento	V. de massa (%)	I. Intumescimento	C.T.I. (mmol/g)
1	-	-	-
2	-	-	-
3	-	-	-
4	-	-	-
5	-	-	-
6	-	-	-
7	-	-	-
8	-	-	-
9	-	-	-
10	-4,666	1,629	0,75
11	-9,24	2,040	0
12	-9,937	2,368	0
13	-	-	-
14	-9,942	10,890	1,375
15	-	-	-
16	-9,955	3,590	0
17	-9,865	1,022	1,282
18	-9,632	2,555	0,175
19	-0,347	1,117	0,15
20	-0,350	1,182	0,40
21	-5,307	166,766	2,025
22	-0,216	1,187	0,30
23	1,116	5,478	2,50
24	-1,657	1,220	0,30
25	0,188	1,305	0,90
26	-0,474	1,161	0,20
27	-3,878	2,357	0,35

Fonte: (próprio autor).

Na Tabela 10, a variação de massa foi um fator significativo no processo de produção dos catalisadores em relação ao tipo de reticulante utilizado. Nos experimentos foram utilizados 5 g de resina seca para o processo de sulfonação (conforme apresentado na seção da metodologia) e, como observado, os experimentos no intervalo de 10 à 18 (reticulante polietileno glicol) apresentaram maior perda de massa, devido ao possível processo de hidrólise sofrido durante a reação. Os experimentos realizados com o reticulante 1,8 – octadieno (intervalo de 1 à 9) não chegaram sequer à formação do copolímero.

A partir dos resultados obtidos das resinas, foi realizada uma análise destacando os pontos cruciais à serem levados em consideração quanto à formulação do catalisador, dentre eles a capacidade de troca iônica e o índice de intumescimento. Os experimentos de número 21 e 23 (reticulados com TMPTA sob as condições experimentais: 30 minutos de sulfonação, 60 °C, 10 % de reticulante e 60 minutos de sulfonação, 45 °C, 10 % de reticulante, para os experimentos 21 e 23 respectivamente) foram os que apresentaram maior capacidade de troca iônica, maior teor de reticulante (10 %), índice de intumescimento e variação de massa mínima (exceto no experimento 21 que apresentou -5,307, porém com índice de intumescimento altíssimo 166,766, favorecendo, desta forma, sua escolha), sendo então, selecionados para realização de um estudo, com estas condições experimentais, para encontrar um possível ponto ótimo, o qual está detalhado no tópico da superfície de resposta.

4.8 Superfície de resposta

A superfície de resposta é uma metodologia que envolve uma série de modelos matemáticos e estatística, de forma estratégica, para fornecer condições experimentais, em um determinado intervalo, a fim de encontrar um ponto ótimo (CORDOVA-VILLEGAS *et al.*, 2019).

Após a concepção das resinas do planejamento Taguchi L-27 e sulfonação das mesmas, suas propriedades foram avaliadas e, posteriormente, analisadas em conjunto a fim de associar as melhores características obtidas e encontrar uma nova formulação. Dentre as variáveis que se destacaram mais relevantes, pode-se destacar a temperatura e tempo da reação de sulfonação, com valores da

estatística F 343,859 e 153,8349, respectivamente, obtidos através do software Bioestat com a ferramenta Anova.

A partir dos dados coletados, foi então desenvolvido um Planejamento Composto Central Rotacional (PCCR), dentro do campo da superfície de resposta, concentrando-se nos pontos mínimo e máximo das variáveis supracitadas com a finalidade de encontrar o ponto ótimo neste intervalo (SILVA *et al.*, 2019; DA SILVA, 2020). A Tabela 11 mostra as condições fornecidas, através da análise dos dados obtidos do PCCR, para realização dos experimentos.

Tabela 11 - Condições experimentais do PCCR. T. Sulf. - Temperatura de sulfonação, t. Sulf. Tempo de sulfonação

Experimento	T. sulf. (K)	t. sulf. (min)
1	34,4	68,8
2	55,6	68,8
3	34,4	111,2
4	55,6	111,2
5	45	90
6	45	90
7	45	90
8	30	90
9	60	90
10	45	60
11	45	120

Fonte: (próprio autor).

De acordo com a Tabela 11, observa-se que foram propostos 11 experimentos variando a temperatura e tempo de sulfonação. Os limites adotados (34,4 à 60°C e 60 à 120 min) foram baseados nos resultados obtidos na Tabela 10.

Todos experimentos foram finalizados com pequenas variações de massa e, após o processo de lavagem e secagem das resinas, foram avaliados a capacidade de troca iônica e o índice de intumescimento (durante a reação, conforme apresentado na metodologia), especificamente das resinas PS-TMPTA-2 e PS-TMPTA-4. Os resultados da capacidade de troca iônica obtidos encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultado da capacidade de troca iônica das resinas provenientes do PCCR. (-) Resina se desintegrou durante a sulfonação

Experimento	Capacidade de troca iônica (mmol.g ⁻¹)
1	0
2	1,5
3	0
4	1,7
5	0,5
6	1,1
7	0,6
8	0
9	-
10	0
11	0,8

Fonte: (próprio autor).

Dentre os resultados da Tabela 12, destacam-se os experimentos 2 e 4 (resina PS-TMPTA – 2 e PS-TMPTA – 4) que apresentaram capacidade de troca iônica 1,5 e 1,7 mmol.g⁻¹ respectivamente com índices de intumescimento (avaliado em água, ao término da lavagem das resinas) de 7 e 2,47 respectivamente.

Por se tratar de duas resinas com capacidade de troca iônica próximas, porém com índices de intumescimento distintos, optou-se por utilizá-las para serem testadas em catálises avaliando seu desempenho e relação com suas propriedades adquiridas, para tal, foi utilizado um planejamento fatorial, o qual será descrito no tópico “Planejamento fatorial” a seguir.

4.9 Planejamento fatorial

Os experimentos realizados por fatorial (2^k), é uma ferramenta dentro do planejamento de experimentos (*Design of experiments*) de dois níveis destinada a selecionar variáveis (fatores) importantes e identificar seus efeitos na variável resposta, investigando todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores (DURAKOVIC, 2017).

A fim de avaliar o efeito das resinas sintetizadas no planejamento Taguchi L-27 em catálises, optou-se por selecionar o planejamento fatorial, visto que o mesmo têm sido muito utilizado em diversos experimentos e apresentado uma redução no número de experimentos (comparado à outra ferramenta estatística, na qual avalia-se múltiplas variáveis simultâneas) com confiabilidade estatística atestada (SIQUEIRA *et al.*, 2018).

No trabalho em questão, foi utilizado o modelo 2^2 , sendo dois fatores: temperatura e porcentagem de catalisador, e dois níveis: alto (90°C, 1% de catalisador) e baixo (80°C, 0,5% de catalisador). Os fatores e níveis foram escolhidos de acordo com estudos da literatura (ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013; KARNJANAKOM *et al.*, 2018) e limitações do laboratório (no caso da temperatura). A Tabela 13 apresenta as condições utilizadas.

Tabela 13 - Condições experimentais do planejamento fatorial. Temperatura: -1 (80°C), 1 (90°C); Porcentagem de catalisador: -1 (0,5%), 1 (1%)

Experimentos	Temperatura (°C)	Porcentagem de Catalisador (%)
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1

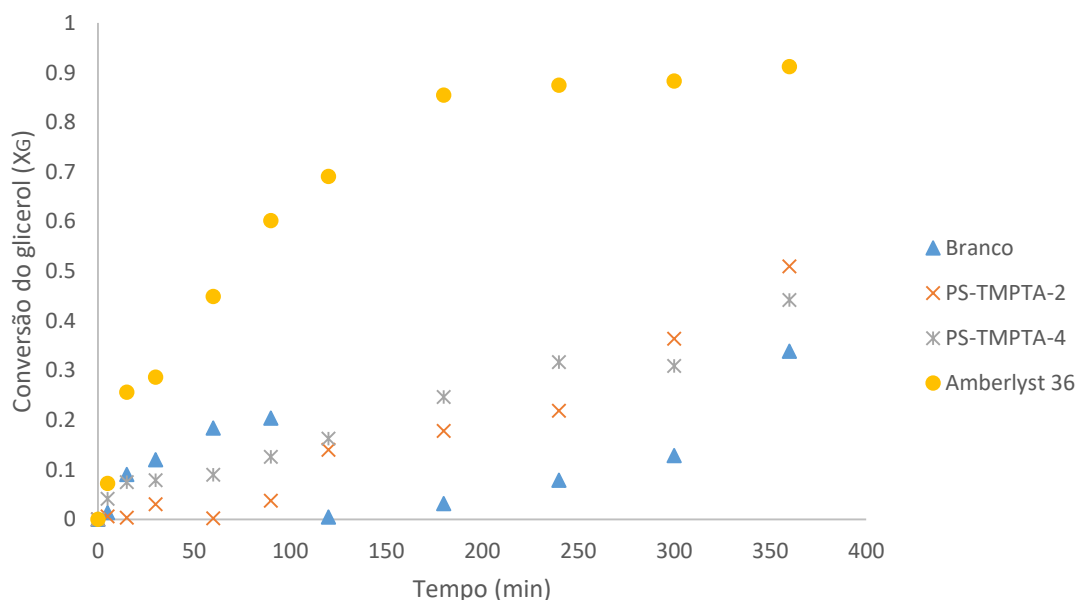
Fonte: (próprio autor).

Na Tabela 13, o sinal negativo na frente do número (-1) indica o nível baixo, e o número sem sinal (1) indica o nível alto dos limites adotados para o fatorial. Estas condições experimentais foram adotadas para a realização das catálises com as resinas PS-TMPTA-2 e PS-TMPTA-4 do Planejamento Composto Central Rotacional e a resina Amberlyst 36.

4.10 Catálises das resinas formuladas através do PCCR

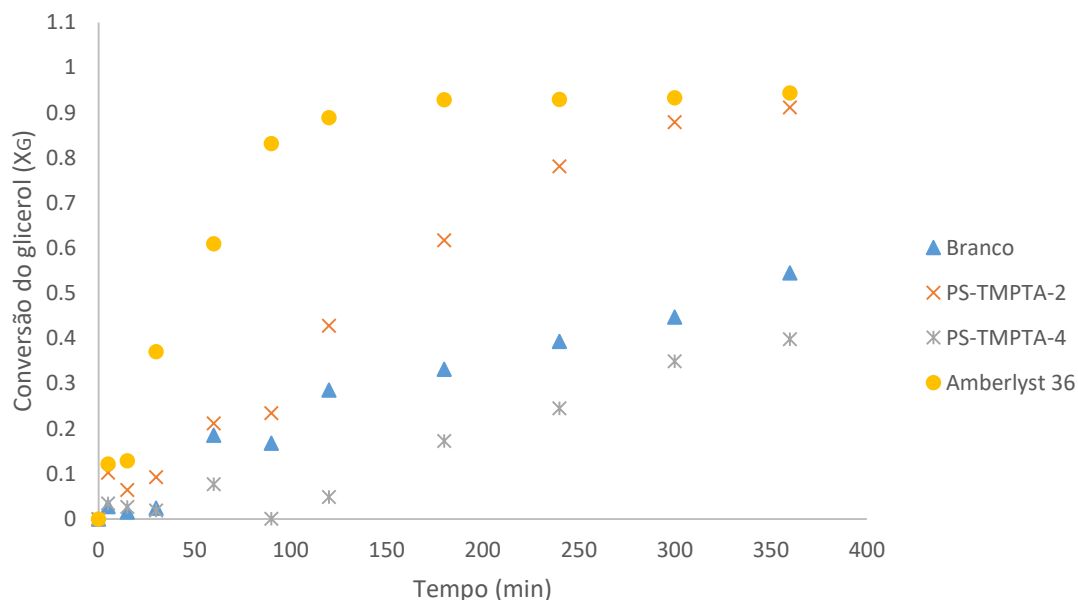
Após a concepção das novas resinas reticuladas com trimetilolpropano triacrilato – TMPTA (provenientes do Planejamento Composto Central Rotacional), as mesmas foram avaliadas em catálises, comparando seu desempenho em relação à resina comercial Amberlyst 36. As Figuras 20 e 21 apresentam a conversão do glicerol sob as resinas sintetizadas e a resina comercial.

Figura 20 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador



Fonte: (próprio autor).

Figura 21 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador

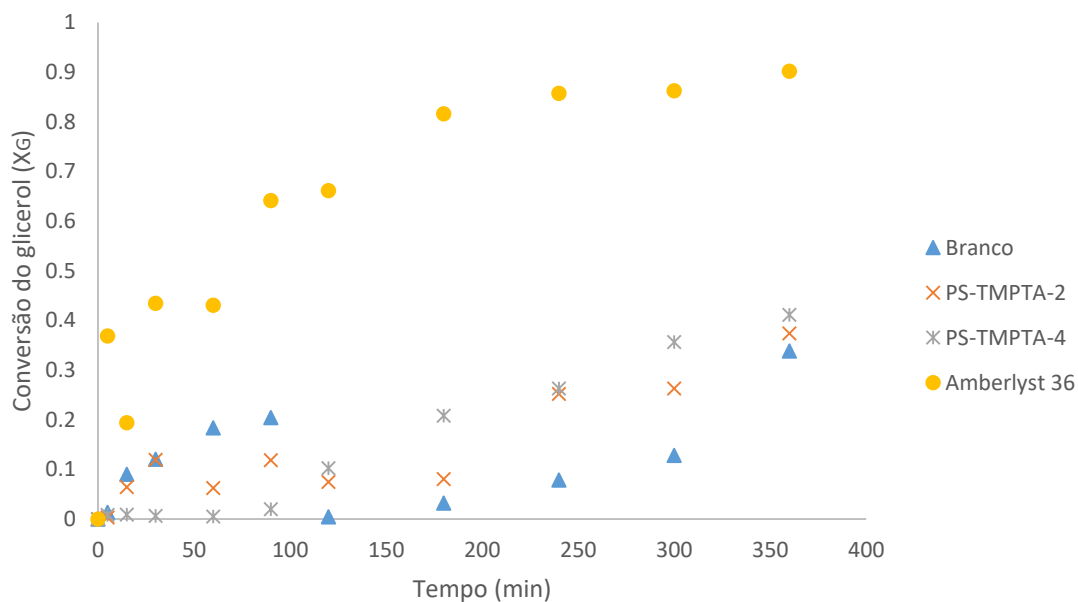


Fonte: (próprio autor).

De acordo com as Figuras 20 e 21, observa-se uma pequena diferença na conversão do glicerol com os experimentos “branco” e com a resina PS-TMPTA-4 sob as temperaturas 80 e 90 °C. A resina Amberlyst 36 não apresentou diferença significativa com a mudança de temperatura, em contrapartida a resina PS-TMPTA-2 apresentou uma considerável mudança em seu desempenho, saindo de 0,5 de conversão à 80 °C para 0,9 de conversão à 90 °C.

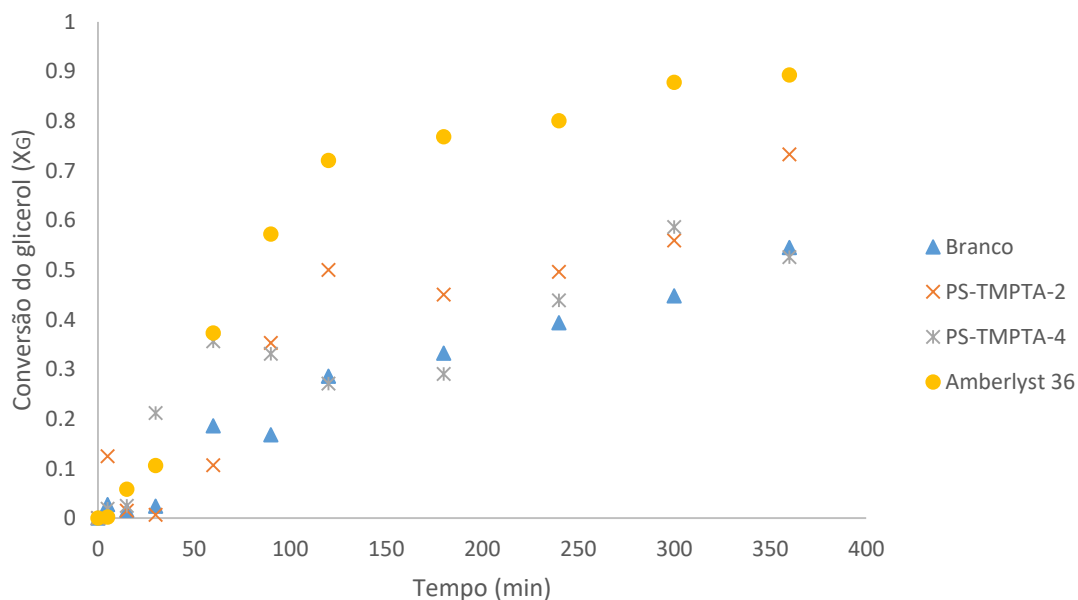
Conforme apresentado na Tabela 13, o planejamento pré-estabelecido para a realização das catálises consiste em experimentos variando, além da temperatura, a porcentagem de catalisador. As Figuras 20 e 21 apresentaram os experimentos realizados com 1% de catalisador e, as figuras 22 e 23, apresentam os experimentos realizados sob as mesmas condições supracitadas, modificado apenas a porcentagem dos catalisadores.

Figura 22 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 0,5% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador



Fonte: (próprio autor).

Figura 23 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 0,5% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador



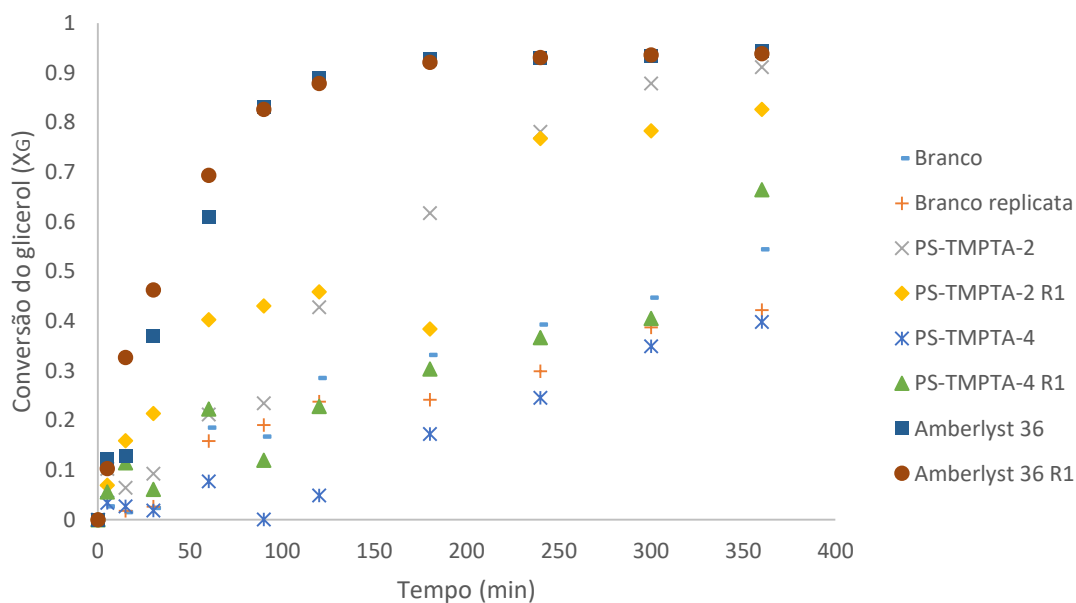
Fonte: (próprio autor).

Conforme apresentado nos gráficos das Figuras 22 e 23, pode-se observar que a resina Amberlyst 36 apresentou comportamento aproximadamente constante, independente da variação de temperatura estabelecida (comportamento análogo nas Figuras 20 e 21). Os experimentos com a resina PS-TMPTA-4 e o “branco”, não apresentaram variação significativa, tanto na temperatura quanto na porcentagem de catalisador (em específico o experimento com a resina PS-TMPTA-4), conforme visto anteriormente nos experimentos realizados com 1% de catalisador.

O experimento realizado com a resina PS-TMPTA-2 apresentou uma conversão do glicerol considerada baixa à 80 °C, visto que foi praticamente igual ao experimento branco, de aproximadamente 0,35, ou seja, sem efeito da resina presente no meio reacional. Em contrapartida o experimento realizado à 90 °C atingiu uma conversão de 0,73 salientando, desta forma, comportamento dependente da temperatura, conforme visto anteriormente nas Figuras 20 e 21.

A fim de avaliar o decaimento catalítico das resinas, realizou-se todos os experimentos supracitados e os resultados foram comparados com os resultados obtidos com as resinas virgem. A Figura 24 apresenta os experimentos realizados à 80 °C com concentração 1% de catalisador.

Figura 24 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador e Branco replicata - replicata do experimento branco. R1



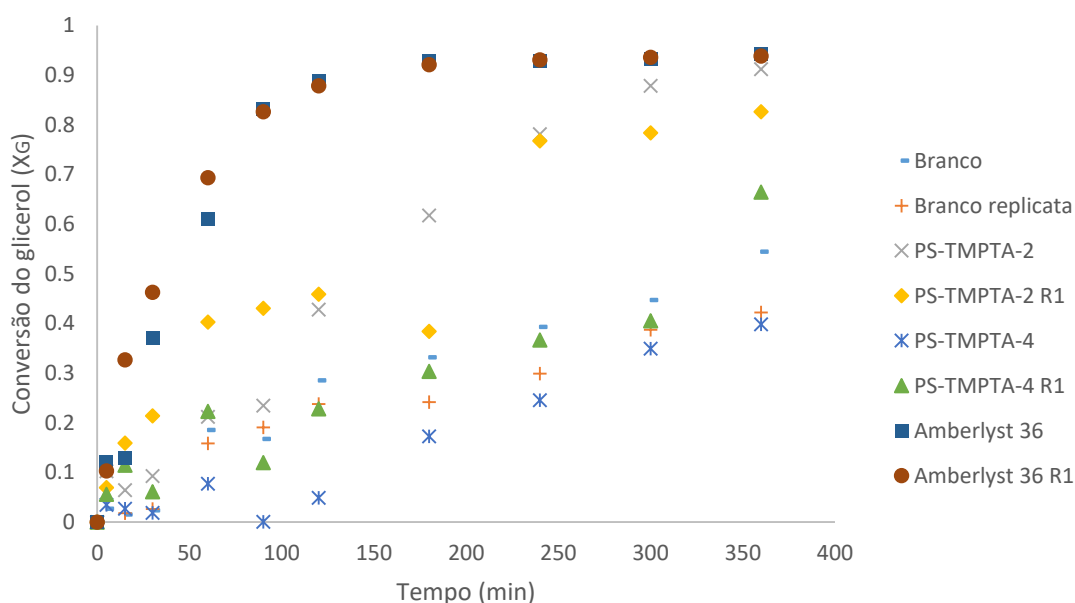
Fonte: (próprio autor).

De acordo com o gráfico apresentado na figura 24 é possível observar uma divergência entre os pontos comparados entre resina virgem e resina com primeiro reuso (no caso do experimento com a resina PS-TMPTA-2), porém com um pequeno aumento na conversão do glicerol no experimento com a resina do primeiro reuso. No experimento branco, nota-se um comportamento similar, porém com pontos mais próximos nos intervalos avaliados.

Nos experimentos com a resina Amberlyst 36 e no experimento com a resina PS-TMPTA-4, observa-se um comportamento com perfis com menor dispersão, com pontos bem definidos. O desempenho das resinas, no geral, foi semelhante, não demonstrando nenhuma perda catalítica considerável.

Os experimentos à 90 °C estão apresentados na Figura 25 a seguir.

Figura 25 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. Branco - reação sem catalisador e Branco replicata - replicata do experimento branco. R1 - primeiro reuso



Fonte: (próprio autor).

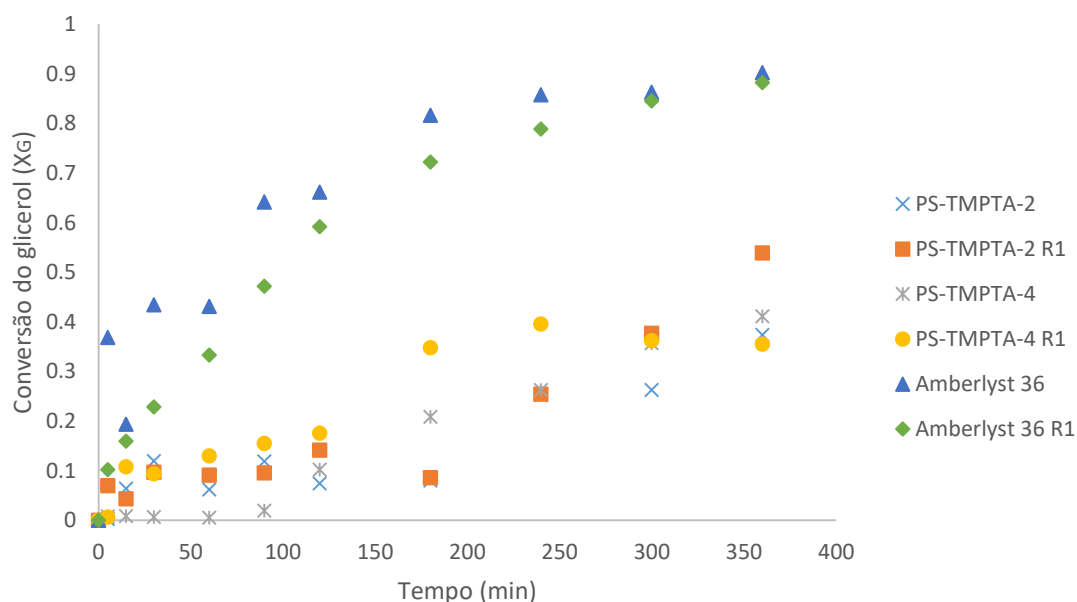
Analisando o gráfico da Figura 25, observa-se um comportamento semelhante entre os experimentos com as resinas virgem e primeiro reuso, indicando perda de atividade catalítica desprezível. O experimento realizado com a resina PS-TMPTA-2-R1, percebe-se um *outlier* no intervalo de 150 a 200 minutos, dentre outros pontos no início da reação, porém o comportamento desenvolveu-se

de forma proporcional ao experimento com a resina virgem, atingindo, ao final da reação, uma conversão em torno de 0,83 para o glicerol, próximo a conversão com a resina virgem. O experimento branco (réplica) teve um comportamento semelhante ao primeiro experimento branco, permanecendo contínuo até o final da reação, com uma variação mínima, considerada desprezível.

Examinando o desempenho da resina PS-TMPTA-4, nota-se uma pequena diferença ao longo da reação entre as conversões atingidas pela resina virgem e o reuso, de maneira que, ao final da reação a conversão do glicerol atingiu cerca de 63 %, ou seja, resultado superior ao alcançado pela resina virgem. O reuso da resina Amberlyst 36, como visto anteriormente nos gráficos apresentados, mostrou comportamento proporcional ao experimento comparado (Amberlyst 36 virgem), com pequenas diferenças, consideradas desprezíveis, ao longo da reação.

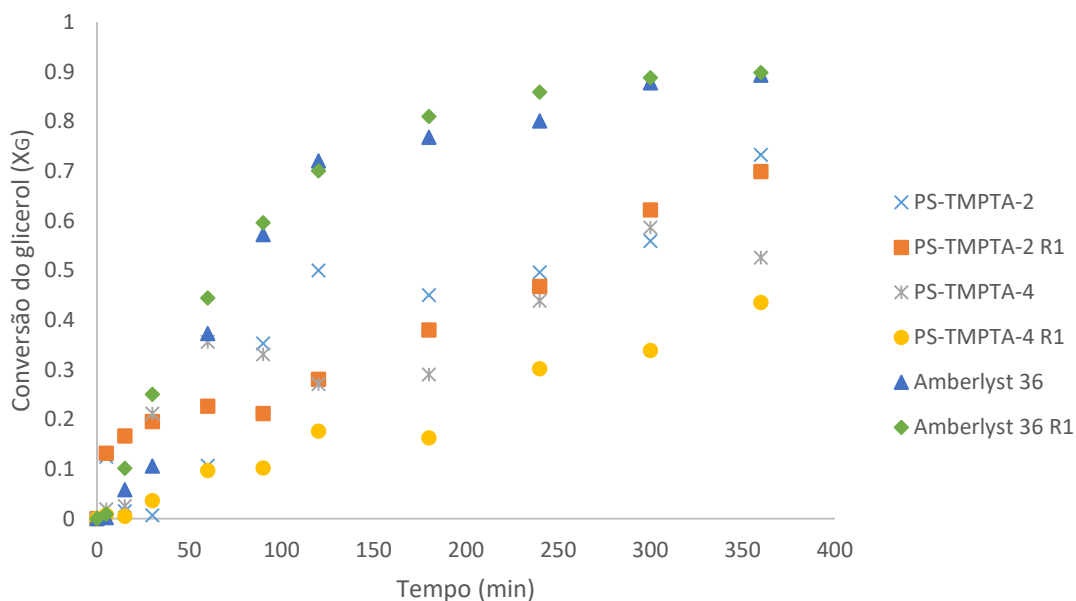
Foram realizados experimentos com os mesmos catalisadores antes usados (Amberlyst 36, PS-TMPTA-2 e PS-TMPTA-4) com uma porcentagem de 0,5 % m/v e seus resultados foram comparados com aqueles alcançados com a resina virgem. Os gráficos a seguir apresentam os resultados obtidos.

Figura 26 - Acetilação do glicerol à 80 °C sob 350 rpm, 0,5 % de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. R1 - primeiro reuso



Fonte: (próprio autor).

Figura 27 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 0,5 % de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente. R1 - primeiro reuso



Fonte: (próprio autor).

De acordo com os gráficos representados pelas Figuras 26 e 27, o comportamento das resinas na conversão do glicerol e desempenho catalítico ao longo da reação, foram semelhantes em relação aos experimentos realizados com 1 % de catalisador. Na figura 26, a resina Amberlyst 36 permaneceu com a conversão próxima aos 90 %, enquanto a resina PS-TMPTA-2 e resina PS-TMPTA-4 apresentaram 50 % e 40 % de conversão, respectivamente.

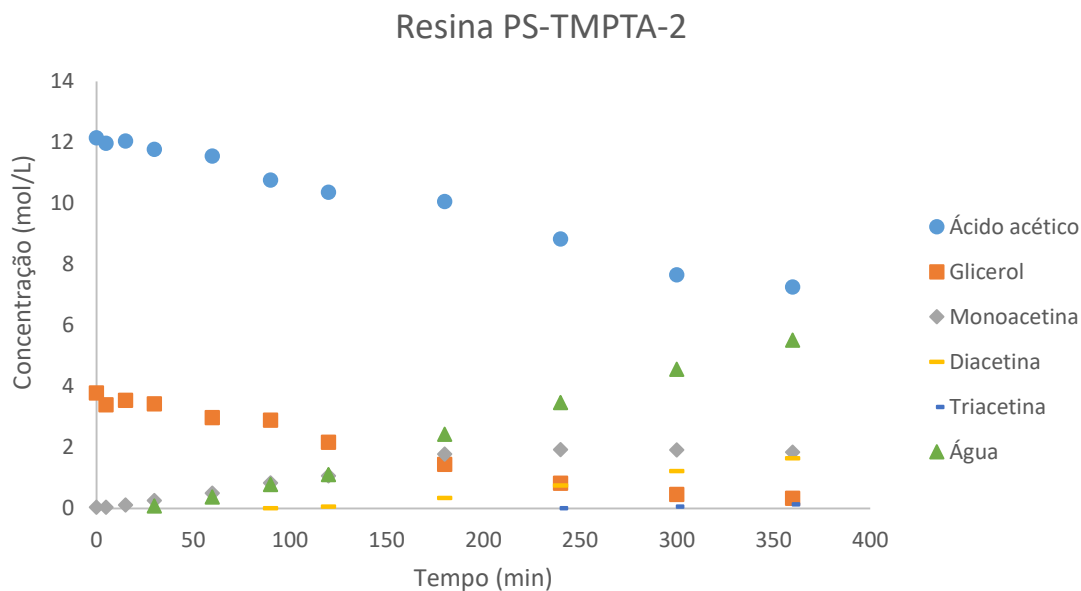
Analisando o gráfico da Figura 27, observa-se que o comportamento das resinas virgem e primeiro reuso permaneceram constantes e crescentes com pontos menos dispersos e mais próximos da linha de tendência. A resina Amberlyst 36 manteve seu padrão de conversão próximo aos 90 %, a resina PS-TMPTA-2 com conversão próxima aos 73% e a resina PS-TMPTA-4 aos 40%.

Avaliando o comportamento das resinas sob condições distintas, temperaturas diferentes, porcentagem de catalisador e tempo de sulfonação (condição de produção das resinas), testifica-se, através das análises dos gráficos, que a resina PS-TMPTA-2 apresentou-se mais favorável a este tipo de reação em vez da resina PS-TMPTA-4, em termos de conversão genérica do glicerol.

A fim de comparar a formação de produtos obtidos com a resina PS-TMPTA-2 com a da resina Amberlyst 36, os gráficos apresentados pelas Figuras

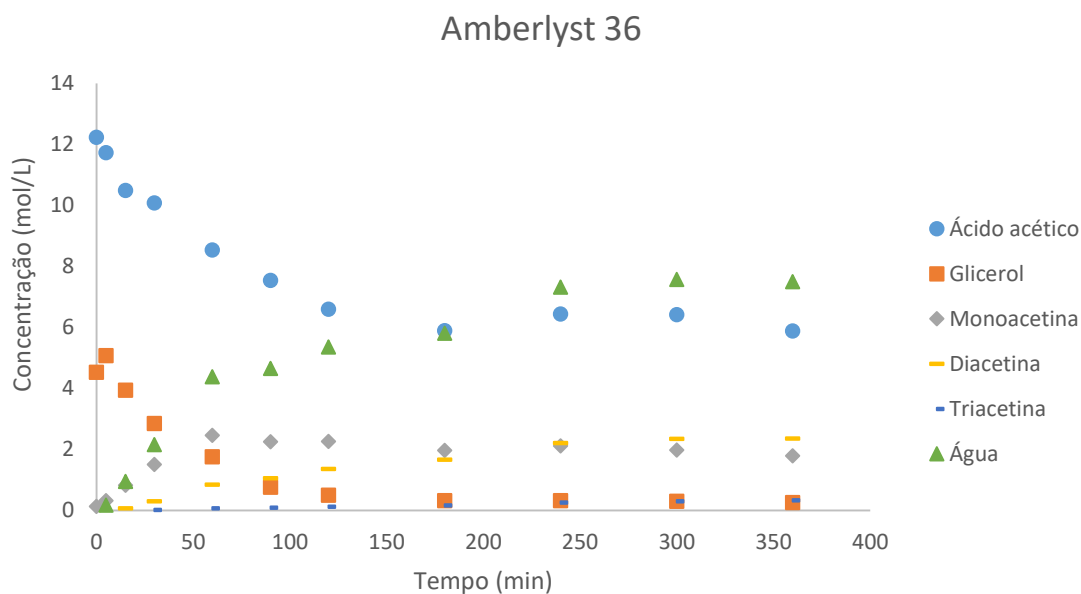
28 e 29, a seguir, apresentam as concentrações obtidas dos produtos da reação em questão.

Figura 28 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente



Fonte: (próprio autor).

Figura 29 - Acetilação do glicerol à 90 °C sob 350 rpm, 1% de catalisador, razão molar entre o ácido acético e glicerol 4:1 respectivamente



Fonte: (próprio autor).

Analisando os gráficos das Figuras 28 e 29, observa-se um comportamento similar entre os experimentos realizados com as resinas PS-TMPTA-2 e Amberlyst 36, porém com algumas divergências. A concentração do glicerol, em ambos os gráficos, atinge seu consumo total (conversão de equilíbrio), porém, em tempos diferentes. No experimento com a resina PS-TMPTA-2 a conversão de equilíbrio é atingida próximo ao término da reação (360 minutos), com uma concentração de monoacetina e diacetina próximo de 2 mol.L^{-1} , uma insignificante produção de triacetina e concentração final de ácido acético próximo de 7 mol.L^{-1} .

No experimento realizado com a resina Amberlyst 36 (Figura 29), a conversão de equilíbrio do glicerol é atingida próximo à 180 minutos de reação (mais rápida que o experimento com a resina PS-TMPTA-2), e concentração de monoacetina e diacetina próximo de 2 mol.L^{-1} com uma insignificante produção de triacetina e concentração próxima de 6 mol.L^{-1} de ácido acético.

Em ambos experimentos, os produtos obtidos ao final da reação apresentaram concentrações próximas, demonstrando que as resinas apresentaram comportamentos semelhantes. Entretanto, o experimento realizado com a resina Amberlyst 36, a formação da diacetina iniciou-se com antecedência, em relação ao experimento com a resina PS-TMPTA-2, e a concentração de ácido acético diminuiu cerca de 16% a mais que no experimento com a resina sintetizada.

Todavia vale a pena enfatizar que as resinas (Amberlyst 36 e resina PS-TMPTA-2) apresentaram desempenho similares, atingindo conversões próximas, porém com propriedades diferentes, como capacidade de troca iônica (Amberlyst 36 – $5,45 \text{ mmol.g}^{-1}$; Resina PS-TMPTA-2 – $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$) e índice de intumescimento (Amberlyst 36 – 1,7; Resina PS-TMPTA-2 – 7).

A fim de comparar as resinas produzidas com a resina comercial, a Tabela 14 apresenta as propriedades das resinas sintetizadas no presente trabalho e as da resina comercial Amberlyst 36.

Tabela 14 - Comparação entre as propriedades das resinas sintetizadas e comercial. O tempo utilizado para o cálculo do turnover number foi de 6 horas (tempo final da reação)

Resinas	Temperatura experimental (°C)	Turnover Number (h ⁻¹)	Índice de intumescimento	Capacidade de troca iônica (mmol.g ⁻¹)
Amberlyst 36	80	8,63	1,72	5,40
PS-EGDMA	80	17,37	2,48	3,45
PS-TMPTA-2	80	18,44	7,00	1,50
PS-TMPTA-4	80	16,90	2,47	1,70

Fonte (próprio autor).

Analisando a Tabela 14, observa-se uma grande diferença entre as propriedades da resina comercial comparada com as resinas sintetizadas no presente trabalho. Em termos de capacidade de troca iônica, a resina comercial apresentou um valor três vezes maior que duas resinas sintetizadas (PS-TMPTA-2 e PS-TMPTA-4) e quase o dobro do valor obtido com a resina PS-EGDMA. Em contrapartida, o índice de intumescimento da resina comercial foi menor do que as resinas sintetizadas. As resinas PS-EGDMA e PS-TMPTA-4 apresentaram o dobro do valor obtido com a resina comercial e a resina PS-TMPTA-2 apresentou valor quatro vezes maior.

No entanto, nos resultados apresentados das catálises utilizando as resinas supracitadas, a conversão máxima obtida do glicerol ocorreu em tempos próximos com valores semelhantes, ou seja, embora a resina comercial tenha apresentado maior quantidade de sítios catalíticos que as resinas sintetizadas, o comportamento de ambas foi bem semelhante.

A fim de corroborar com a hipótese adotada (em relação ao distanciamento entre os pontos de reticulação, facilitando a acessibilidade aos sítios catalíticos), os resultados obtidos com a análise do *turnover number* demonstraram que as resinas

sintetizadas apresentaram um rendimento catalítico melhor que a comercial (mais que o dobro) ainda que ambas apresentem o mesmo tipo de sítio catalítico (grupo sulfônico).

Por se tratar do mesmo tipo de sítio catalítico, porém com quantidades diferentes ($5,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ para a resina comercial e $3,45 \text{ mmol.g}^{-1}$, $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $1,7 \text{ mmol.g}^{-1}$ para as resinas PS-EGDMA, PS-TMPTA-2 e PS-TMPTA-4 respectivamente), fica notória a influência do reticulante no desempenho final dos catalisadores.

5 CONCLUSÃO

Foram sintetizadas resinas poliméricas à base de estireno com diferentes reticulantes, a fim de expandir (com o reticulante) a ligação entre as cadeias da resina, tendo em vista, após a reação de sulfonação, aumentar a acessibilidade aos sítios catalíticos da resina, conseqüentemente aumentar a capacidade de troca iônica da mesma, e avaliar o seu desempenho na reação de acetilação do glicerol comparando com a resina comercial Amberlyst 36.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se considerar que as resinas sintetizadas PS-EGDMA (poliestireno de dimetacrilato de etilenoglicol) e PS-TMPTA (poliestireno-co-triacrilato de trimetilolpropano), possuem atividade catalítica promissora em comparação com a resina comercial (em específico a PS-TMPTA-2 e PS-EGDMA), quando avaliadas na acetilação do glicerol sob mesmas condições experimentais.

A primeira resina sintetizada (PS-EGDMA), apresentou bom desempenho na reação estudada, visto que há uma notável diferença na capacidade de troca iônica das resinas, conforme descrito anteriormente na seção de resultados, sendo $3,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $5,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ para as resinas PS-EGDMA e Amberlyst 36, respectivamente e índice de intumescimento de 2,485 para a resina PS-EGDMA e 1,725 para a Amberlyst 36.

Constatou-se que ambas as resinas (PS-EGDMA e Amberlyst 36) atingiram conversões bem próximas, apesar da diferença na capacidade de troca iônica. Tal resultado pôde ser avaliado através do cálculo do *turnover number* ($8,63 \text{ h}^{-1}$ para a resina Amberlyst 36 e $17,37 \text{ h}^{-1}$ para a resina PS-EGDMA), e constatado melhor desempenho à resina PS-EGDMA, possivelmente devido à melhor acessibilidade aos sítios catalíticos.

A resina desenvolvida com TMPTA apresentou um bom desempenho como catalisador, em termos de conversão do glicerol, atingindo em torno de 90% (reação à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ com 1% de catalisador) com capacidade de troca iônica $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ (menor que as resinas testadas anteriormente, comercial e sintetizada), porém com índice de intumescimento 7 (em água).

Com base nestes resultados, nota-se que a relação entre o intumescimento da resina conseqüente aumento da acessibilidade aos sítios catalíticos, promove um melhor desempenho ao catalisador sintetizado (com *turnover number* $18,44 \text{ h}^{-1}$

para a resina PS-TMPTA-2) em relação ao comercial ($8,63 \text{ h}^{-1}$), corroborando a hipótese adotada no princípio do trabalho.

Outro aspecto interessante foi a análise do decaimento catalítico, o qual apresentou resultados favoráveis com mínima desativação dos sítios catalíticos das resinas sintetizadas. Este ponto é de extrema importância, visto que o catalisador, além de ser facilmente recuperado no processo, ainda apresenta atividade catalítica estável.

Desse modo, torna-se pertinente, como sugestão futura, dar continuidade ao estudo da sulfonação dessas resinas com diferentes reticulantes, a fim de aumentar a quantidade de sítios catalíticos, visto que eles se mostram mais acessíveis, em relação às resinas reticuladas com divinilbenzeno, como apresentado nos resultados do turnover number e nas respectivas catálises.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L. G. *et al.* Prediction of resin textural properties by vinyl/divinyl copolymerization modeling. **Polymer**, v. 129, p. 21–31, 2017.
- AGUIAR, L. G. **Auxílio Regular Fapesp nº 2017/26985-4 - Relatório Parcial**. [s.l.: s.n.], 2019. 29 p.
- ALI, S. H.; MERCHANT, S. Q. Kinetic Study of Dowex 50 Wx8-Catalyzed Esterification and Hydrolysis of Benzyl Acetate. **Industry Engineering Chemical**, p. 2519–2532, 2009.
- ALI, S. W.; MALIK, M. A.; YASIN, T. Economical and environmentally friendly synthesis of strong cation-exchange resins from macroporous styrene–divinylbenzene copolymers. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 2, p. 559–570, 2016.
- ALISMAEEL, Z. T. *et al.* Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, v. 234, p. 170–176, February 2018.
- APARECIDA, M.; AURELIO, M. Revisão. v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.
- BALARAJU, M. *et al.* Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 249–253, 2010.
- BANU, I. *et al.* Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275 . Product yields and process kinetics. **Renewable Energy**, 2019.
- BECKER, C. M. Obtenção e Caracterização de Polieletrólitos Sulfonados a Base de Copolímeros Estirênicos para Membranas Poliméricas. **生化学 Bioquímica**, v. 7, n. 3, p. 213–221, 2007.
- BETIHA, M. A. *et al.* **A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous-homogenous catalyst**. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 182
- BOUDART, M. Heterogeneous catalysis by metals. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 30, n. 1–2, p. 27–38, 1985.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- CARPEGIANI, J. A. **Study of mathematical modeling of glycerol acetylation with different catalysts**. 2020. Dissertação (Mestrado em ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

- COLOMBO, K. B. A. A. C. Utilização de Catalisadores Heterogêneos na Produção de Biodiesel. **Evidência**, v.9, n. 1-2, p.7-16, 2009.
- CORDOVA-VILLEGAS, L. G. *et al.* Response Surface Methodology for Optimization of Enzyme-Catalyzed Azo Dye Decolorization. **Journal of Environmental Engineering (United States)**, v. 145, n. 5, p. 1–10, 2019.
- COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L. da; GOMES, A. S. Suportes Poliméricos para Catalisadores Sulfônicos: Síntese e Caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 31–37, 2004.
- COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L. da; GOMES, A. S. Suportes poliméricos para catalisadores sulfônicos: síntese e caracterização. **Polímeros**, v. 14, n. 1, p. 31–37, 2005.
- COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Porous volume determination of styrene-divinylbenzene copolymers by water uptake measurements. **Polymer Bulletin**, v. 29, n. 3, p. 119–126, 1987.
- COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Scanning Electron Microscopy Study of Styrene - Divinylbenzene Copolymers. **Europe Polymer Journal**, v. 28, n. 12, p. 1553–1557, 1992.
- COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 222–233, 2001.
- DA SILVA, V. F. L. **Mathematical modelling of homogeneous and heterogeneous catalysis of the esterification between isoamyl alcohol and acetic acid**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.
- DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 14–21, 2012.
- DURAKOVIC, B. Design of experiments application, concepts, examples: State of the art. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences**, v. 5, n. 3, p. 421–439, 2017.
- FERREIRA, P. *et al.* Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 481–484, 2009.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2009.

FRYHLE, T.Q.; SOLOMONS, G.; B, C. **Química Orgânica**. 9.ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009.

GELOSA, D. *et al.* Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 25, p. 6536–6544, 2003.

GOMEZ-GONZALEZ, S. E. *et al.* Trivalent chromium removal from aqueous solutions by a sol-gel synthesized silica adsorbent functionalized with sulphonic acid groups. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 394–404, 2014.

JIMENEZ, A. R.; CARBAL, J. M.; MARIN, S. C. Synthesis of a proton exchange membrane from n-butyl acrylate/styrene modified with Fe₂O₃ for fuel cells. **Contemporary Engineering Sciences**, v. 11, n. 50, p. 2449–2456, 2018.

KARNJANAKOM, S. *et al.* Ultrasound-assisted acetylation of glycerol for triacetin production over green catalyst: A liquid biofuel candidate. **Energy Conversion and Management**, v. 173, p. 262–270, July 2018.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 3, n. 5, p. 783–792, 1998.

LEOCORBO, V.; MARR, P. C.; SHERRINGTON, D. C. Reversibly collapsible macroporous poly (styrene-divinylbenzene) resins. **Polymer**, v. 41, p. 7273–7277, 2000.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3.ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2000.

LIAO, X. *et al.* Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7–8, p. 988–993, 2009.

LUNA, F. J. Modificação de Zeólitas para uso em Catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MELERO, J. A. *et al.* Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: Synthesis of bioadditives to petrol fuel. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1782–1791, 2007.

MONTEIRO, M. R. *et al.* Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, November 2018.

MORAES CALVALCANTE, P. M. *et al.* Proposta de preparação e caracterização de ésteres: Um experimento de análise orgânica na graduação. **Educacion**

Química, v. 26, n. 4, p. 319–329, 2015.

NEBEL, B.; MITTELBACH, M.; URAY, G. Determination of the Composition of Acetylglycerol Mixtures by ^1H NMR Followed by GC Investigation. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 22, p. 8712–8716, 2008.

OLIVEIRA, S. A. de. **Avaliação cinética e pontencial do Nb_2O_5 obtido a partir de um complexo de nióbio para formação de oleato de metila**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

PINTO, B. P.; MOTA, J. 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. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 135–149, 2017.

RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Porous Structure Formation and Swelling Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers. **Europe Polymer Journal**, v. 30, n. 6, 1994.

REZAYAT, M.; GHAZIASKAR, H. S. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15 R. **Green Chemistry**, v. 11, p. 710–715, 2009.

REZENDE, S. M. De *et al.* Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 186–192, 2005.

ROBERTS, M. W. Birth of the catalytic concept (1800-1900). **Catalysis Letters**, v. 67, n. 1, p. 1–4, 2000.

ROCHA, R. P. **Processos de purificação/valorização do glicerol proveniente da produção de biodiesel**. (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2009.

SILVA, R. W. V. da *et al.* Uso da metodologia de superfície de resposta na otimização da extração de compostos fenólicos da casca dos frutos de *Hymenaea courbaril* L. (Jatobá). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 22, 2019. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232019000100450&tlng=pt. Acesso em: 7 dez. 2020.

SIQUEIRA, D. D. *et al.* Otimização da Funcionalização de um Polímero Biodegradável Utilizando Planejamento Fatorial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2017, p. 192–198, 2018.

SOLIS MALDONADO, C. *et al.* Synthesis and characterization of functionalized alumina catalysts with thiol and sulfonic groups and their performance in producing 5-hydroxymethylfurfural from fructose. **Fuel**, v. 198, p. 134–144, 2017.

STOLARCZYK, E. U.; GROMAN, A.; ŁUNIEWSKI, W. Development and validation of the GC method for the quantitative determination of semi-volatile solvents in the pharmaceutical substance bosentan. **Acta poloniae pharmaceutica**, v. 71, n. 6, p. 1107–1113, 2014.

STOUGIE, L. *et al.* Environmental, economic and exergetic sustainability assessment of power generation from fossil and renewable energy sources. **International Journal of Energy Research**, v. 42, n. 9, p. 2916–2926, 2018.

TAN, Y. H. *et al.* Application of RSM and Taguchi methods for optimizing the transesterification of waste cooking oil catalyzed by solid ostrich and chicken-eggshell derived CaO. **Renewable Energy**, v. 114, n. PB, p. 437–447, 2017.

TEJERO, M. A. *et al.* Applied Catalysis A: General Esterification of levulinic acid with butanol over ion exchange resins. **Applied Catalysis A, General**, v. 517, p. 56–66, 2016.

THEODORO, T. R. *et al.* Sulfonated poly (styrene-co-ethylene glycol dimethacrylate) with attractive ion exchange capacity. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 11, p. 2759–2765, 2018.

TODA, T. *et al.* Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin. **Industry Engineering Chemistry**, v.48, p. 1816–1823, 2009.

TORO, C. A.; RODRIGO, R.; CUELLAR, J. Sulfonation of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads: Effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 9, p. 1325–1336, 2008.

VALLE, C. D. *et al.* Effect of the sulfonation on the swollen state morphology of styrenic cross-linked polymers. **Polymers**, v. 12, n. 3, 2020.

WANG, Y. *et al.* Polystyrene resins cross-linked with di- or tri(ethylene glycol) dimethacrylates as supports for solid-phase peptide synthesis. **Tetrahedron**, v. 62, n. 20, p. 4948–4953, 2006.

YURKANIS, B. P. **Química Orgânica**. 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

ZHOU, L.; AL-ZAINI, E.; ADESINA, A. A. Catalytic characteristics and parameters

optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. **Fuel**, v. 103, p. 617–625, 2013.