UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

PRODUÇÃO E PROPRIEDADES DE ÁLCOOIS
GRAXOS ETOXILADOS COM DISTRIBUIÇÃO
ESTREITA DE OLIGÔMEROS

Carmen Sílvia Bentivoglio Ruiz

Dissertação de Mestrado

ORIENTADOR: José Atílio Vanin

São Paulo
1997

“Produção e Propriedades de Álcoois Graxos Etoxilados com Distribuição Estreita de Oligômeros”

CARMEN SILVIA BENTIVOGLIO RUIZ

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Mestre em Ciências - Área: Físico-Química

Aprovado por:

Prof. Dr. JOSÉ ATÍLIO VANIN
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. PETER WILHELM TIEDEMANN
IQ - USP

Prof. Dr. GIL ANDERY DA SILVA
EP - USP

SÃO PAULO
12 DE NOVEMBRO DE 1997

Ao

José Eduardo, com todo o meu amor

À minha mãe, minha incentivadora

Ao Oswaldo, um exemplo....

Agradecimentos

Agradeço a todos, sem distinção, que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse alcançar mais esta etapa da minha vida, porém, gostaria de ressaltar alguns nomes.

Primeiramente gostaria de agradecer ao apoio do Prof. Oswaldo Felipe Júnior pela orientação informal desta dissertação. Sua enorme paciência e disponibilidade em todos os momentos em que solicitei sua colaboração foram primordiais para a finalização deste trabalho. Oswaldo, voce é um exemplo de profissional a ser seguido. Muito obrigado!

Ao Prof. José Atilio Vanin pela orientação deste trabalho e por permitir a execução de um projeto de forma coordenada entre a Universidade e a Indústria. Espero continuar tendo o privilégio de trabalhar sob sua orientação.

À Oxiteno, principalmente na pessoa do Sr. Pedro Wongtschowski, que autorizou a execução e divulgação deste trabalho.

A todos os profissionais do Centro de Pesquisa da Oxiteno - Mauá pelo apoio na execução do trabalho experimental e que de alguma forma participaram deste projeto.

Ao José Eduardo, amigo e companheiro, agradeço o amor e a amizade que temos compartilhado, além de sua paciência nos momentos em que a minha paciência é inexistente. Não posso deixar de agradecer o apoio, a compreensão e a segurança transmitidos no momento da decisão de retornar à Universidade. Por todo esse carinho mútuo, Deus nos presenteou com muito amor.

À minha mãe, pelo incentivo permanente em todos os momentos da minha vida e pela paciência que tem até hoje com uma filha tão teimosa. Gostaria de poder ser também uma “grande mãe” como a senhora.

Ao Prof. Gilberto O. Chiérice, docente do Instituto de Química da USP de São Carlos, orientador em meu trabalho de iniciação científica, pelo incentivo no início da minha carreira.

Sou grata a todos os companheiros ligados ao laboratório, Zósia, Vera e Decio.

A todos os professores do Instituto de Química da USP de São Paulo e de São Carlos pelo privilégio de ter compartilhado o conhecimento de vocês.

A todos os meus familiares e amigos pelo apoio e amizade que podemos compartilhar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro.

Não posso terminar sem agradecer a Deus por iluminar meu caminho e permitir que eu viva entre pessoas tão especiais.

ÍNDICE

1. OBJETIVOS.....	001
2. INTRODUÇÃO.....	002
2.1. Processo de Etoxilação de Álcoois - Aspectos Históricos.....	002
2.2. Vantagens do Álcool Etoxilado com Distribuição Estreita de Oligômeros.....	016
2.3. Linha Unitol® de Tensoativos - Álcoois Graxos Etoxilados.....	020
2.3.1. Descrição.....	020
2.3.2. Aplicações.....	022
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	024
3.1. Substâncias Utilizadas.....	024
3.1.1. Álcool Graxo.....	024
3.1.1.1. Álcoois Graxos de Fontes Naturais.....	024
3.1.1.2. Álcoois Graxos Sintéticos.....	025
3.1.1.2.1. Processo Oxo (Hidroformilação).....	025
3.1.1.2.2. Processo Ziegler.....	026
3.1.2. Óxido de Etileno.....	027
3.1.2.1. Solubilidade de Gases em Óxido de Etileno.....	028
3.1.2.2. Reatividade e Combustão.....	029
3.1.2.3. Decomposição.....	029
3.1.2.4. Polimerização.....	029
3.1.2.5. Reações de Importância Comercial.....	030
3.1.2.5.1. Adição a Compostos com Átomos de Hidrogênio Reativo.....	030
3.1.2.5.2. Adição a Duplas Ligações.....	030
3.1.2.5.3. Isomerização Catalítica para Formação de Acetaldeído.....	031
3.1.2.6. Utilização dos Produtos Derivados de Óxido de Etileno.....	031
3.1.2.7. Medidas de Segurança.....	032

3.1.3. Aliso B.....	033
3.1.4. Aliso.....	034
3.1.5. Outros Reagentes.....	034
3.2. Equipamentos.....	035
3.2.1. O Reator PARR.....	035
3.2.2. Modo de Operação.....	037
3.3. Metodologia Analítica.....	038
3.3.1. Índice de Hidroxila.....	038
3.3.2. Índice de Acidez.....	038
3.3.3. Teor de Água - Determinação por Karl Fischer.....	038
3.3.4. Determinação de pH em Álcoois Graxos Etoxilados Solúveis na Mistura Isopropanol/Água.....	039
3.3.5. Glicol - Determinação da Composição por Cromatografia a Gás.....	039
3.3.6. Distribuição de Oligômeros - Determinação por Cromatografia.....	039
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	040
4.1. Álcool Laurílico Etoxilado com 2 Mols de Óxido de Etileno - Unitol L20.....	040
4.1.1. Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Isopropóxido de Alumínio - Experimentos 1, 2 e 3.....	042
4.1.1.1. Desempenho da Reação.....	042
4.1.1.2. Resultados Analíticos.....	044
4.1.1.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	045
4.1.1.2.2. Teor de Álcool Livre.....	046
4.1.1.2.3. Teor de Glicol.....	046
4.1.2. Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Aliso B - Experimentos 1, 4, 5, 6, 7 e 8.....	046
4.1.2.1. Desempenho da Reação.....	048
4.1.2.2. Resultados Analíticos.....	051
4.1.2.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	052
4.1.2.2.2. Teor de Álcool Livre.....	053
4.1.2.2.3. Teor de Glicol.....	054

4.1.3. Avaliação do Uso de Ácido Sulfúrico como Promotor - Experimentos 9, 10 e 11.....	054
4.1.3.1. Desempenho da Reação.....	055
4.1.3.2. Resultados Analíticos.....	059
4.1.3.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	059
4.1.3.2.2. Teor de Álcool Livre.....	060
4.1.3.2.3. Teor de Glicol.....	060
4.1.4. Considerações Finais.....	060
4.2. Álcool Laurílico Etoxilado com 3 Mols de Óxido de Etileno - Unitol L30.....	063
4.2.1. Avaliação do Sistema.....	063
4.2.1.1. Desempenho da Reação.....	064
4.2.1.2. Resultados Analíticos.....	068
4.2.1.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	069
4.2.1.2.2. Teor de Álcool Livre.....	070
4.2.1.2.3. Teor de Glicol.....	070
4.2.1.3. Considerações Finais.....	071
4.2.2. Avaliação da Influência da Temperatura na Reação.....	072
4.2.2.1. Desempenho da Reação.....	072
4.2.2.2. Resultados Analíticos.....	075
4.2.2.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	076
4.2.2.2.2. Teor de Álcool Livre.....	076
4.2.2.2.3. Teor de Glicol.....	076
4.2.2.3. Considerações Finais.....	077
4.2.3. Avaliação da Relação Molar Ácido Fosfórico/Aliso B e da Concentração de Catalisador.....	077
4.2.3.1. Desempenho da Reação.....	078
4.2.3.1.1. Concentração de Catalisador = 0,30 %.....	084
4.2.3.1.2. Concentração de Catalisador = 0,50 %.....	085
4.2.3.1.3. Concentração de Catalisador = 0,70 %.....	086

4.2.3.2. Avaliação da Formação de Glicol.....	087
4.2.3.3. Considerações Finais.....	088
4.2.3.3.1. Sistema de Carregamento do Reator.....	088
4.2.3.3.2. Influência da Temperatura de Reação.....	089
4.2.3.3.3. Influência da Concentração de Catalisador e da Relação Molar Ácido Fosfórico/Aliso B.....	089
4.3. Álcool Laurílico Etoxilado com 4 Mols de Óxido de Etileno - Unitol L40.....	093
4.3.1. Desempenho da Reação.....	094
4.3.2. Resultados Analíticos.....	097
4.3.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	098
4.3.2.2. Teor de Álcool Livre.....	099
4.3.2.3. Teor de Glicol.....	099
4.3.3. Considerações Finais.....	099
4.4. Álcool Laurílico Etoxilado com 6 Mols de Óxido de Etileno - Unitol L60.....	100
4.4.1. Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Aliso B Utilizando Álcool Laurílico como Matéria-Prima.....	100
4.4.1.1. Desempenho da Reação.....	100
4.4.1.2. Resultados Analíticos.....	103
4.4.1.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	104
4.4.1.2.2. Teor de Álcool Livre.....	104
4.4.1.2.3. Teor de Glicol.....	105
4.4.2. Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Aliso B Utilizando Unitol L35 como Matéria-Prima.....	105
4.4.2.1. Desempenho da Reação.....	105
4.4.2.2. Resultados Analíticos.....	107
4.4.2.2.1. Distribuição de Oligômeros.....	107
4.4.2.2.2. Teor de Álcool Livre.....	108
4.4.2.2.3. Teor de Glicol.....	109
4.4.3. Considerações Finais - Avaliação do Produto.....	109
4.4.3.1. Distribuição de Oligômeros.....	109
4.4.3.2. Teor de Álcool Livre.....	111

4.4.3.3. Teor de Glicol.....	112
4.4.3.4. Taxa de Consumo de Óxido de Etileno.....	112
5. CONCLUSÃO.....	114
6. BIBLIOGRAFIA.....	117
ANEXO 1 - Método de Cálculo do Consumo da Taxa de Consumo de Óxido de Etileno por Lagrange.....	120
ANEXO 2 - Planejamento dos Experimentos	121
7. RESUMO.....	127
8. ABSTRACT.. ..	128

1- Objetivos

Este trabalho, realizado conjuntamente na Universidade e na Indústria, teve como objetivo encontrar as condições experimentais, respeitando as limitações impostas pelos reatores industriais, para a reação de etoxilação de álcool laurílico para gerar produtos com distribuição estreita de oligômeros.

Várias são estas limitações impostas às condições de processo, como por exemplo, faixa de temperatura e concentrações de catalisador utilizadas.

O trabalho foi desenvolvido de forma comparativa com os produtos gerados a partir da reação de etoxilação catalisada por hidróxido de potássio, tanto em termos de parâmetro de reação como de caracterização dos produtos, por ser este catalisador mais amplamente utilizado em caráter industrial. Os catalisadores testados, para obter a distribuição estreita de oligômeros, foram o isopropóxido de alumínio e o Aliso B, esse último uma mistura de isopropóxido e sec-butóxido de alumínio, amplamente utilizado industrialmente.

A eficiência dos catalisadores na reação de etoxilação do álcool laurílico foi avaliada, comparativamente ao catalisador hidróxido de potássio, quanto a:

- redução no teor de álcool não reagido
- estreitamento da distribuição de oligômeros
- formação de glicol (subproduto da reação de etoxilação)
- desempenho da reação (taxa de consumo de óxido de etileno) considerando a influência da temperatura, teor de catalisador e relação molar precursor/ catalisador na reação.

Estas avaliações foram efetuadas para os produtos gerados com grau de etoxilação (número de mols de óxido de etileno por mol de álcool laurílico) 2, 3, 4 e 6.

2- Introdução

2.1- Processo de Etoxilação de Álcoois - Aspectos Históricos

A etoxilação é um processo amplamente utilizado na produção de tensoativos. A etoxilação de álcoois foi primeiramente relatada pela I.G. Farbenindustrie, em 1926, que realizou a condensação de metanol, etanol, propanol e 2-butanol, com óxido de etileno, na presença de catalisadores ácidos e básicos, sem no entanto realizar um estudo sistemático. Estas reações foram realizadas utilizando como matéria-prima álcoois como o dodecanol, álcool tridecílico, 1-octadecanol e 1-pentanol, constituindo-se em sistemas nos quais o solvente foi o próprio álcool utilizado.

Satkowski e Hsu ⁽¹⁾, em artigo publicado em 1957, propuseram um mecanismo para a reação de etoxilação de álcool na presença dos catalisadores hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de potássio, carbonato de sódio, metóxido de sódio e etóxido de sódio, sendo o solvente o álcool utilizado como matéria-prima. Além da avaliação quanto ao tipo de catalisador utilizado na reação estudaram-se também a influência da temperatura, da pressão e da concentração de catalisador. Segundo os autores, a primeira etapa do processo é a reação de formação do alcóxido (RO^-), e a segunda etapa, a reação do alcóxido com o óxido de etileno. A formação do íon alcóxido, a partir dos catalisadores, seria representada por:

onde $\text{R}' = \text{H}$, CH_3 ou C_2H_5 ; $\text{M} = \text{Na}$ ou K

Uma vez formado o íon alcóxido, este reage com óxido de etileno:

Devido à maior basicidade dos íons CH_3O^- e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ em comparação com o HO^- , a rapidez do estabelecimento do equilíbrio (1) é maior que de (2).

Porém, observou-se que, em temperaturas entre 195 e 200 °C, a diferença de atividade entre os catalisadores estudados é pouco significativa e espera-se que eles atuem de modo semelhante.

Comparando-se os hidróxidos de sódio e potássio, este último possui basicidade maior, sendo mais eficiente neste tipo de reação.

Os carbonatos de sódio e potássio não são eficientes para a reação. A reação entre o álcool e o carbonato de sódio ou potássio não forma rapidamente o alcóxido, pois este é mais básico que o íon carbonato.

Quanto à temperatura de reação, na faixa estudada, 105 a 200 °C, verificou-se que a taxa de consumo de óxido de etileno é maior com o aumento da temperatura, porém, segundo os autores esta relação não é linear.

A influência da concentração de catalisador também foi avaliada, verificando-se que a taxa de reação somente é sensível a essa variação quando o catalisador está presente em pequenas concentrações.

Este fato pode indicar que a molécula de óxido de etileno reage com o íon alcóxido preferencialmente ao alcóxido metálico não ionizado, pois, o grau de ionização do alcóxido metálico é maior em concentrações de hidróxido de potássio menores, comparado àqueles em concentrações altas.

Quanto à avaliação da pressão de reação, esta provavelmente pode ter algum efeito na taxa de adição de óxido de etileno, pois, a pressão de óxido de etileno é diretamente proporcional à sua concentração.

Assim, os autores propuseram um mecanismo para a polietoxilação de álcool, quando se usa hidróxido de potássio como catalisador. Este mecanismo consiste de uma série de reações consecutivas, do tipo S_N2 :-

O produto obtido desta reação é uma mistura de éteres de polietileno glicóis monoalquilados contendo várias unidades de óxido de etileno (EO). As quantidades existentes dos vários éteres seguem a lei de distribuição de Poisson. Portanto, todas as reações competem entre si.

O grau de polimerização desta reação também é determinado pela lei de distribuição de Poisson e depende da concentração das diferentes moléculas e íons presentes e das reatividades relativas das espécies.

A taxa global de reação não é governada somente pela rapidez com que o ânion ataca a molécula de óxido de etileno (k_{n-E}), mas também pela facilidade com que o ânion se combina com o hidrogênio ionizável da molécula neutra, para formar um novo ânion (k_{n-0} e $k_{n-n'}$).

Na etoxilação de álcoois, após uma unidade de óxido de etileno reagir com a molécula de álcool ou com o íon alcóxido, o ambiente em torno do centro reativo (HO^-

ou — O^-) torna-se muito similar. Os autores concluem então que a reatividade destas moléculas deve ser semelhante.

Stockburger e Brandner ⁽²⁾ estudaram a reação de etoxilação de álcool, sob catálises ácida e básica, considerando a influência do tipo de catálise na distribuição do produto final, onde o solvente é o próprio álcool utilizado como matéria-prima. Pelos dados gerados a partir dos experimentos realizados, foi proposto que a reação catalisada por base é influenciada pela estrutura do álcool.

Segundo os autores, álcoois secundários e terciários são consideravelmente menos reativos que os respectivos oligômeros etoxilados.

Com a catálise básica, entretanto, a composição do produto não é tão afetada por alterações no tamanho do grupo alquila ou pela adição de cadeias ramificadas, exceto no carbono α .

Os catalisadores ácidos utilizados no experimento foram trifluoreto de boro, ácido p-tolueno sulfônico, butilato de alumínio e ácido perclórico.

O produto da reação oriundo dos vários catalisadores ácidos é semelhante. A diferença observada nas reações é que estas são sutilmente influenciadas pelo posicionamento do grupo hidroxila ser em um átomo de carbono secundário ou terciário.

Segundo exposto no trabalho, os autores crêem que as reações de etoxilação sob catálise básica ou ácida possuem diferentes mecanismos. Eles sugerem que, sob catálise ácida, ocorre a formação do ácido conjugado do óxido de etileno:

Como também sugerido anteriormente por Satkowski e Hsu ⁽¹⁾, os autores consideram que, sob catálise ácida, a reação de óxido de etileno com o álcool ocorre através do íon alcóxido (equações 6 a 16).

Destas equações pode-se supor que, a concentração relativa de um componente x não depende unicamente das constantes de velocidade de sua formação e consumo, mas também da distribuição das concentrações do íon alcóxido entre os álcoois em competição.

Uma das proposições dos autores é que as constantes de velocidade específicas, para reações sob catálise básica, de um epóxido com outro ânion, têm pouca influência na composição do produto, sendo esta determinada, predominantemente, pela acidez do álcool e de seus oligômeros, que estão em competição nas reações de troca protônica.

Morgós et al ⁽³⁾ estudaram a reação de etoxilação de álcool dodecílico catalisada por hidróxidos alcalinos, sendo o próprio álcool o solvente. Os autores avaliaram o aumento da rapidez da reação pela adição de agentes complexantes ao íon alquila. Observou-se que a taxa de consumo de EO pode ser aumentada com o uso de éteres coroa (cíclicos) e álcool dodecílico com grau de etoxilação de dez mols de óxido de etileno por mol do álcool.

As reações foram realizadas utilizando dodecanol como reagente e hidróxidos de sódio, potássio e trietilbenzilamônio como catalisadores. Os promotores utilizados foram

etoxilado de álcool dodecílico com grau de etoxilação 10 e éter coroa com anel de dezoito membros.

Os resultados do estudo mostram que, na reação utilizando como promotor o álcool etoxilado com grau médio de etoxilação 10, a taxa da reação aumentou em 20% em relação à reação em que o mesmo não foi utilizado. A distribuição de oligômeros obtida para o produto das duas reações é similar.

No caso da utilização do éter coroa como promotor, o efeito é maior quando em temperaturas menores (a faixa estudada foi de 80 a 180 °C). A utilização destes compostos torna a reação possível mesmo nas condições em que a reação não ocorre somente em presença do catalisador (80 °C e 3% de catalisador).

Comparando-se as reações que utilizaram hidróxidos de sódio e potássio como catalisadores, o efeito é mais pronunciado quando utilizado hidróxido de potássio, segundo os autores, devido ao maior raio do contra-íon.

Os éteres coroa não têm efeito na distribuição de oligômeros do produto final. O consumo de óxido de etileno não é linear em função do tempo. A taxa de consumo de óxido decresce, mas é maior que a taxa observada na reação que é somente catalisada com o hidróxido metálico.

Em 1978, a empresa Conoco, Inc. (atualmente Condea-Vista Company) iniciou os estudos sobre a produção de etoxilados com distribuição estreita de oligômeros, especialmente álcoois graxos com baixo grau de etoxilação (2 a 4 mols de óxido de etileno por mol do álcool inicial).

No trabalho apresentado por Matheson e Matson ⁽⁴⁾, no Congresso da American Oil Chemist Society, em 1984, os autores apresentaram um processo de preparação de etoxilados estreitos, enfocando o uso de novos catalisadores. O objetivo essencial do trabalho foi diminuir a quantidade de álcool não reagido, de etoxilados leves e etoxilados pesados, obtendo assim um produto com maior concentração de oligômero no grau médio desejado.

Os autores sugeriram que a distribuição ampla de oligômeros, obtida através da reação sob catálise básica, é resultado da pequena diferença de acidez do álcool e da espécie etoxilada:-

O equilíbrio desta reação é favorecido no sentido dos produtos, indicando a maior presença do ânion alcóxido etoxilado que o não etoxilado.

Os álcoois etoxilados reagem então mais rápido com o óxido de etileno que o álcool livre. Nesta condição, uma quantidade apreciável de oligômeros pesados é produzida, mesmo que o sistema ainda tenha álcool não reagido.

Durante o estudo, os autores descobriram que a reação de etoxilação com bases mais fracas, como hidróxidos de metais alcalino terrosos, poderiam produzir uma distribuição mais estreita de oligômeros que a obtida com bases mais fortes, como hidróxido de potássio.

Um novo mecanismo foi proposto no qual a distribuição ampla de oligômeros é resultado das diferenças entre as interações metal-óxido e metal-oxigênio:

Com cátions metálicos divalentes, haverá dois ânions alcóxidos volumosos vizinhos ao cátion, devendo reduzir as interações entre o cátion e o oxigênio do éter.

Assim, o favorecimento do equilíbrio no sentido dos produtos é menor e o produto resultante desta reação provavelmente terá uma distribuição de oligômeros mais estreita.

A partir destes resultados, os autores sugerem que os etoxilados podem ser produzidos através da melhoria da tecnologia do processo de etoxilação quanto à catálise.

Behler e Ploog ⁽⁵⁾, da Henkel, avaliaram três novos catalisadores para o processo de produção de etoxilados estreitos. Os catalisadores avaliados foram: (a) sais de metais alcalino terrosos de ácidos graxos hidroxi alcoxi vicinais; (b) sais de metais alcalino terrosos de éster de ácido carboxílico e (c) éster de ácido titânico.

As reações foram conduzidas utilizando dodecanol como matéria-prima, para gerar produtos etoxilados com grau de etoxilação seis (seis mols de óxido de etileno por mol de álcool), sendo o solvente o próprio álcool utilizado como reagente. A temperatura de reação utilizada foi de 170 a 180°C e a pressão de 392 kPa a 490 kPa.

O primeiro catalisador avaliado é obtido a partir de um ácido graxo insaturado epoxidado, que é saponificado com o hidróxido do metal desejado:

onde, R = álcool primário ou ramificado

$\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ ou Ba^{2+}

$n+m = 14$

O produto obtido na reação de etoxilação utilizando este método, comparativamente ao produto obtido com a catálise convencional, apresenta uma distribuição estreita de oligômeros. O resíduo de álcool não reagido foi reduzido em até 50%.

A catálise é homogênea, tendo o catalisador, a 20 °C, uma consistência firme, sendo solúvel em dodecanol.

O segundo catalisador avaliado, um sal alcalino terroso de éster de ácido carboxílico, tem a forma:

onde R= alquil; $n = 3$ a 10 ; $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

Os autores avaliaram a eficiência do catalisador em reações de etoxilação de dodecanol com grau de etoxilação seis, na mesma condição de reação utilizada para o primeiro catalisador testado. Observou-se que a reatividade do catalisador depende do metal utilizado.

Independentemente do ânion, os sais de bário e estrôncio apresentam maior reatividade, o sal de cálcio tem reatividade consideravelmente menor e o sal de magnésio foi inadequado para a reação.

Os resultados obtidos quanto ao produto são semelhantes ao primeiro catalisador.

O último catalisador avaliado foi aplicado especificamente às reações de etoxilação de álcoois ramificados, já que os outros catalisadores não são eficientes para este caso.

Um catalisador eficiente encontrado por Behler e Ploog foi a mistura de tetraisopropóxido de titânio e ácido metanosulfônico na relação molar 1:2 :

Na reação de etoxilação do 2- hexil decanol, com grau médio de etoxilação de 2 mols, observou-se que, em relação à reação utilizando o catalisador convencional, o teor de álcool livre foi reduzido de 40% (catálise convencional) para 18% com o emprego do novo catalisador.

Através destes resultados, fica claro que os autores obtiveram catalisadores eficientes para a reação de etoxilação de álcoois graxos, lineares e ramificados, gerando produto com distribuição estreita de oligômeros.

Nos estudos realizados por Santacesaria et al ^(6,7), é avaliada a reação de etoxilação de álcool graxo catalisada por hidróxido de potássio e um catalisador denominado ‘composto de bário’, sugerindo o estreitamento da distribuição de oligômeros com a utilização deste último.

Através do trabalho os autores mostram que, na etoxilação de nonilfenol, a acidez do nonilfenol tem uma forte influência tanto na taxa inicial da reação quanto no equilíbrio de transferência de prótons.

Neste caso, o nonilfenol possui acidez maior que as espécies etoxiladas. Como consequência, a taxa da reação é inicialmente baixa, até que todo o nonilfenol tenha reagido, e então a taxa de reação aumenta (etapa de polimerização).

Neste caso, temos a reação:

com $k_{e1} = k_{e2} = k_{ei} = k_e$, onde k_{ei} é a contante de velocidade da série consecutiva de reações de polietoxilação, tendo os oligômeros etoxilados acidez semelhante.

No caso da etoxilação de álcool graxo, na qual a acidez do substrato é comparável à das espécies etoxiladas, a interação das cadeias etoxiladas com o cátion deve influenciar a transferência de prótons. Pode -se, então, ter o seguinte equilíbrio:

considerando a possibilidade de diferentes estabilidades para os pares iônicos presentes no equilíbrio.

Na reação catalisada por hidróxido de potássio, a constante de equilíbrio tem, aproximadamente, valor unitário. Este valor é resultado da acidez semelhante entre as espécies etoxiladas e o álcool não etoxilado.

No caso do hidróxido de potássio, o tamanho da cadeia parece ter pouca influência na estabilidade do par iônico.

No caso da utilização de catalisador denominado ‘composto de bário’, os autores avaliam a reação de etoxilação do 1-dodecanol, considerando a temperatura de reação (128 - 180 °C) e a concentração do catalisador.

A primeira observação é que as curvas de injeção de óxido, em função do tempo de reação, apresentam um período de indução, particularmente em temperaturas mais baixas, que provavelmente é necessária para a ativação do catalisador ou para a formação do catalisador “in situ”.

Porém, desconsiderando este período de indução, é possível reproduzir os experimentos com o mesmo modelo empregado para a reação que utiliza hidróxido de potássio como catalisador.

A partir dos parâmetros cinéticos, os autores determinam os valores das constantes de equilíbrio para as reações de transferência de prótons relacionadas aos diferentes oligômeros.

Segundo os autores, a distribuição mais estreita de oligômeros no caso de catalisadores de bário, em relação ao hidróxido de potássio, é consequência de uma diminuição no valor da constante de equilíbrio na reação de transferência de prótons de k_{01} para k_{0i} ($i \geq 4$).

Os resultados obtidos pelos autores são:

	Hidróxido de Potássio	“Composto de Bário”
k_{01}	4,8	5,00
k_{02}	4,8	3,95
k_{03}	4,8	3,95
k_{04}	4,8	2,05

Para a reação catalisada com hidróxido de potássio temos o equilíbrio:

No caso do catalisador de bário :

sendo que X pode ser a espécie RO^- ou RO(EO)_j , com $j = 1, n$

Com estas considerações os autores discutem a possibilidade da distribuição estreita de oligômeros, na reação catalisada por composto de bário, estar relacionada à estabilidade do par iônico etoxilado e do par iônico do íon alcoolato, não tendo origem cinética.

As características peculiares do bário comparado ao potássio podem ser explicadas assumindo uma estrutura compacta para os pares iônicos:

Como consequência, o potássio somente pode interagir com o último oxigênio, formando complexos com a mesma estabilidade.

Entretanto, o bário, por ser divalente, pode interagir com mais de um oxigênio, gerando complexos diferentes de (II).

Outra condição testada no experimento foi a adição de um ácido carboxílico ao meio reacional, na reação catalisada por composto de bário, favorecendo o seguinte equilíbrio no sentido dos produtos:

Neste caso, a polimerização ocorre somente quando todo o ácido for etoxilado.

Esta característica é semelhante à descrita para a reação de etoxilação de nonilfenol e explica a ocorrência de um período de indução na reação de etoxilação de álcool graxo utilizando o catalisador $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Ba}$.

O grupo de Rath⁽⁸⁾ et al, da Henkel, foi o primeiro a sugerir o uso de um catalisador heterogêneo para a obtenção de etoxilados com distribuição estreita de oligômeros.

Segundo os autores, os catalisadores para este tipo de reação devem ter as seguintes propriedades: fácil manuseio em escala industrial, reatividade comparável ao metilato de sódio, fácil remoção do catalisador, propiciar a distribuição estreita de oligômeros, gerar pequena quantidade de produtos secundários e ser compatível com os reatores normalmente utilizados nas reações de etoxilação.

Os estudos realizados utilizando a espécie $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$, denominada hidrotalquita, como catalisador indicaram que ela atende as propriedades requeridas para um catalisador heterogêneo permitindo obter um produto com distribuição estreita de oligômeros.

Comparando este produto com o obtido na reação catalisada com metilato de sódio, observou-se a redução significativa da quantidade de álcool não reagido.

Blease et al⁽⁹⁾ propõem o uso de um catalisador que levaria à formação de um único homólogo. Este catalisador seria preparado em dois estágios, uma acetilação seguida de uma hidrogenação catalítica. Para a acetilação reagiu-se um aldeído de cadeia linear (C_{12} - C_{15}) com excesso de dietilenoglicol (DEG), numa reação catalisada por ácido fosfórico:

Este intermediário é então hidrogenado cataliticamente sob pressão:

A polimerização é realizada pela técnica convencional.

Utilizando este catalisador, para obter um produto com grau de etoxilação 2, chegou-se a um produto no qual o álcool inicial e o monoaduto estão ausentes.

Na obtenção de um produto com maior grau de etoxilação (sete mols), não observou-se, mais uma vez, a presença de álcool livre e de monoaduto.

Neste caso, nota-se que existe a necessidade de estudos mais específicos para otimizar este processo para oligômeros mais pesados.

Na literatura de patentes existem várias propostas de sistemas de catalisadores para reações de etoxilação que levam à formação de produtos com distribuição estreita de oligômeros.

Os estudos relacionados ao estreitamento da distribuição de oligômeros iniciaram-se em meados dos anos oitenta. Desde então, as empresas vêm depositando patentes contendo propostas de vários catalisadores, porém, muito semelhantes.

É interessante discutirmos alguns desses sistemas, pois, a partir de uma patente é que se originou o presente trabalho.

A patente US 4,210,764 ⁽¹⁰⁾, de 1980, descreve a reação de etoxilação de álcoois catalisada por óxido de bário / ácido cresílico (fenol ou alquilfenol).

O ácido cresílico é utilizado como promotor para o óxido ou hidróxido de bário. A temperatura de reação empregada é de 150 a 200 °C. O álcool utilizado no experimento é o álcool laurílico (C₁₂₋₁₄). O produto obtido na reação apresentou a distribuição de oligômeros estreita e pequena quantidade de álcool não reagido e subprodutos.

Foram testados também óxido de cálcio e magnésio, porém, estes mostraram ineficiente efeito catalítico.

A partir dos vários experimentos ficou clara a necessidade do uso de um promotor para melhorar o desempenho da reação.

Realizou-se um experimento para testar a eficiência de catalisador com estrôncio, que está descrito na patente US 4,223,164 ⁽¹¹⁾, cujo depositante é a Conoco, Inc., atual Condea-Vista Company.

Nesta patente, Yang et al, avaliam a reação de etoxilação de álcool laurílico utilizando compostos básicos de estrôncio, na presença de fenol ou alquilfenol como promotores.

O catalisador é eficiente se utilizado em conjunto com o promotor. Quanto maior a quantidade de catalisador utilizada, mais rápida a reação, porém isto não altera a distribuição de oligômeros obtida.

Neste caso, o produto obtido apresentou a distribuição de oligômeros estreita e houve a redução no teor de álcool livre, em relação ao produto da reação catalisada por hidróxido de potássio.

No mesmo ano, a própria Conoco, Inc., depositou outra patente, US 4,239,917⁽¹²⁾, avaliando a utilização de óxido de bário. A diferença desta patente para a US 4,210,764 é que, neste caso não foi utilizado um promotor.

Segundo descrito, obteve-se o produto com distribuição estreita e o teor de álcool não reagido equivalente a 30% daquele encontrado na reação com catálise convencional.

A quantidade de catalisador utilizada foi de 0,1 a 0,5%, em relação à massa de álcool utilizada. Porém, a concentração do catalisador é simplesmente um fator modificador da rapidez da reação, não influenciando na distribuição do produto final.

Em 1981, a Conoco, Inc., na patente europeia Eur.Par.Appl. 0,033,760 ⁽¹³⁾ descreve a metodologia de alcoilação de álcoois utilizando compostos de bário e estrôncio. A patente é ampla, discutindo todos os possíveis promotores que podem ser utilizados, dentre eles: polióis; aldeídos e cetonas; amidas primárias, secundárias e terciárias; aminas primárias, secundárias e terciárias; ácidos orgânicos; fenóis e alquilfenóis, desde que tenham ponto de ebulição inferior à 100 °C e cadeia carbônica C₂ a C₃₀.

Em outra patente, US 4,302,613⁽¹⁴⁾, mais uma vez depositada pela Conoco, Inc., faz-se a avaliação de catalisadores de bário e estrôncio, porém utilizando como promotor óxido de cálcio, carbeto de cálcio, hidróxido de cálcio, magnésio metálico, hidróxido de magnésio, óxido de zinco e alumínio metálico.

Nos experimentos descritos observa-se que, quando se utiliza estrôncio é necessário o uso de um promotor. Com o uso de bário não é necessário.

A patente US 0,085,167⁽¹⁵⁾, de 1982, apresenta o processo de etoxilação de álcoois e alquilfenóis utilizando carboxilato de cálcio ou magnésio, levando a produtos com distribuição estreita de oligômeros e reduzindo o teor de substrato livre.

O catalisador possui fórmula geral $M(RCOO)_2 \cdot x H_2O$. A faixa de temperatura mais utilizada nestas reações é de 160 a 190 °C, com pressão de óxido de 670 kPa e quantidade de catalisador de 0,1 a 2,0%. Neste caso foi necessário o uso de um catalisador orgânico, o ácido 2-etil-hexanóico, para que a reação fosse bem sucedida.

Em 1984, a Union Carbide, Co., através da patente US 4,453,023 ⁽¹⁶⁾, apresentou um processo de etoxilação de álcoois utilizando catalisador com bário. Como promotores foi sugerido o uso de ácido fosfórico, concentrado ou diluído, ácido fosforoso, compostos dihidrogenofosfatos e óxidos de fósforo (P₂O₅, P₂O₃).

No processo, após a formação de um alcóxido de bário, é adicionado o ácido fosfórico e iniciada a injeção de óxido de etileno.

O produto obtido apresenta a distribuição estreita de oligômeros e redução no teor de álcool não reagido.

Em 1988, duas patentes de diferentes depositantes, a US 4,721,817 ⁽¹⁷⁾, da Shell Oil Company, e US 4,775,653 ⁽¹⁸⁾, da Vista Chemical, apresentaram sistemas de catalisadores que nortearam os caminhos iniciais do presente trabalho.

É interessante discutir os vários parâmetros abordados nas patentes, pois eles foram utilizados no decorrer do trabalho experimental.

Na patente da Vista Chemical, propõe-se o uso de um 'catalisador a base de cálcio'. Na verdade, este catalisador é uma mistura de álcool etoxilado, um composto de cálcio que seja parcialmente disperso no álcool etoxilado, por exemplo, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, um ácido inorgânico e um alcóxido de alumínio.

O alcóxido utilizado possui a fórmula geral:

Os compostos de cálcio utilizados podem ser hidróxido ou óxido de cálcio ou uma mistura destes. Os ácidos mais utilizados no processo são oxi-ácidos, como o ácido sulfúrico.

O alcóxido de alumínio utilizado tem a fórmula geral:

com R_2 , R_3 e R_4 , podendo ter comprimento de cadeia igual ou não, sendo, preferencialmente, o comprimento de cadeia de 8 a 14 átomos de carbono.

A razão molar do composto de cálcio em relação ao alcóxido de alumínio varia de 1:1 a 10:1, baseado no cálcio e alumínio respectivamente.

A relação molar entre o ácido inorgânico / alcóxido de alumínio pode variar de 0,25:1 a 4:1.

Aconselha-se o uso de um ácido orgânico (ácido graxo), para melhorar a dispersão do composto de cálcio. A temperatura de reação desejada deve aproximar-se do ponto de ebulição dos álcoois livres derivados dos grupos R_2 , R_3 e R_4 .

Assim, uma troca máxima ocorre entre os grupos alcóxido (alcóxido de alumínio) e o grupo hidroxila do álcool alcóxido.

Para ter um catalisador reativo é essencial que não haja água presente no sistema antes da adição do óxido.

Na patente discutem-se várias possibilidades para o uso deste catalisador.

Os resultados mostram que, para o sistema ser eficiente, a ordem de adição dos vários componentes é: composto de cálcio, alcóxido de alumínio e ácido fosfórico.

O produto obtido a partir da reação de etoxilação utilizando este sistema apresenta a distribuição de oligômeros estreita, com redução de homólogos leves e pesados e redução no teor de álcool não reagido, comparativamente à reação catalisada com hidróxido de potássio.

Na patente da Shell Oil Company, é utilizado apenas o alcóxido de alumínio e o ácido fosfórico (ou derivados) como catalisadores.

Para preparar a mistura reacional, inicialmente é eliminada a água presente no álcool graxo, através da secagem a 120 °C e purga com nitrogênio. Posteriormente, o alcóxido de alumínio é dissolvido no álcool e a mistura é então resfriada para 30 °C e adicionado o ácido fosfórico.

A reação de etoxilação é iniciada à temperatura de 140 °C.

No experimento utilizando isopropóxido de alumínio / ácido orto-fosfórico, para a obtenção de um produto com grau de etoxilação 3,5, a redução no teor de álcool livre foi de 30% em relação ao produto oriundo da reação com hidróxido de potássio.

A distribuição de oligômeros obtida é apresentada na figura abaixo:

Nos experimentos realizados utilizando apenas um dos compostos, alcóxido de alumínio ou ácido fosfórico, não foi observada a ocorrência de reação.

Segundo descrito, na etapa em que o alcóxido de alumínio é adicionado ao álcool, sob temperatura de 100 °C, ocorre uma transalcoólise entre o $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ e o álcool graxo. O isopropanol formado é removido do sistema com o uso de nitrogênio.

Somente após esta etapa é que o ácido fosfórico é adicionado na mistura reacional.

Modificando a relação molar entre o ácido fosfórico e o isopropóxido de alumínio, observa-se influência somente na taxa de consumo de óxido, tendo o produto gerado distribuição de oligômeros semelhante.

Em outro experimento, o ácido fosfonoacético, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, foi utilizado como catalisador. A distribuição de oligômeros é semelhante à obtida no estudo da relação molar ácido:alcóxido de alumínio.

Com os dados discutidos nestas últimas patentes, planejou-se o estudo destas reações em laboratório piloto, adequando os procedimentos ao equipamento disponível para a execução do presente trabalho.

2.2 - Vantagens do Álcool Etoxilado com Distribuição Estreita de Oligômeros

O desenvolvimento de um novo produto requer investimentos tanto na pesquisa técnica quanto na pesquisa do seu mercado potencial.

Portanto, antes de iniciar o desenvolvimento, devemos fazer duas perguntas básicas: quais as diferenças entre estes produtos e os produtos similares existentes no mercado e qual o possível interesse do mercado para este produto.

A segunda pergunta poderá ser respondida somente após uma avaliação, junto aos clientes, das potencialidades do novo produto, considerando sempre a relação custo/benefício.

A primeira pergunta deve ser respondida considerando o quanto as diferenças entre o novo produto e o seu similar alteram suas características otimizando seu desempenho nas respectivas aplicações.

O primeiro álcool graxo etoxilado com distribuição estreita de oligômeros foi produzido pela Vista Chemical (atualmente CONDEA Vista Company) , localizada em Austin, Texas. O produto foi desenvolvido em conjunto com um fabricante de detergente, que tinha um problema específico na produção de detergente em pó.

Durante o processo de secagem do etoxilado base, na produção de detergente em pó, havia perda considerável do produto devido ao alto teor de etoxilado 'leve' e álcool não reagido. Este fato provocava a eliminação de compostos orgânicos voláteis pelas torres, causando tanto problemas no custo de produção quanto problemas ambientais.

A partir desse problema, foi iniciado o trabalho em que o objetivo principal era obter um produto etoxilado com menor teor de álcool não reagido e que apresentasse uma distribuição mais estreita de oligômeros.

Comparando o álcool graxo com distribuição estreita de oligômeros e o etoxilado convencional, obtido através da reação de etoxilação utilizando hidróxido de potássio como catalisador, o primeiro possui menor teor de álcool livre e dos oligômeros 'leves' (menor peso molecular) e 'pesados' (maior peso molecular), e maior concentração do oligômero médio desejado.

O álcool graxo etoxilado é normalmente sulfatado, e este produto é geralmente utilizado como base detergente na formulação de xampu. Porém, álcool graxo sulfatado traz alguns inconvenientes para a formulação. Podemos citar como exemplo a diminuição da capacidade de espessamento na formulação, além de provocar irritação na pele quando utilizado na composição de cremes e loções.

Como os produtos com distribuição estreita de oligômeros possuem teor de álcool graxo livre menor que o produto convencional, estes geram álcool etoxilado sulfatado com qualidade superior ao gerado com o etoxilado similar com distribuição convencional.

A diminuição no teor de álcool livre sulfatado aumenta a capacidade de espessamento, isto é, obtém-se uma determinada viscosidade com menor quantidade de sal.

Cox ⁽¹⁹⁾ fez uma avaliação do efeito do estreitamento nas propriedades físicas do etoxilado estreito em relação ao convencional. Este efeito é melhor compreendido se considerarmos como o estreitamento afeta a concentração dos oligômeros menos desejados.

O estreitamento reduz a concentração dos três grupos chaves de oligômeros encontrados no produto: álcool livre, oligômeros leves e oligômeros pesados. As mudanças nas propriedades são diretamente relacionadas à redução de um ou mais destes grupos, considerando que o efeito do estreitamento nestes grupos depende do grau de etoxilação do produto (relação molar média entre o número de mols de óxido de etileno e número de mols de álcool).

A redução no teor de álcool não reagido depende da quantidade de óxido de etileno adicionado ao álcool e este fato poderá ser constatado nos resultados experimentais do presente trabalho. Esta redução, como dissemos anteriormente, diminui o odor característico do produto final e, no caso da produção de detergente em pó, reduz a quantidade de compostos voláteis presentes no gás de escape do pulverizador.

A redução no teor de oligômeros 'leves' é importante pois afeta a solubilidade do oligômero etoxilado em água. A solubilidade de um oligômero etoxilado está diretamente relacionada ao número de mols de óxido de etileno presente na molécula. Com o estreitamento da distribuição de oligômeros a solubilidade do produto em água aumenta.

A redução dos oligômeros 'pesados' diminui o ponto de fusão do etoxilado. Este fato é devido à configuração do etoxilado que depende do número de mols de óxido de etileno presentes na molécula.

A molécula com menos de nove unidades de óxido de etileno tem uma forma de “zig zag” onde a cadeia de óxido de etileno é estendida de um modo linear.

Com mais de nove unidades de óxido de etileno a molécula apresenta uma forma enovelada onde a cadeia de óxido de etileno está torcida sobre ela mesma. Com o estreitamento, diminui-se a quantidade destes oligômeros com mais de nove unidades de óxido de etileno, dependendo do grau de etoxilação do produto final.

A cadeia longa de óxido de etileno também aumenta a capacidade da molécula interagir em solução com outras moléculas através de ligações de hidrogênio. Como o estreitamento reduz a concentração de homólogos pesados, reduz também este tipo de interação, tendo os etoxilados estreitos menor viscosidade em solução.

Behler et al ⁽²⁰⁾, da Henkel, também avaliaram as vantagens dos álcoois graxos etoxilados com distribuição estreita de oligômeros em relação ao produto convencional.

Segundo os autores, nos últimos anos, tensoativos têm sido utilizados de modo crescente na formulação de preparações de uso diário para cabelo e corpo, de alta compatibilidade com a pele, requerendo melhor eficiência do agente espessante. Na maioria dos casos, as formulações de tensoativos são baseadas em alquil éter sulfatos ou alquil sulfatos com betaina ou anfotéricos e a viscosidade é obtida através da adição de um sal e/ou alcanolamida de ácido graxo.

O problema nestas formulações é devido à presença de dietanolamina livre na alcanolamida, que leva a formação de nitrosamina. Portanto, a utilização de aminas secundárias em cosméticos está sendo desencorajada.

Para os autores, o uso de álcoois etoxilados com distribuição estreita tem bom desempenho neste tipo de formulação como agente espessante. Eles efetuaram alguns testes utilizando álcool laurílico etoxilado com 2; 2,5; 3; 3,5 e 4 mols de óxido de etileno para avaliar qual possuía melhor poder de espessamento, chegando ao resultado que o etoxilado com 2,5 mols de óxido de etileno apresentou o melhor desempenho.

Nos experimentos foi constatado também que o álcool laurílico com distribuição estreita de oligômeros é superior na sua qualidade como espessante, à dietanolamida de ácido graxo de coco, em soluções padrão de éter sulfatos.

Segundo a CONDEA Vista Company, os etoxilados com distribuição estreita de oligômeros têm como vantagens expandir as opções de formulação, diminuir custos no desenvolvimento de novos produtos, diminuir custos de fabricação, aperfeiçoar o desempenho do produto nas diversas aplicações melhorando sua posição no mercado e, principalmente, estes produtos oferecem vantagens ambientais comparados a outros utilizados atualmente, como por exemplo, alquilfenóis.

Wharry et al ⁽²¹⁾, um grupo de pesquisadores da Vista Chemical e da Lever Brothers, estudaram a redução da emissão de compostos orgânicos voláteis, durante a sopragem na produção de detergente em pó, produzidos a partir de tensoativos não-iônicos.

Segundo os autores, a formação de uma ‘nuvem’, na torre de saída de ar, observada durante a secagem, é atribuída a volatilização/ recondensação de álcool não etoxilado e outros componentes do álcool etoxilado. Estes compostos voláteis compreendem somente 24% a 40% do total de emissão das torres, mas são responsáveis por 85% a 95% da opacidade total observada.

A tendência relativa da formação da ‘nuvem’ de álcool etoxilado depende exclusivamente da pressão de vapor relativa. A pressão de vapor de um álcool etoxilado é função da composição do hidrófobo (álcool utilizado), e do grau de etoxilação, que determina o teor de álcool não reagido no produto final.

A utilização de álcool etoxilado com distribuição estreita de oligômeros, neste caso, diminui drasticamente a formação da ‘nuvem’, isto é, a eliminação de álcool graxo livre e etoxilados leves.

Chiu et al ⁽²²⁾, estudaram a eficiência de álcool graxo etoxilado quanto à detergência. Os autores avaliaram uma série de dodecanol etoxilado com dois a oito mols de óxido de etileno por mol do álcool.

Para esta avaliação, estudou-se a solubilização e emulsificação de trioleína e ácido oleico, misturando o composto com a solução do tensoativo e medindo a turbidez da solução em função do tempo.

Nos experimentos para avaliação da detergência, as soluções de tensoativos eram preparadas adicionando o tensoativo em água destilada a uma solução contendo cloretos de cálcio e magnésio e silicato de sódio para ajuste do pH. Em seguida, uma quantidade de óleo era adicionada em um pedaço de tecido padrão, que era então colocado na solução de tensoativo, e medida a turbidez da solução.

Através dos experimentos, observou-se que o ponto de detergência máximo obtido através da solução de álcool etoxilado ‘estrito’, para sujeira apolar, é aproximadamente 15% superior que a solução do álcool etoxilado com distribuição convencional.

Entretanto, a detergência obtida para sujeira polar apresentou variação pouco significativa entre os dois compostos.

Considerando que sujeiras apolares são mais difíceis de remover que as polares, o grande aumento na eficiência de remoção apresentada pelo etoxilado estrito deve ser considerado pelos fabricantes de detergentes.

Assim, os autores concluem que a máxima detergência apresentada pelo álcool etoxilado com distribuição estreita de oligômeros pode ser explicada por um mecanismo envolvendo a solubilização do tensoativo. Parece que micelas grandes têm melhor desempenho na solubilização e este efeito pode ser atribuído à grande detergência do tensoativo não-iônico.

Para a remoção de sujeira polar, a emulsificação parece ser mais efetiva que a solubilização quando a taxa de dissolução da sujeira é considerada sob os aspectos experimentais do trabalho.

Smith ⁽²³⁾, avaliou a propriedade de espessamento de soluções de dodeciléter sulfato de sódio obtidas a partir do álcool etoxilado com distribuições estreita e convencional de oligômeros.

A habilidade do álcool etoxilado sulfatado aumentar a viscosidade com a adição de um sal é um fator que tem seus aspectos positivos e negativos. Durante a produção de produtos de consumo, a viscosidade de soluções de éter sulfatos devem ser controladas para facilitar o processamento do produto final.

Considerando o produto final, a viscosidade é muito importante. Temos, como exemplo, os consumidores de xampus, que preferem os produtos mais viscosos. Por outro lado, a viscosidade de detergentes líquidos para lavagem de pratos é limitada, pois eles devem ser facilmente liberados da embalagem.

Portanto, compreender os fatores que afetam a viscosidade dos éter sulfatos é muito importante. As variáveis que afetam a viscosidade são o tamanho da cadeia carbônica do álcool, a distribuição da cadeia, o teor médio de óxido de etileno e a distribuição dos oligômeros.

As soluções de dodeciléter sulfato de sódio, obtidas a partir do álcool etoxilado com distribuição estreita de oligômeros possuem maior poder de espessamento que o produto similar com distribuição convencional de oligômeros, obtendo-se a mesma viscosidade utilizando menor quantidade de sal ou do tensoativo.

2.3 - Linha Unitol® de Tensoativos - Álcoois Graxos Etoxilados

2.3.1 - Descrição

A linha Unitol® é constituída por tensoativos de carácter não iónico obtidos da reacção de álcoois graxos, de origem natural com óxido de eteno, em diferentes graus de etoxilação.

Em função do grau de etoxilação e do álcool de partida utilizado, obtêm -se produtos que exibem diferentes valores de HLB (balanço hidrofílico / lipofílico) e estado físico, permitindo assim uma ampla gama de produtos para utilização em aplicações específicas.

Os álcoois de partida não são utilizados como substâncias puras mas com uma distribuição graxa característica. Os álcoois mais utilizados comercialmente são relacionados a seguir com suas respectivas distribuições graxas (percentual):

- Álcool Laurílico:
 - C₈ : 0,3 máx.
 - C₁₀ : 1,0 máx.
 - C₁₂ : 55 - 56
 - C₁₄ : 21 - 28
 - C₁₆ : 4 - 10
 - C₁₈ : 0,5 máx.

Etoxilados: H₃C - (CH₂)₁₁ - O - (CH₂CH₂O-) _n H
H₃C - (CH₂)₁₃ - O - (CH₂CH₂O-) _n H

- Álcool Cetílico:
 - C₁₄ : 2,5 máx.
 - C₁₆ : 95 mín.
 - C₁₈ : 2,5 máx.

Etoxilados: H₃C - (CH₂)₁₅ - O - (CH₂CH₂O-) _n H

- Álcool Cetoestearílico:
 - C₁₂ : 2,0 máx.
 - C₁₄ : 7,0 máx.
 - C₁₆ : 22 - 35
 - C₁₈ : 60 - 75
 - C₂₀ : 3,0 máx.
 - C₂₂ : 1,0 máx.

Etoxilados: H₃C - (CH₂)₁₅ - O - (CH₂CH₂O-) _n H
H₃C - (CH₂)₁₇ - O - (CH₂CH₂O-) _n H

- Álcool Oleico-Cetílico:
 - C₁₂ : 2,0 máx.
 - C₁₄ : 2 - 7
 - C₁₆ : 12 - 22
 - C₁₈ : 72 - 85
 - C₂₀ : 2,0 máx.

Etoxilados: $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$

- Álcool Cetílico:
 - C₁₆ : 5,0 máx.
 - C₁₈ : 95 mín.
 - C₂₀ : 3,0 máx.

Etoxilados: $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$

A tabela abaixo apresenta uma relação da linha Unitol[®] comercialmente disponível.

Produto	Descrição Química	Número CAS
Unitol [®] L 20	Álcool Laurílico 2 EO	3055-93-4
Unitol [®] L 30	Álcool Laurílico 3 EO	3055-94-5
Unitol [®] L 40	Álcool Laurílico 4 EO	5274-68-0
Unitol [®] L 60	Álcool Laurílico 6 EO	3055-96-7
Unitol [®] L 70	Álcool Laurílico 7 EO	3055-97-8
Unitol [®] L 80	Álcool Laurílico 8 EO	3055-98-9
Unitol [®] L 90	Álcool Laurílico 9 EO	3055-99-0
Unitol [®] L 100	Álcool Laurílico 10 EO	6540-99-4
Unitol [®] L 230	Álcool Laurílico 23 EO	9002-92-0
Unitol [®] ID 30	Álcool Isodecílico 2,9 EO	61827-42-7
Unitol [®] IT 60	Álcool Isotridecílico 6 EO	9043-30-5
Unitol [®] IT 80	Álcool Isotridecílico 8 EO	9043-30-5
Unitol [®] IT 120	Álcool Isotridecílico 12 EO	9043-30-5
Unitol [®] C 100	Álcool Cetílico 10 EO	9004-95-9
Unitol [®] C 200	Álcool Cetílico 20 EO	9004-95-9
Unitol [®] O 100	Álcool Oleílico 10 EO	52257-58-6
Unitol [®] O 200	Álcool Oleílico 20 EO	52257-58-6
Unitol [®] CE 50	Álcool Cetoestearílico 5 EO	68439-49-6
Unitol [®] CE 200 F	Álcool Cetoestearílico 20 EO	68439-49-6

2.3.2 - Aplicações

Os produtos da linha Unitol[®] são tensoativos não iônicos cuja parte hidrofóbica da molécula é constituída da cadeia carbônica do álcool de partida e a parte hidrofílica é resultante da cadeia de óxido de eteno.

Com o aumento do grau de etoxilação obtêm -se o aumento da hidrofílicidade da molécula (maior HLB), alterando sua solubilidade em água, poder espumante, molhabilidade e detergência. Isto permite que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, umectantes, desengraxantes e intermediários de síntese na obtenção de tensoativos sulfatados.

A linha Unitol[®] apresenta propriedades típicas exigidas pela maioria das aplicações. Além disso, pode-se obter propriedades intermediárias pela combinação de diferentes produtos da série, o que pode ser vantajoso para algum uso específico. As principais características destes produtos são:

- estabilidade química e física a extremos de pH e temperatura;
- excelentes propriedades de umectação, detergência, emulsificação, dispersão, solubilização e redução da tensão superficial;
- moderado poder espumante com alta estabilidade de espuma;
- resistência à dureza da água;
- baixa irritabilidade da pele quando em contato com o produto;
- alta velocidade de biodegradação.

As aplicações específicas dos produtos da linha Unitol[®] são relacionadas a seguir:

- Unitol[®] L20 e L30: são intermediários de síntese para produtos sulfatados. Por possuírem baixo HLB e forma líquida são indicados como solubilizantes de óleos e fixadores de essências. São indicados também na formulação de lubrificantes têxteis e de suspensões /emulsões agroquímicas.
- Unitol[®] L40 e L60: devido à sua solubilidade em uma ampla gama de solventes, podem ser utilizados como componentes em formulações detergentes para lavagem de roupa a seco, detergentes clorados e desengraxantes para peças automotivas. Podem ser utilizados também como emulsionantes para misturas de cera de carnaúba e parafina em ceras líquidas base água e como emulsionante, lubrificante, anti-estático e umectante no processamento têxtil.
- Unitol[®] L70 e L80: devido ao seu poder de detergência e redução da tensão superficial são recomendados como componentes em formulações de detergentes líquidos e pós para lavagem de roupas, detergentes multi-uso, xampus para automóveis, desengraxantes automotivo e tecidos, conferindo excelente efeito de estabilização de espuma, mesmo na presença de água dura.

- Unitol® L90: devido às suas propriedades emulsionantes é recomendado em formulações desinfetantes a base de óleo de pinho, detergentes multiuso, detergentes em pó e líquidos para lavagem de roupa e louça, detergentes amoniacados e clorados. É utilizado também em formulações têxteis como lubrificante e emulsionante.
- Unitol® L100: indicado na formulação de detergente em pó e líquido para lavagem de roupa, emulsionante em formulações de produtos para a área têxtil e umectante em pós molháveis para fungicidas.
- Unitol® L230: recomendado como emulsionante de misturas de ceras de carnaúba e parafina em ceras líquidas base aquosa.

A aparência física destes produtos varia de líquido incolor a sólidos brancos, dependendo da massa molecular do álcool de partida e do grau de etoxilação.

Os etoxilados “leves”, que apresentam grau médio de etoxilação menor que 3 mols de óxido de etileno, são pouco solúveis em água e solúveis em hidrocarbonetos. Os etoxilados “pesados”, que apresentam grau médio de etoxilação entre 5,6 e 11 mols de óxido de etileno, são geralmente solúveis em solventes polares como água, etanol, isopropanol e éteres glicólicos. Alguns destes etoxilados são solúveis também em solventes não polares, como por exemplo, o xileno.

3- Parte Experimental

3.1- Substâncias Utilizadas

3.1.1- Álcool Graxo ⁽²⁴⁾

Dependendo da matéria-prima utilizada em seu preparo, os álcoois são classificados como naturais ou sintéticos. Álcoois graxos naturais são baseados em fontes renováveis como gorduras, óleos e ceras de origem animal ou vegetal, enquanto os álcoois sintéticos são produzidos por processos petroquímicos a partir de olefinas e parafinas.

O caráter do álcool (primário ou secundário, linear ou ramificado, saturado ou insaturado) é determinado pelo processo de manufatura e pelas matérias-primas utilizadas. Processos a partir de compostos graxos naturais produzem álcoois geralmente lineares e primários, podendo ser insaturados.

O processo Ziegler gera produtos semelhantes, mas estes não são insaturados. O processo Oxo gera um alto percentual de álcoois de cadeia ramificada.

3.1.1.1 - Álcoois Graxos de Fontes Naturais

Podemos citar como processos de obtenção de álcoois a partir de fontes naturais:

- hidrogenólise de éteres ou ácidos graxos,
- redução de ésteres graxos com um álcool e hidróxido metálico

A hidrogenólise é a redução de um ácido graxo, anidrido, éster de ácido graxo ou um sal de ácido graxo gerando um álcool graxo.

A reação é feita a temperaturas entre 50 e 350 °C e pressão de 10 a 200 atm, na presença de catalisador.

A equação para a reação é:

O processo de redução é mais versátil e simples que a hidrogenólise. Ésteres saturados e insaturados são reduzidos ao álcool correspondente.

Este processo é específico para grupos éster na presença de insaturação. A reação é conduzida sob pressão atmosférica e envolve a adição de uma solução neutra do éster,

álcool e solvente a uma suspensão de sódio metálico em um solvente inerte. Após a reação, o produto final é hidrolisado.

A reação global é apresentada a seguir:

Este processo é limitado a ésteres de ácidos graxos.

3.1.1.2 - Álcoois Graxos Sintéticos

A limitada disponibilidade de compostos com 12-14 átomos de carbono a partir de fontes naturais, importantes na indústria de tensoativos, levou ao desenvolvimento de processos petroquímicos para a produção de álcoois, onde se destacam o processo Ziegler e o processo Oxo.

3.1.1.2.1 - Processo Oxo (Hidroformilação)

Este processo é uma consequência da síntese catalítica de Fischer-Tropsch de hidrocarbonetos de alto peso molecular e compostos oxigenados à partir de monóxido de carbono e hidrogênio.

A reação envolve a adição de CO e H₂ em uma olefina na presença de cobalto como catalisador, gerando um aldeído contendo um átomo de carbono a mais que o composto inicial.

As equações que descrevem o processo são:

O processo Oxo para a síntese de álcoois é conduzido em duas etapas. A segunda etapa consiste na hidrogenação do aldeído obtido na primeira etapa:

As condições de reação variam, dependendo dos resultados desejados e da olefina utilizada. Três conceitos fundamentais orientam as condições específicas: estabilidade do catalisador, taxa de reação desejada e produtos ou isômeros desejados.

Produtos 'oxo' são utilizados na indústria desde os anos cinquenta. Misturas de isômeros são vendidos sob os nomes genéricos de: álcool de amila primário, isoexanol, isodecanol, tridecanol e hexadecil álcool. Os três últimos são de grande importância para a indústria de tensoativos.

3.1.1.2.2 - Processo Ziegler

A primeira etapa do processo Ziegler é a reação de etileno com trietilato de alumínio, sob condições controladas de temperatura, 100 °C, e pressão, 800 a 1200 psi, para obter um produto de alto peso molecular:-

O alquilato de alumínio é então oxidado com o ar, formando um alcoolato:

O alcoolato de alumínio é hidrolisado com ácido diluído, H₂SO₄, gerando um álcool primário de cadeia linear.

A distribuição da cadeia do álcool é governada pela distribuição de Poisson. Entretanto, ajustes nas condições de reação alteram facilmente a distribuição da cadeia.

Os álcoois com cadeia carbônica de C₆ a C₁₀ são utilizados na produção de ésteres ftálico e adipato e, os álcoois de C₁₂ a C₂₀, na indústria de detergentes.

Geralmente, estes álcoois são comercializados como misturas de vários álcoois.

O álcool utilizado como matéria-prima no presente trabalho é o álcool laurílico (ou dodecanol), com a seguinte especificação para a distribuição graxa (em percentual):

C ₈	: 0,3 máximo
C ₁₀	: 1,0 máximo
C ₁₂	: 55 - 66
C ₁₄	: 21-28
C ₁₆	: 4-10
C ₁₈	: 0,5 máximo

3.1.2- Óxido de Etileno ⁽²⁵⁾

O óxido de etileno é o éter cíclico mais simples. É um gás ou líquido (dependendo da temperatura e pressão do vaso) incolor e tem um odor de éter adocicado.

O óxido de etileno é muito reativo, devido ao anel extremamente tensionado, que pode se romper facilmente. Este fato o coloca como um dos mais versáteis intermediários químicos.

Este composto foi primeiramente preparado em 1859 por Wurtz, utilizando uma solução de hidróxido de potássio para eliminar ácido clorídrico a partir de etilenocloridrina. A produção industrial de óxido de etileno pelo processo da etilenocloridrina teve início em 1914. A importância e produção comercial do óxido de etileno tem crescido amplamente desde então.

A oxidação catalítica direta de etileno para a produção do óxido de etileno, descoberta em 1931 por Lefort, foi substituindo gradativamente o processo por cloridrina.

Atualmente, o óxido de etileno é produzido por oxidação direta de etileno com ar ou oxigênio. A capacidade anual de produção mundial do produto supera oito milhões de toneladas.

Quase todo o óxido de etileno produzido é utilizado em reações posteriores. O mais importante derivado é o etileno glicol, que é utilizado em produtos anticongelantes para automóveis e na produção de poliéster. Outros derivados de óxido de etileno incluem tensoativos, solventes, aminas e polietilenoglicóis.

Porém, mesmo sendo um produto versátil e comercialmente importante, óxido de etileno tem sido envolvido em um número razoável de acidentes graves. É necessário entender suas propriedades para poder gerenciar os riscos na sua utilização.

3.1.2.1 - Solubilidade de Gases em Óxido de Etileno:

A solubilidade de gases em óxido de etileno líquido varia, aumentando na ordem: nitrogênio, argônio, metano e etano.

3.1.2.2 - Reatividade e Combustão:

O entendimento das propriedades de reatividade e combustão do óxido de etileno é importante para gerenciar os riscos na sua utilização.

O valor mínimo citado na literatura para o limite de explosividade inferior de óxido de etileno no ar é de 2,6%. O limite superior de explosividade é 100%, pois o óxido de etileno puro pode decompor na ausência de ar ou oxigênio. A temperatura de auto-ignição no ar em 14,7 psia é 450 °C.

3.1.2.3 - Decomposição:

O vapor de óxido de etileno puro ou misturas com ar ou gases inertes pode decompor-se explosivamente. A violência da explosão depende da pressão, temperatura e concentração, a forma e a energia da fonte de ignição e o tipo de container. Alta pressão pode ser gerada na decomposição explosiva do óxido de etileno.

A pressão máxima teórica é de aproximadamente dez vezes a pressão inicial, mas pode aumentar em vinte vezes a pressão inicial se óxido de etileno líquido estiver presente. Este fenômeno ocorre pois o óxido de etileno líquido evapora e participa da reação de decomposição na fase gasosa.

A decomposição de óxido de etileno gasoso inicia-se à temperatura de 450 °C formando compostos que incluem monóxido de carbono, metano, etano, hidrogênio, carbono e acetaldeído. A primeira etapa na decomposição presumivelmente é a isomerização do óxido de etileno a acetaldeído.

Uma vez que a reação de decomposição tenha iniciado, ela pode ser propagada pela fonte de ignição através da fase gasosa como uma chama e, sob certas condições, pode ser explosiva. É importante salientar que estas reações podem ocorrer na ausência de ar ou oxigênio.

A propagação da decomposição do vapor pode ser prevenida pela diluição com um gás inerte. O gás nitrogênio é usualmente escolhido, mas metano e outros diluentes podem ser utilizados.

3.1.2.4- Polimerização:

O óxido de etileno possui a tendência de polimerizar. Para óxido de etileno puro, a reação é lenta a temperatura ambiente. A reação é exotérmica, liberando 500 calorias por grama de óxido de etileno reagido.

A reação pode ser catalisada por bases fortes e ácidos. Quando catalisada por ácidos pode, em condições industriais, provocar problemas no equipamento e produtos fora de especificação. A contaminação por hidróxido de potássio ou superaquecimento pode levar à aceleração da polimerização. A contaminação e a aceleração da polimerização podem provocar explosão.

3.1.2.5 - Reações de Importância Comercial

3.1.2.5.1 - Adição a Compostos com Átomo de Hidrogênio Reativo:

O óxido de etileno reage com compostos contendo átomo de hidrogênio reativo formando produtos contendo um grupo hidroxietil:

Alguns exemplos de XH são HOH, H₂NH, HRNH, R₂NH, RCOOH, RCONH₂, HSH, RSH, ROH, N=CH e B₂H₆ (R = alquil ou aril).

Estas reações são catalisadas por ácidos e bases. Como o produto final destas reações contém pelo menos um grupo hidroxila, ele pode reagir sucessivamente com óxido de etileno produzindo poliéteres de cadeia longa que são chamados de polioxietileno glicóis. A distribuição do peso molecular depende das condições de reação, do catalisador empregado e da relação molar dos reagentes.

Comercialmente, o mais importante tipo de reação é a etoxilação de água para produção de etileno glicol. A produção de polietileno glicóis através desta rota é também de importância comercial.

3.1.2.5.2 - Adição a Duplas Ligações:

O óxido de etileno pode ser adicionado a compostos com dupla ligação, por exemplo, dióxido de carbono, para formar produtos cíclicos:

3.1.2.5.3 - Isomerização Catalítica para formação de Acetaldeído:

Óxido de alumínio, ácido fosfórico e fosfatos, óxidos de ferro e, sob certas condições, prata, são catalisadores da reação de isomerização de óxido de etileno para gerar acetaldeído.

3.1.2.6 - Utilização dos Produtos Derivados de Óxido de Etileno:

Os produtos derivados de óxido de etileno possuem diferentes usos, incluindo:

- Monoetileno Glicol: anticongelante para motores e produção de polietileno tereftalato (fibras de poliester, filmes e garrafas).
- Dietileno Glicol: poliuretanos, poliésteres, plastificantes e solventes.
- Trietileno Glicol: tintas, solventes, plastificantes e umectantes.
- Polietileno Glicóis: Cosméticos, preparações farmacêuticas, lubrificantes (cerâmicas e têxteis), solventes e plastificantes (adesivos e tintas de impressão).
- Etileno glicol éteres: fluido de freio, detergentes, solventes (tintas e vernizes).
- Etanolaminas: produtos químicos para a indústria têxtil, cosméticos, detergentes e na purificação de gás natural.
- Produto de etoxilação de álcoois graxos, aminas graxas, alquilfenóis, celulose e polipropileno glicol: detergentes e tensoativos (não-iônicos), detergentes biodegradáveis, emulsificantes e dispersantes.

3.1.2.7 - Medidas de Segurança ^(25,26) :

a - Contato com a Pele: o óxido de etileno é muito reativo e o contato direto deve ser evitado. O óxido de etileno líquido pode provocar congelamento da pele. Ele é também altamente irritante para os olhos e pele e, mesmo em soluções diluídas, pode provocar feridas. O óxido de etileno penetra facilmente na roupa, couro e alguns tipos de borracha, podendo produzir feridas se a roupa ou o sapato contaminado com óxido de etileno não for removido.

b - Inalação: os efeitos da exposição ao óxido de etileno dependem da sua concentração e tempo em que o indivíduo fica exposto. Concentrações de algumas centenas de ppm podem ser toleradas por poucos minutos sem efeitos imediatos significantes para a saúde. A superexposição ao vapor de óxido de etileno provoca irritação das superfícies expostas, incluindo olhos, pele, nariz, garganta e pulmões. Se os pulmões forem afetados, infecções secundárias podem levar à pneumonia.

Superexposições mais curtas podem também afetar o sistema nervoso central, levando a sintomas como sonolência, desorientação, náuseas e vômito. Podem ocorrer convulsões e fraqueza nos membros. Espera-se que estes sintomas desapareçam alguns dias após cessada a exposição ao óxido de etileno.

Existem vários efeitos importantes que devem ser considerados no caso de exposições repetitivas ou por longo período de tempo. Estão relacionados a efeitos no sistema nervoso central, no sistema reprodutor, podendo ser mutagênicos e cancerígenos. Há também uma associação possível com a formação de catarata.

Os efeitos neurológicos de superexposição por longos períodos são similares àqueles por períodos mais curtos em alta concentração. Muitos dos efeitos podem ser específicos, como dor de cabeça, náuseas e letargia. Existe também a possibilidade de redução do olfato e paladar e fraqueza nos músculos, principalmente das pernas. Os efeitos do óxido de etileno no sistema nervoso são reversíveis.

Os efeitos do óxido de etileno no sistema reprodutor foram testados em ratos, machos e fêmeas, notando-se uma diminuição no número da prole em concentrações mais altas. Mas não há nenhum efeito aparente nas mães ou no desenvolvimento do filhote durante a lactação. Em outros estudos realizados em macacos, a exposição somente do macho teve como resultado a redução no número da prole, sugerindo um efeito mutagênico na produção de esperma.

O efeito do óxido de etileno no desenvolvimento do feto foi examinado na prole de ratos. O único efeito verificado na mãe ou na prole foi a diminuição do peso dos filhotes na maior concentração de exposição. Não foi observada má formação dos filhotes. Existem alguns relatos de aborto espontâneo em mulheres funcionárias de hospitais, expostas por curto período de tempo, em alta concentração de óxido de etileno, utilizado como esterelizante.

Devido ao óxido de etileno ser altamente reativo, ele é capaz de combinar-se com proteínas e DNA, quando absorvido pelo organismo. Como o óxido de etileno reage diretamente com o DNA, pode-se prever que ele pode provocar efeitos genéticos quando a exposição for suficientemente alta. Os efeitos genéticos foram avaliados em células que participam da reprodução e naquelas que não participam.

Os efeitos do óxido de etileno nos glóbulos brancos do sangue foram estudados e avaliados em animais de laboratório e trabalhadores que foram expostos ao produto. Concluiu-se que podem ocorrer modificações genéticas nos trabalhadores expostos, por longo período de tempo, a concentrações de 10 ppm ou mais.

O impacto do óxido de etileno nas células reprodutivas de machos foi objetivo de estudo. Nos experimentos com macacos, observou-se que a exposição de machos a altas concentrações de óxido de etileno provoca mutações nas células reprodutivas envolvidas no desenvolvimento do espermatozóide. Estas mutações são transmitidas para a prole e resultando em falhas nas futuras gerações.

O efeito do óxido de etileno na incidência de câncer foi avaliado em animais e seres humanos. Os trabalhadores avaliados foram expostos ao produto durante a produção ou durante a utilização como esterelizante.

Nos estudos observou-se um aumento em vários tipos de tumor. A mortalidade por câncer foi examinada em dez grupos separados de trabalhadores expostos ao óxido de etileno, totalizando aproximadamente trinta mil indivíduos, havendo uma evidência do efeito cancerígeno.

3.1.3 - Aliso B - Rhône Poulenc

O composto Aliso B é uma mistura de isopropóxido e sec-butóxido de alumínio, apresentando-se líquido a temperatura ambiente.

As propriedades típicas para este composto são:

- Teor de Alumínio (peso/peso) : $12,0 \pm 0,3\%$
- Isopropanol Livre : traços
- Ponto de Fulgor (vaso fechado) : 22°C
- Massa Específica : $0,97 \text{ g/ cm}^3$
- Massa Molecular : 224,21

Aliso B pode ter as seguintes aplicações:

- preparação de compostos orgânicos de alumínio, resinas e polímeros contendo alumínio e sais de alumínio.
- preparação de catalisadores contendo alumina
- preparação de compostos que repelem água

- em agentes espessantes e aditivos para modificar as propriedades de solventes, vernizes e tintas
- preparação de graxas lubrificantes
- remoção de traços de água de óleos e outros líquidos
- preparação de estabilizantes de pH
- como catalisador em reações orgânicas

3.1.4 - Aliso - Rhône Poulenc

O composto Aliso é o isopropóxido de alumínio - grau técnico.
As propriedades típicas para este composto são:

- Teor de Alumínio (peso/peso) : 12,9 a 13,4%
- Isopropanol Livre : traços
- Ponto de Fulgor (vaso fechado) : 22 °C
- Massa Específica : 0,97 g/ cm³
- Massa Molecular : 204,1

3.1.5 Outros Reagentes

- Hidróxido de Potássio Grau Técnico- Merck, diluído (50%)
- Ácido Fosfórico 85% Grau Técnico - Merck
- Ácido Sulfúrico 98% Grau Técnico - Merck

3.2 - Equipamento

3.2.1 - O Reator PARR

O reator utilizado nos experimentos consiste de um vaso de aço inox 316, com agitação mecânica, de volume útil de 1,5 litros. Apresenta serpentina externa de resfriamento e aquecimento, com resistência elétrica (à prova de explosão).

O controle da pressão, temperatura e alimentação de óxido de etileno é feito automaticamente através de um computador. O consumo de óxido de etileno é diretamente medido e registrado a cada minuto, com uma balança conectada ao computador, medindo o peso do cilindro de óxido de etileno.

A temperatura é mantida constante utilizando dois fluidos termostatzados, um para aquecimento e o outro para resfriamento da mistura reacional.

O óxido de etileno é introduzido automaticamente no reator mantendo a pressão de reação, previamente estabelecida, constante.

A figura abaixo apresenta um modelo esquemático do reator:

A = Computador

B = Interface

C = Válvula Solenóide para controle da adição de EO

D = Cilindro de Óxido de Etileno

E = Transdutor de Pressão

M = Agitador

N = Termopar

A figura abaixo apresenta o reator utilizado no experimento:

3.2.2 - Modo de Operação

O reator é carregado com a massa determinada de álcool laurílico e a quantidade desejada de catalisador.

Elimina-se a água presente na mistura reacional mantendo a mesma sob vácuo, à temperatura de 110 °C, até obter teor de água inferior à 0,1% (análise pelo método de Karl Fischer).

Em seguida, ajusta -se a velocidade de agitação para 1000 rpm e inicia-se o aquecimento até a temperatura de operação.

Atingida a temperatura de trabalho, procede-se à injeção de óxido de etileno, elevando-se a pressão o mais rápido possível, até o valor estipulado. Este procedimento é executado de modo que a temperatura seja mantida sob controle.

A massa de óxido de etileno consumida é registrada a cada minuto, até completar a relação molar EO/ álcool laurílico desejada, quando se corta a injeção.

Procede-se então a estabilização com nitrogênio até pressão constante. Posteriormente, desodoriza-se sob vácuo, a 110°C, por quinze minutos.

Posteriormente, o reator é descarregado e as amostras disponibilizadas para as análises necessárias.

Os dados de massa de óxido de etileno consumido a cada minuto de reação, obtidos no registrador da balança de óxido de etileno, servem como fonte de informações para o trabalho.

Com estes dados, inicialmente constroem -se as curvas de número de mols de óxido de etileno injetados por mol de álcool laurílico (n_{EO}/n_{LOH}) em função do tempo de reação e, a partir da derivação pelo método de Lagrange (anexo), obtem-se a taxa de consumo de EO em função do tempo.

Através destas curvas pode-se avaliar o desempenho da reação em estudo.

3.3 - Metodologia Analítica

3.3.1 - Índice de Hidroxila (determinação com anidrido ftálico):

O índice de hidroxila é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio equivalente à quantidade de hidroxilas contidas em 1 grama de amostra.

O grupo hidroxila é esterificado pela reação com anidrido ftálico/acético em meio de piridina a aproximadamente 100°C. O excesso de anidrido é hidrolisado com água e o ácido ftálico formado é titulado com solução de álcali padrão. A hidroxila presente na amostra é calculada a partir da diferença entre a titulação do branco (solução sem a amostra) e a amostra.

Referências:

- . ASTM E 326-90 : Standard Test Methods for Hydroxyl Groups by Phtalic Anhydride Esterification.
- . AOCS Cd 13-60 : Hydroxyl Value

3.3.2 - Índice de Acidez

O índice de acidez (ou valor de ácido) é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1g de amostra. Nos casos em que a amostra tem caráter alcalino, a titulação é feita com ácido clorídrico e o resultado é um índice de acidez negativo, que é o mesmo que índice de alcalinidade.

Referências:

- . AOCS - Official Methodus Ca 5^a - 40; Ka-2-55 e La-57
- . NBR - 6307

3.3.3 - Teor de Água - Determinação por Karl Fischer

Este método é aplicado na determinação de água livre ou de hidratação em muitos compostos orgânicos e inorgânicos, sólidos ou líquidos, através da titulação com reagente de Karl Fischer.

Referência:

. NBR 5758 (86) - Água - Determinação usando o Reagente de Karl Fischer - Guia Geral

3.3.4 - Determinação de pH em álcoois graxos etoxilados solúveis na mistura isopropanol/água.

Este método se aplica para a determinação de pH em soluções diluídas na mistura isopropanol /água. A amostra é diluída nesta mistura e submetida a medida de pH a 25 °C.

Referências:

. NBR 7353

3.3.5 - Glicol - Determinação da Composição por Cromatografia a Gás

A amostra é injetada em um cromatógrafo a gás de alta resolução previamente calibrado com os componentes de interesse. Estes são separados pela interação com a fase estacionária, adequada para a análise de glicóis, durante a passagem pela coluna cromatográfica com hidrogênio como gás de arraste, e sua presença detectada e registrada como um cromatograma. Os teores dos componentes são avaliados a partir das áreas dos picos no cromatograma e do fator de resposta do cromatógrafo.

3.3.6 - Distribuição de Oligômeros - Determinação por Cromatografia

A amostra é esterificada por produção do silil derivado (silanizada) utilizando bis-trimetil-sililtrifluoroacetamida (BSTFA). O método baseia-se na substituição do hidrogênio do grupo hidroxila pertencente à substância em análise pelo grupo trimetilsilil (TMS) do reagente BSTFA. A separação dos componentes é realizada em coluna de polifenilmetilsiloxano, operando em alta temperatura; a detecção é feita por ionização de chama e a quantificação utilizando o método de cálculo por porcentagem de área.

4- Resultados e Discussão

4.1 - ÁLCOOL LAURÍLICO ETOXILADO COM 2 MOLS DE ÓXIDO DE ETILENO - UNITOL L20

Nesta fase avaliaremos a reação de álcool laurílico com óxido de etileno, com grau de etoxilação 2, isto é, dois mols de óxido de etileno por mol de álcool laurílico, sendo observados os seguintes parâmetros:-

- Tipo de Catalisador: - Hidróxido de Potássio
- Isopropóxido de Alumínio
- Aliso B
- Tipo de Promotor: - Ácido Fosfórico
- Ácido Sulfúrico
- Concentração do Catalisador
- Relação Molar Promotor : Catalisador

Com os resultados obtidos através dos experimentos serão avaliados:

- Desempenho da Reação - Taxa de Consumo de Óxido de Etileno
- Distribuição de Oligômeros
- Teor de Álcool Livre (residual)
- Formação de Glicol

Foram efetuados onze experimentos variando-se os parâmetros citados anteriormente.

A tabela 1 apresenta as condições de processo para cada experimento:

TABELA 1 - Condições de Processo

Experimento	Tipo de Catalisador	Catalisador / % molar	Relação Molar Prm./ Cat. (**)	Temperatura / °C	Pressão / kPa	Tempo de Reação / minuto	Taxa Global de Reação (***)	Grau de Etoxilação
1	KOH	0,63	/	145	343	29	0,0689	2,00
2	IPA	0,42	0,50:1	145	343	27	0,0741	2,00
3	IPA	0,42	0,55:1	145	343	30	0,0667	2,00
4	ALISOB	0,23	0,51:1	140	343	68	0,0294	2,00
5	ALISOB	1,15	0,50:1	140	147	11	0,1827	2,01
6	ALISOB	0,86	0,39:1	140	294	11	0,1827	2,01
7	ALISOB	0,24	0,48:1	145	343	19	0,1053	2,00
8	ALISOB	0,24	0,49:1	145	343	34	0,0588	2,00
9*	ALISOB	0,87	0,49:1	140	343	125	0,0144	1,80
10*	IPA	1,26	0,50:1	140	343	52	0,0385	2,00
11*	IPA	1,27	0,50:1	140	343	54	0,0370	2,00

(*) Utilização de H₂SO₄ como promotor

(**) prm = promotor; cat = catalisador

(***) (mol EO/ mol LOH) / minuto

No experimento 1 foi utilizado o catalisador convencional (hidróxido de potássio) para comparação com os demais experimentos utilizando o novo catalisador.

As reações dos experimentos 2 e 3, utilizando isopropóxido de alumínio como catalisador, teve como objetivo avaliar o desempenho deste catalisador na taxa de consumo de óxido de etileno.

Nos experimentos 4, 5 e 6, nos quais foi utilizado Aliso B como catalisador, o objetivo foi o de comparar, em relação aos dados da literatura, o desempenho da taxa de consumo de óxido de etileno, variando-se a concentração do catalisador

Os experimentos 7 e 8 foram conduzidos considerando a etapa de secagem da mistura reacional após a adição do ácido fosfórico. No experimento 7, foi efetuada a secagem e no experimento 8 eliminou-se este procedimento.

Foi efetuada a avaliação do uso de ácido sulfúrico como promotor a partir dos dados gerados dos experimentos 9, 10 e 11. No experimento 11, após a adição do catalisador no álcool laurílico, a mistura reacional permaneceu por duas horas à temperatura de 130 °C, com purga de nitrogênio, para a efetivação da transalcoólise.

4.1.1- Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Isopropóxido de Alumínio - Experimentos 1, 2 e 3

4.1.1.1 - Desempenho da Reação

A tabela 2 apresenta os resultados observados da taxa de consumo de óxido de etileno.

TABELA 2 - Resultados da Taxa de Consumo de Óxido de Etileno

Tempo / minuto	1		2		3	
	nEO/nAl	Taxa / 10^{-2} (*)	nEO/nAl	Taxa / 10^{-2} (*)	nEO/nAl	Taxa / 10^{-2} (*)
1	0,20	31,46	0,31	24,03	0,14	44,42
2	0,43	14,54	0,47	9,21	0,44	15,40
3	0,49	4,12	0,49	3,14	0,45	3,13
4	0,52	3,47	0,53	3,82	0,50	4,24
5	0,56	4,99	0,57	3,59	0,53	3,35
6	0,62	5,64	0,61	4,27	0,57	4,46
7	0,68	5,86	0,65	4,94	0,62	4,69
8	0,73	6,51	0,71	5,62	0,66	5,13
9	0,81	6,51	0,76	5,17	0,72	5,36
10	0,86	5,42	0,81	6,51	0,77	4,91
11	0,92	6,29	0,89	7,19	0,82	5,80
12	0,99	6,94	0,95	5,17	0,88	5,36
13	1,05	5,42	1,00	5,62	0,93	6,47
14	1,10	5,86	1,06	7,64	1,01	6,70
15	1,17	6,51	1,15	7,19	1,06	5,58
16	1,23	6,29	1,21	6,06	1,13	7,14
17	1,30	6,73	1,27	6,74	1,21	6,47
18	1,36	6,29	1,34	7,41	1,25	6,03
19	1,42	6,29	1,42	8,09	1,33	6,70
20	1,49	5,86	1,50	8,16	1,39	6,29
21	1,54	5,42	1,56	8,61	1,45	6,62
22	1,60	6,51	1,64	7,86	1,52	6,47
23	1,67	6,73	1,72	6,51	1,58	6,25
24	1,73	6,51	1,77	6,03	1,64	6,32
25	1,80	5,86	1,84	6,14	1,71	6,99
26	1,85	5,21	1,90	6,51	1,79	6,47
27	1,90	6,07	1,97	6,87	1,84	5,13
28	1,97	5,23	2,00	6,61	1,89	6,03
29	2,00	3,45			1,96	7,74
30					2,00	8,33

(*) (mol EO/mol LOH) / minuto

O gráfico 1 apresenta as curvas do grau de etoxilação (e da taxa de consumo de óxido de etileno) em função do tempo de reação.

Gráfico 1 - Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Observamos que a taxa de consumo de óxido de etileno, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, são similares, não sendo verificado desvios na curva devido a alteração do tipo de catalisador (hidróxido de potássio e isopropóxido de alumínio).

A taxa global de reação para o experimento 1 é 0,0689 (mol EO/mol LOH)/minuto e para os experimentos 2 e 3 a taxa global é de 0,0741 e 0,0667 mol EO/mol LOH)/minuto, respectivamente, que são semelhantes.

O gráfico 2 apresenta as curvas de taxa de consumo de óxido de etileno para os experimentos avaliados.

Gráfico 2 - Taxa de Consumo de EO x Tempo de Reação

Através do gráfico 2 verificamos que a taxa de consumo de óxido de etileno é constante. O ponto inicial deve ser desprezado pois, no princípio da reação, isto é, quando inicia-se a injeção de óxido, há o período de estabilização da pressão de reação (343,2 kPa), observando taxas maiores de reação.

4.1.1.2 - Resultados Analíticos

A Tabela 3 apresenta os resultados analíticos determinados e a Tabela 4 a distribuição de oligômeros.

TABELA 3 - Resultados Experimentais

Experi- mento	Condições de Processo		Análises Via Úmida				Análises por Cromatografia	
	Teor de Água (inicial)	Índice de Acidez (inicial)	Índice de Hidroxila (195 - 205)	Índice de Acidez (1,0 máx.)	Teor de Água (%) (1,0 máx.)	pH (**) (6,0 - 8,0)	Teor de Álcool Livre (%)	Teor de Glicol (%)
1	0,07	2,36	215,92	0,16	0,60	7,04	22,73	0,80
2	0,06	0,75	207,68	0,43	0,11	5,28	17,39	2,51
3	0,04	0,65	199,75	0,67	0,24	5,00	17,18	1,63

(**) pH 20% p/p Isopropanol/ água 1:1 v/v

TABELA 4 - Distribuição de Oligômeros (percentual)

Experimento	1	2	3
Álcool Livre	32,06	17,39	17,18
1 EO	20,21	30,60	30,63
2 EO	17,12	27,10	27,52
3 EO	11,86	14,71	15,07
4 EO	7,20	5,76	5,92
5 EO	4,34	2,02	2,06
6 EO	2,60	0,62	0,62
7 EO	1,66		0,28
8 EO	1,06		
9 EO	0,66		
10 EO	0,32		

4.1.1.2.1- Distribuição de Oligômeros

O gráfico 3 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros para os experimentos 1, 2 e 3:

Gráfico 3 - Distribuição de Oligômeros - Unitol L20

Através das curvas, observamos que houve o estreitamento na distribuição quando foi utilizado IPA como catalisador. Verifica-se, também, a redução no teor de álcool livre e na formação de homólogos “pesados” (8, 9 e 10 unidades de óxido de etileno).

Portanto, temos um aumento na concentração do homólogo desejado (2 mols de óxido de etileno - médio).

Como as curvas dos experimentos 2 e 3 são coincidentes, para a comparação com outras condições de processo utilizaremos apenas uma delas.

4.1.1.2.2- Teor de Álcool Livre

Verifica-se uma redução de 32,06% (reação utilizando hidróxido de potássio como catalisador) para 17,39%, no teor de álcool não reagido, no caso da reação utilizando isopropóxido de alumínio como catalisador, comprovando a eficiência deste catalisador para este fim.

4.1.1.2.3- Teor de Glicol

Apesar de observarmos uma redução no teor de álcool livre, por outro lado temos um aumento na formação de glicol.

Observa-se um aumento significativo na formação de glicol com a utilização de isopropóxido de alumínio.

Nas reações de etoxilação, pequenas quantidades de impurezas presentes na mistura reacional, ou geradas a partir do catalisador, são responsáveis pela formação de polietileno glicóis. Estes glicóis são usualmente encontrados como impureza em álcoois etoxilados.

A acidez da água é comparável à acidez de álcoois primários, conseqüentemente, a água deve competir com o álcool pelo óxido de etileno⁽²⁴⁾:

Assim, pode ocorrer o ataque nucleofílico sobre o óxido de etileno do íon hidróxido, gerando etileno glicol que, com adições sequenciais de óxido de etileno na cadeia, gera o polietileno glicol (PEG).

4.1.2- Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Aliso B Experimentos 1, 4, 5, 6, 7 e 8

O objetivo desta etapa é a comparação das condições de processo aqui utilizadas e a comparação com as informações citadas na literatura.

Os experimentos que foram analisados são os de número 1, 4, 5, 6, 7 e 8.

As condições de processo são apresentadas a seguir:

TABELA 5 - Condições de Processo

Experimento	Tipo de Catalisador	Catalisador / % molar	Relação Molar Prm./ Cat. (*)	Temperatura /°C	Pressão / kPa	Tempo de Reação / minuto	Taxa Global de Reação (**)	Grau de Etoxilação
1	KOH	0,63	/	145	343	29	0,0689	2,00
4	ALISOB	0,23	0,51:1	140	343	68	0,0294	2,00
5	ALISOB	1,15	0,50:1	140	147	11	0,1827	2,01
6	ALISOB	0,86	0,39:1	140	294	11	0,1827	2,01
7	ALISOB	0,24	0,48:1	145	343	19	0,1053	2,00
8	ALISOB	0,24	0,49:1	145	343	34	0,0588	2,00

(*) prm = promotor; cat = catalisador

(**) (mol EO/ mol LOH) / minuto

4.1.2.1 - Desempenho da Reação

A tabela 6 apresenta os resultados de taxa de consumo de óxido de etileno dos experimentos.

O gráfico 4 apresenta as curvas de grau de etoxilação em função do tempo de reação e o gráfico 5, a taxa de consumo de óxido de etileno, para os experimentos 4, 5 e 6, onde foi variada a concentração do catalisador.

Gráfico 4 - Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Gráfico 5 - Taxa de Consumo de EO x Tempo de Reação

TABELA 6 - Resultados de Taxa de Consumo de Óxido de Etileno

Tempo / minuto	1		4		6		7		8		9	
	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)
1	0,20	31,46	0,21	40,88	0,00	-9,56	0,00	-0,22	0,24	41,86	0,26	33,22
2	0,43	14,54	0,49	14,80	0,01	10,42	0,00	0,22	0,55	20,28	0,50	13,68
3	0,49	4,12	0,51	2,21	0,21	32,14	0,00	6,91	0,65	8,85	0,53	3,04
4	0,52	3,47	0,53	2,21	0,65	52,34	0,14	20,94	0,73	11,01	0,56	3,69
5	0,56	4,99	0,55	199	1,26	36,49	0,42	29,41	0,87	11,87	0,61	4,78
6	0,62	5,64	0,57	199	1,38	6,08	0,73	28,97	0,97	10,57	0,65	4,56
7	0,68	5,86	0,59	1,77	1,38	4,34	1,00	26,29	1,08	10,36	0,70	4,34
8	0,73	6,51	0,61	1,99	1,47	11,73	1,25	24,29	1,17	10,57	0,74	5,21
9	0,81	6,51	0,63	1,99	1,62	16,51	1,49	24,29	1,29	9,93	0,80	5,65
10	0,86	5,42	0,65	2,87	1,80	18,68	1,74	23,84	1,37	9,06	0,85	5,43
11	0,92	6,29	0,69	2,21	1,99	17,53	1,97	23,47	1,47	9,06	0,91	6,08
12	0,99	6,94	0,69	1,77	2,01	17,22	2,01	23,72	1,55	7,98	0,97	6,51
13	1,05	5,42	0,72	2,21					1,63	7,55	1,04	5,65
14	1,10	5,86	0,74	1,99					1,70	7,55	1,09	4,99
15	1,17	6,51	0,76	2,65					1,78	7,12	1,14	5,86
16	1,23	6,29	0,79	2,43					1,85	6,91	1,20	5,86
17	1,30	6,73	0,81	2,21					1,92	6,04	1,26	5,21
18	1,36	6,29	0,84	2,21					1,97	3,88	1,31	5,43
19	1,42	6,29	0,86	2,65					2,00	2,16	1,37	4,99
20	1,49	5,86	0,89	2,43							1,41	4,78
21	1,54	5,42	0,91	2,43							1,46	5,21
22	1,60	6,51	0,94	3,09							1,51	4,56
23	1,67	6,73	0,97	1,99							1,55	3,91
24	1,73	6,51	0,98	2,21							1,59	4,13
25	1,80	5,86	1,01	2,65							1,64	4,78
26	1,85	5,21	1,03	2,21							1,68	4,34
27	1,90	6,07	1,06	2,65							1,72	4,13
28	1,97	5,23	1,08	2,87							1,77	4,56
29	2,00	3,45	1,11	2,65							1,82	3,69
30			1,14	2,65							1,84	3,26
31			1,17	3,09							1,88	4,13
2			1,20	1,99							1,92	4,13
33			1,21	1,77							1,96	3,91
34			1,23	3,09							2,00	3,91
35			1,27	2,43								
36			1,28	2,43								
37			1,32	2,43								
38			1,33	1,99								
39			1,36	2,65								
40			1,38	2,43								
41			1,41	2,65								
42			1,44	2,43								
43			1,45	2,43								
44			1,48	2,87								
45			1,51	2,65								
46			1,54	2,65								
47			1,56	2,43								
48			1,59	1,99								
49			1,60	1,99								
50			1,63	2,21								
51			1,65	2,43								
52			1,67	2,43								
53			1,70	1,77								
54			1,71	2,65								
55			1,75	2,21								
56			1,75	1,55								

continuação da tabela 6											
57			1,78	2,65							
58			1,81	2,21							
59			1,83	1,99							
60			1,85	1,99							
61			1,86	1,99							
62			1,89	2,65							
63			1,92	1,99							
64			1,93	1,77							
65			1,95	1,99							
66			1,97	1,77							
67			1,99	1,77							
68			2,00	0,88							

(*) (mol EO/ mol LOH) / minuto

Observamos um aumento considerável na taxa de reação com o aumento no teor de catalisador de 0,23% para 1,15%, sendo que para os experimentos 5 e 6, nos quais as concentrações de catalisador utilizadas foram 0,86% e 1,15%, a pressão do sistema não estabilizou em 343,2 kPa. Neste tipo de reação, onde a taxa inicial de consumo de óxido aumenta rapidamente, o sistema de resfriamento do reator deve ser muito eficiente, senão, pode ocorrer um aumento brusco da temperatura, que não é desejável para reações com óxido de etileno, que são exotérmicas.

Os gráficos 6 e 7 apresentam as curvas de grau de etoxilação e taxa de consumo de óxido de etileno para os experimentos 7 e 8, para avaliar se a eliminação da etapa de secagem da mistura reacional após a adição do ácido fosfórico afeta a taxa de consumo de óxido de etileno.

Gráfico 6 - Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Gráfico 7 - Taxa de Consumo de EO x Tempo de Reação

Através das curvas dos experimentos 7 e 8 verificamos que, com a eliminação da etapa de secagem após a adição do ácido, a taxa de consumo de óxido de etileno tornou-se menor, provavelmente devido a perda de atividade do catalisador devido a presença de água na mistura reacional.

4.1.2.2- Resultados Analíticos

As tabelas 7 e 8 apresentam os resultados observados nos experimentos:

TABELA 7 - Resultados Experimentais

Experi- mento	Condições de Processo		Análises Via Úmida				Análises por Cromatografia	
	Teor de Água (inicial)	Índice de Acidez (inicial)	Índice de Hidroxila (195 - 205)	Índice de Acidez (1,0 máx.)	Teor de Água (%) (1,0 máx.)	pH (**) (6,0 - 8,0)	Teor de Álcool Livre (%)	Teor de Glicol (%)
1	0,07	2,36	215,92	0,16	0,60	7,04	32,06	0,80
4	0,10	0,47	195,99	0,19	0,18	4,91	13,53	3,00
5	0,07	2,10	191,56	1,19	0,13	4,79	9,08	2,80
6	0,04	1,29	203,91	0,67	0,12	5,25	8,87	1,50
7	0,02	0,39	215,95	0,32	0,16	4,80	11,02	1,20
8	0,07	0,44	198,58	0,31	0,12	4,75	12,69	2,80

(**) pH 20% p/p Isopropanol/ água 1:1 v/v

TABELA 8 - Distribuição de Oligômeros (percentual)

Experimento	1	4	5	6	7	8
Álcool Livre	32,06	13,53	9,08	8,87	11,02	12,69
1 EO	20,21	32,18	27,35	26,90	29,76	31,39
2 EO	17,12	26,46	28,92	29,32	28,29	27,41
3 EO	11,86	13,08	18,39	18,48	16,07	11,15
4 EO	7,20	4,78	7,60	7,66	6,30	5,25
5 EO	4,34	1,58	2,22	2,38	1,97	1,65
6 EO	2,60	0,58	0,58	0,67	0,56	0,46
7 EO	1,66	0,20				
8 EO	1,06					
9 EO	0,66					
10 EO	0,32					

4.1.2.2.1- Distribuição de Oligômeros

Os gráficos a seguir apresentam as curvas de distribuição de oligômeros para os experimentos avaliados.

O gráfico 8 apresenta as curvas para os experimentos onde foi variada a concentração de catalisador.

Gráfico 8 - KOH e Aliso B - Experimentos 1, 4, 5 e 6

Através das curvas observamos que, com a utilização do Aliso B como catalisador, há o estreitamento na curva de distribuição de produtos. Porém, quando foi utilizada uma concentração menor de catalisador, 0,23% molar (experimento 4), houve um deslocamento na curva no sentido da formação do monoeduto (um mol de óxido de etileno).

O gráfico 9 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros para os experimentos 7 e 8, onde no último, foi eliminada a etapa de secagem da mistura reacional após a adição do ácido fosfórico.

Gráfico 9 - KOH e Aliso B - Experimentos 7 e 8

Através das curvas observamos que não há variação significativa na distribuição de oligômeros com a eliminação da etapa de secagem da mistura reacional após a adição do ácido fosfórico.

4.1.2.2.2- Teor de Álcool Livre

Na reação que utilizou hidróxido de potássio como catalisador, o teor de álcool não reagido no produto final é de 32,06%, enquanto nas reações utilizando Aliso B estes teores variam de 8,87% a 13,53%, dependendo da condição de reação utilizada na avaliação. Portanto, observa-se uma redução significativa no teor de álcool livre, constatando-se a eficiência do Aliso B para este fim.

Através da tabela 8, observamos uma diminuição no teor de álcool livre com o aumento na catálise (experimentos 4, 5 e 6). No caso do experimento 4, este teor foi de 13,53%, enquanto que nos experimentos 5 e 6, de 9,08% e 8,87% respectivamente, tendo uma variação de quatro unidades percentuais.

No caso do experimento 8, onde foi eliminada a etapa de secagem após a adição do ácido, comparando o teor de álcool livre com o experimento 7, verifica-se uma variação de 1,5 unidades percentuais, sendo o teor de álcool livre para o experimento 7 de 11,02% e para o experimento 8 de 12,69%. Este pequeno aumento pode ser em decorrência da perda de atividade do catalisador devido a presença de água proveniente do ácido fosfórico.

4.1.2.2.3- Teor de Glicol

Através dos dados de teor de glicol da tabela 7, verificamos que houve um aumento significativo do teor de glicol, nas reações onde foi utilizado Aliso B como catalisador, comparado à reação catalisada com hidróxido de potássio. O teor de glicol formado na reação catalisada por hidróxido de potássio é de 0,80%, enquanto para as demais reações os valores variam de 1,20% a 3,00%.

Avaliando os teores iniciais de água na mistura reacional, na tabela 7, para as reações utilizando Aliso B, verificamos que quanto maior o teor de água inicial, maior o teor de glicol residual no produto final.

Considerando os experimentos 4, 5 e 6, nos quais variou-se a concentração de Aliso B, verificamos que, com o aumento da concentração de catalisador, observa-se uma diminuição no teor de glicol; porém, como discutido anteriormente, os teores de água inicial na mistura reacional para estes experimentos são diferentes. Mas, com o aumento da concentração do catalisador, talvez exista o favorecimento da reação do álcool etoxilado com o óxido de etileno, em vez da formação do glicol.

4.1.3-Avaliação do Uso de Ácido Sulfúrico como Promotor Experimentos 9, 10 e 11

A tabela 9 apresenta as condições de processo dos experimentos avaliados

TABELA 9 - Condições de Processo

Experi- mento	Tipo de Catalisador	Cat. /% molar	Relação Molar Prm/Cat. (*)	Temp. / °C	Pressão / kPa	Tempo de Reação / minuto	Taxa Global Reação (**)	Grau de Etoxilação
9	ALISOB	0,87	0,49:1	140	343	125	0,0144	1,80
10	IPA	1,26	0,50:1	140	343	52	0,0385	2,00
11	IPA	1,27	0,50:1	140	343	54	0,0370	2,00

(*) prm = promotor; cat = catalisador

(**) (mol EO/ mol AL) /minuto

No experimento 9, foi avaliado o uso do sistema ácido sulfúrico/ Aliso B na reação de etoxilação. Nos experimentos 10 e 11, no qual foi utilizado isopropóxido de alumínio, o objetivo foi o de avaliar a necessidade da etapa da transalcoólise na reação. Assim, o experimento 10 foi conduzido excluindo este procedimento. Portanto, antes de iniciar a etoxilação, a mistura álcool laurílico e catalisador não permaneceu por duas horas a temperatura de 130 °C com sopragem de nitrogênio.

4.1.3.1- Desempenho da Reação

As tabelas 10 e 11 apresentam os resultados de taxa de consumo de EO para os experimentos utilizando ácido sulfúrico como promotor:

**TABELA 10 - Resultados da Taxa de Consumo de Óxido de Etileno
Experimento 9**

Tempo / minuto	nEO/nAl	Taxa / 10⁻² (*)
1	0,00	9,53
5	0,39	9,60
10	0,87	5,83
15	0,97	1,83
20	1,05	1,39
25	1,11	1,17
30	1,17	1,13
35	1,22	0,91
40	1,26	0,83
45	1,30	0,87
50	1,35	0,74
55	1,38	0,74
60	1,42	0,78
65	1,46	0,65
70	1,49	0,61
75	1,52	0,61
80	1,55	0,70
85	1,59	0,65
90	1,61	0,52
95	1,64	0,52
100	1,67	0,57
105	1,70	0,61
110	1,73	0,57
115	1,75	0,39
120	1,77	0,43
125	1,80	0,78

(*) (mol EO/ mol AL) /minuto

**TABELA 11 - Resultados da Taxa de Consumo de Óxido de Etileno
Experimentos 10 e 11**

Tempo / minuto	10		11	
	nEO/nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)
1	0,21	49,76	0,21	40,58
2	0,63	33,68	0,58	33,60
3	0,89	17,16	0,88	18,33
4	0,97	7,17	0,94	6,76
5	1,03	5,43	1,01	6,33
6	1,08	5,43	1,07	5,89
7	1,14	5,00	1,13	4,58
8	1,18	4,35	1,16	3,49
9	1,23	3,91	1,20	4,15
10	1,26	3,04	1,24	3,49
11	1,29	2,82	1,27	3,27
12	1,32	3,48	1,31	2,84
13	1,36	2,61	1,33	2,40
14	1,37	1,96	1,36	3,27
15	1,39	3,04	1,39	2,62
16	1,43	3,04	1,41	2,18
17	1,46	2,17	1,44	1,96
18	1,47	2,39	1,45	1,96
19	1,50	1,96	1,47	2,40
20	1,51	1,52	1,50	2,18
21	1,53	2,39	1,52	2,40
22	1,56	1,74	1,54	1,75
23	1,57	1,96	1,55	1,53
24	1,60	2,39	1,58	2,40
25	1,62	1,30	1,60	1,31
26	1,63	1,52	1,60	1,09
27	1,65	1,74	1,62	2,18
28	1,66	1,74	1,64	1,75
29	1,68	1,30	1,66	1,75
30	1,69	1,74	1,68	1,75
31	1,72	2,17	1,69	1,53
32	1,73	1,30	1,71	1,53
33	1,74	1,52	1,72	1,31
34	1,76	1,74	1,74	1,53
35	1,78	1,52	1,76	1,53
36	1,79	1,52	1,77	1,53
37	1,81	1,52	1,78	1,53
38	1,82	1,30	1,80	1,09
39	1,83	1,30	1,81	1,53
40	1,85	1,30	1,83	1,53
41	1,86	1,30	1,84	1,09
42	1,87	1,30	1,85	1,31
43	1,89	1,30	1,86	1,53
44	1,90	1,52	1,88	1,53
45	1,92	1,09	1,89	1,31
46	1,92	1,30	1,91	1,53
47	1,94	1,52	1,92	1,09
48	1,95	1,30	1,93	0,87
49	1,97	1,09	1,94	1,31
50	1,97	0,87	1,95	1,09
51	1,99	3,10	1,96	0,65
52	2,00	4,35	1,97	1,09
53			1,99	1,53
54			2,00	1,09

(*) (mol EO/ mol AL) /minuto

Os gráficos a seguir apresentam as curvas de grau de etoxilação e taxa de consumo de óxido de etileno em função do tempo de reação. Os gráficos 10 e 11 apresentam as curvas para o experimento 9, no qual foi utilizado Aliso B como catalisador e os gráficos 12 e 13 para os casos em que foi utilizado isopropóxido de alumínio.

Gráfico 10 - Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Gráfico 11 - Taxa de Consumo de EO x Tempo de Reação

Através dos resultados observados para o experimento 9, verificamos que, na concentração de catalisador utilizada, a taxa de consumo de óxido de etileno é menor se comparada com o experimento 6 (onze minutos de reação), que foi conduzido nas mesmas condições de reação, porém, utilizando ácido fosfórico como promotor.

Gráfico 12 - Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Gráfico 13 - Taxa de Consumo de EO x Tempo de Reação

Para os experimentos 10 e 11, em comparação com o experimento utilizando hidróxido de potássio como catalisador, a taxa de consumo de óxido de etileno é menor. Ao compararmos com os experimentos 2 e 3, nos quais foi utilizado isopropóxido de alumínio e ácido fosfórico na reação, verificamos que, com uma quantidade menor de catalisador, tem-se uma taxa de consumo de óxido de etileno maior, com tempos de reação em torno de trinta minutos.

Quanto à etapa de transalcoólise, verificamos que, eliminando-se este procedimento, não há alteração na taxa de consumo de óxido de etileno, sendo as curvas coincidentes.

4.1.3.2 - Resultados Analíticos

TABELA 12 - Resultados Experimentais

Experi- mento	Condições de Processo		Análises Via Úmida				Análises por Cromatografia	
	Teor de Água (inicial)	Índice de Acidez (inicial)	Índice de Hidroxila (195 - 205)	Índice de Acidez (1,0 máx.)	Teor de Água (%) (1,0 máx.)	pH (**) (6,0 - 8,0)	Teor de Álcool Livre (%)	Teor de Glicol (%)
9	0,06	2,21	204,43	0,60	0,13	4,33	7,35	2,40
10	0,04	2,93	223,96	2,36	0,16	3,93	6,54	2,60
11	0,06	3,01	205,74	1,78	0,18	3,94	7,35	2,60

(*) pH 10% p/p ISO H₂O 1:1 v/v

TABELA 13 - Distribuição de Oligômeros (percentual)

Experimento	9	10	11
Álcool Livre	7,35	6,54	7,35
1 EO	38,36	38,21	39,34
2 EO	29,18	29,69	29,57
3 EO	12,98	13,59	12,96
4 EO	4,36	4,60	4,19
5 EO	1,39	1,39	1,26
6 EO	0,54	0,48	0,38

4.1.3.2.1- Distribuição de Oligômeros

O gráfico 14 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros para os experimentos avaliados.

Gráfico 14 - Curvas da Distribuição de Oligômeros Observadas nos Experimentos

Através das curvas apresentadas, verificamos que com o uso de ácido sulfúrico como promotor, utilizando Aliso B ou isopropóxido de alumínio como catalisador, tem-se o estreitamento da distribuição de oligômeros e a redução no teor de álcool não reagido em relação a reação catalisada com hidróxido de potássio. Observa-se também que a eliminação da etapa de transalcoólise não altera a distribuição de oligômeros.

4.1.3.2.2 - Teor de Álcool Livre

Quanto ao teor de álcool não reagido no produto final, verifica-se a redução deste com uso de Aliso B ou isopropóxido de alumínio como catalisador. Esta redução é de 32,06%, para a reação catalisada com hidróxido de potássio, para aproximadamente 7,0% para as reações utilizando os novos catalisadores.

4.1.3.2.3- Teor de Glicol

Através dos resultados observados para a análise de teor de glicol, verificamos que os valores são semelhantes para as reações utilizando Aliso B (2,40%) e isopropóxido de alumínio (2,60%), mas são maiores que o valor obtido para a reação catalisada com hidróxido de potássio (0,80%).

Porém, comparando-se os experimentos 6 (H_3PO_4 ; 0,86% Aliso B) e 9 (H_2SO_4 ; 0,86% Aliso B) observamos um aumento no teor de glicol (1,50% e 2,40% respectivamente), sendo esta diferença, provavelmente, resultado dos teores de água inicial diferentes (0,04% e 0,06% respectivamente).

4.1.4 - Considerações Finais

Avaliando os experimentos 6 (Aliso B / ácido fosfórico) e o experimento 9 (Aliso B / ácido sulfúrico), verificamos que no primeiro, a taxa de consumo de óxido de etileno é mais rápida que no segundo caso, sendo o tempo de reação de onze minutos no caso da utilização de ácido fosfórico e 125 minutos para a reação utilizando ácido sulfúrico. No caso da etoxilação utilizando ácido sulfúrico, a injeção de óxido foi feita somente até atingir grau de etoxilação 1,8 pois a reação tornou-se tão lenta que optou-se em parar a reação.

Quanto às reações utilizando isopropóxido de alumínio como catalisador, verifica-se que, com menor teor de catalisador (redução de 50%), obtém-se taxas de consumo de óxido de etileno maiores, quando o ácido fosfórico é usado como promotor.

Portanto, a melhor opção para a reação de etoxilação, utilizando Aliso B ou isopropóxido de alumínio como catalisador, é o uso do ácido fosfórico como promotor,

pois obtém-se o estreitamento da distribuição de oligômeros e a redução no teor de álcool livre, com taxas de consumo de óxido de etileno maiores.

Comparando os experimentos 3, usando isopropóxido de alumínio como catalisador, e 7, usando Aliso B como catalisador, observa-se que, com uma concentração menor de Aliso B (0,24%), obtém-se a taxa de consumo de óxido de etileno maior que para o caso da catálise com isopropóxido de alumínio (0,42%).

Os gráficos 15 e 16 apresentam as curvas comparativas de grau de etoxilação e taxa de consumo de óxido de etileno, em função do tempo de reação, para estes experimentos.

Gráfico 15- Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Gráfico 16 - Taxa de Consumo EO x Tempo de Reação

As curvas de distribuição de oligômeros não apresentam alteração significativa com o uso destes catalisadores. Porém, observa-se uma redução maior no teor de álcool não reagido quando o Aliso B é utilizado como catalisador. Esta redução é de 17,18%, para o caso da reação catalisada com isopropóxido de alumínio, e 11,02% utilizando Aliso B como catalisador, mesmo com a concentração do último menor que a concentração de isopropóxido de alumínio.

O gráfico 17 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros para os dois casos.

Gráfico 17 - Distribuição de Oligômeros

Através dos resultados obtidos verificamos que a utilização de Aliso B/ ácido fosfórico é satisfatória para os objetivos propostos, obtendo-se resultados melhores que os constatados nas reações utilizando isopropóxido de alumínio. O uso de Aliso B facilita o carregamento do reator e elimina a preparação anterior (dissolução do isopropóxido de alumínio no álcool laurílico fora do reator).

A próxima fase do trabalho é avaliar a influência da temperatura na reação de etoxilação utilizando Aliso B/ ácido fosfórico como catalisador, a concentração de Aliso B e a relação molar Aliso B : Ácido Fosfórico.

4.2 - ÁLCOOL LAURÍLICO ETOXILADO COM 3 MOLS DE ÓXIDO DE ETILENO - UNITOL L30

4.2.1 - Avaliação do Sistema

Nesta primeira fase foram efetuados seis experimentos para avaliar as seguintes variáveis:-

- Eliminação do período de agitação após a introdução do catalisador;
- adição do catalisador sem a secagem do álcool laurílico com posterior secagem para início da etoxilação;
- eliminação da etapa de secagem do álcool laurílico.

Através da avaliação destes experimentos podemos determinar a melhor maneira de carregamento do reator e otimização do tempo de uso do mesmo.

A tabela 14 apresenta as condições de processo utilizadas nos experimentos:

TABELA 14 - Condições de Processo

Experi- mento	Tipo de Catalisador	Catalisador / % molar	Relação Molar Prm/Cat (*)	Temp. / °C	Pressão / kPa	Tempo de Reação / minuto	Taxa de Reação (**)	Grau de Etoxilação
12	KOH	0,62	/	145	343,2	40,00	0,0740	3,00
13	ALISO B	0,54	0,60:1	145	343,2	11,37	0,2639	3,00
14	ALISO B	0,51	0,60:1	145	343,2	13,30	0,2256	3,00
15	ALISO B	0,51	0,61:1	145	343,2	64,00	0,0466	2,98
16	ALISO B	0,52	0,66:1	145	343,2	21,00	0,1478	3,00

(*) prm = promotor; cat = catalisador

(**) (mol EO/ mol LOH) / minuto

No experimento 12 foi utilizado catalisador convencional (hidróxido de potássio) para comparação com os demais experimentos e, no experimento 13, foi efetuada a secagem do álcool laurílico antes da adição do catalisador, sendo o teor de água na mistura reacional no início da etoxilação em torno de 0,05%.

O experimento 14 foi conduzido eliminando o período de agitação posterior à adição do catalisador. O experimento 15 tem o objetivo de avaliar a influência da adição do catalisador no álcool laurílico sem a secagem do mesmo, sendo a secagem efetuada após a adição do catalisador. No experimento 16, a injeção de óxido de etileno foi iniciada, eliminando a etapa de secagem do álcool laurílico, posteriormente à adição do catalisador e do ácido fosfórico.

Através destes experimentos avaliamos o modo mais adequado de carregamento do reator e otimização do tempo de utilização do mesmo, verificando a distribuição de oligômeros e o teor de polietileno glicol formado nas reações.

4.2.1.1 - Desempenho da Reação

A tabela 15 apresenta os resultados obtidos de taxa de consumo de óxido de etileno para cada experimento estudado.

Através dos dados de processo verificamos que o uso de Aliso B, nas condições mencionadas, fornece uma taxa de consumo de óxido de etileno maior que a taxa obtida na reação utilizando hidróxido de potássio como catalisador.

Este fato pode ser melhor observado através das curvas de grau de etoxilação e taxa de consumo de óxido de etileno dos experimentos 12, reação catalisada com hidróxido de potássio, e 13, reação catalisada com Aliso B, apresentadas a seguir.

Gráfico 18 - Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Gráfico 19 - Taxa Consumo EO(*) x Tempo de Reação

TABELA 15 - Resultados da Taxa de Consumo de Óxido de Etileno

Tempo / minuto	KOH		ALISO B							
	12		13		14		15		16	
	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻¹ (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻¹ (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)
1			0,21	2,08	0,18	2,40	0,14	37,15	0,22	37,14
2	0,48	5,13	0,47	3,05	0,46	3,22	0,41	16,96	0,50	17,59
3			0,82	3,83	0,82	3,45	0,48	7,09	0,57	10,21
4	0,58	4,82	1,24	3,61	1,15	3,54	0,55	9,02	0,70	11,08
5	0,63	6,16	1,55	2,98	1,53	3,22	0,66	13,53	0,79	12,38
6	0,70	6,87	1,83	2,74	1,79	2,47	0,82	15,89	0,95	16,94
7	0,76	5,45	3,09	2,54	2,02	2,11	0,98	15,25	1,13	15,85
8	0,81	5,68	2,34	2,33	2,21	1,95	1,13	17,61	1,26	16,51
9	0,88	6,40	2,56	1,96	2,41	1,79	1,33	16,96	1,46	18,90
10	0,94	6,63	2,73	1,79	2,57	1,47	1,47	13,31	1,64	16,94
11	1,01	6,87	2,92	2,22	2,71	1,34	1,6	21,90	1,80	16,72
12	1,08	6,16	3,00	2,50	2,84	1,25	1,75	21,47	1,98	17,59
13	1,13	6,40			2,96	2,69	1,86	9,66	2,15	16,07
14	1,20	6,63			3,00	0,332	1,97	9,45	2,30	15,85
15	1,26	6,87					2,08	8,80	2,47	13,03
16	1,34	7,34					2,16	7,30	2,56	9,99
17	1,41	6,40					2,27	6,66	2,67	10,86
18	1,47	6,16					2,34	5,80	2,78	9,77
19	1,53	7,34					2,41	5,58	2,87	8,69
20	1,62	7,58					2,47	5,37	2,95	15,27
21	1,69	6,40					2,53	4,51	3,00	19,48
22	1,74	7,11					2,59	4,08		
23	1,83	7,11					2,64	3,87		
24	1,89	5,92					2,68	6,44		
25	1,95	7,11					2,72	6,01		
26	2,03	6,63					2,75	2,36		
27	2,08	6,16					2,78	1,72		
28	2,15	6,63					2,81	2,15		
29	2,21	6,87					2,83	2,15		
30	2,29	7,34					2,85	1,07		
31	2,36	6,87					2,87	0,86		
32	2,43	6,63					2,89	1,50		
33	2,49	6,63					2,89	0,86		
34	2,56	6,40					2,91	0,21		
35	2,62	6,16					2,92	0,86		
36	2,68	7,11					2,92	0,86		
37	2,76	6,40					2,93	0,86		
38	2,81	5,45					2,94	0,43		
39	2,87	7,11					2,95	0,86		
40	2,95	6,87					2,95	0,86		
41	3,00	4,97					2,95	0,43		
42							2,97	0,86		
43							2,97	0,86		
44							2,97	0,21		
45							2,97	0,21		
46							2,97	0,43		
47							2,97	0,21		
48							2,98	-0,21		
49							2,98	-0,21		
50							2,98	0,00		
51							2,98	0,00		
52							2,98	0,64		
53							2,98	0,64		
54							2,98	0,00		
55							2,99	0,00		

continuação tabela 15									
56							2,99	-0,21	
57							2,99	-0,21	
58							2,99	0,00	
59							2,98	0,00	
60							2,98	0,00	
61							2,98	0,00	
62							2,98	0,00	
63							2,98	0,00	

(*) (mol EO/ mol LOH) / minuto

Através da curva de taxa de consumo de óxido de etileno, verificamos que a taxa de consumo de óxido de etileno na reação catalisada com hidróxido de potássio é constante, enquanto que na reação catalisada com Aliso B, a taxa no início da reação é crescente, tendo uma diminuição brusca quando atinge grau de etoxilação aproximado de 1,6. Este fato pode demonstrar uma possível perda de reatividade do catalisador no decorrer da reação.

Os gráficos 20 e 21 apresentam a relação entre grau de etoxilação e taxa de consumo de óxido de etileno em função do tempo de reação para os experimentos 14, 15 e 16, nos quais foi avaliada a necessidade da secagem do álcool laurílico antes da adição do Aliso B e após a adição do ácido fosfórico.

Gráfico 20 - Grau de Etoxilação x Tempo de Reação

Gráfico 21 - Taxa de Consumo de EO x Tempo de Reação

Comparando-se os experimentos utilizando Aliso B, verificamos que com a eliminação da etapa de secagem do álcool laurílico, houve um aumento no tempo de reação e consequentemente, uma diminuição na taxa de consumo de óxido de etileno.

Observa-se que com a eliminação da etapa de secagem, antes da adição do catalisador (experimento 15), a injeção de óxido é mais lenta, indicando a possibilidade de perda de eficiência do catalisador devido a presença de um teor de água mais elevado na mistura reacional.

Quanto a eliminação da etapa de agitação após a adição do catalisador (experimento 14), não foi verificada variação considerável no tempo de injeção, em relação ao experimento 13, obtendo-se pontos muito próximos.

Na curva de taxa de consumo, observamos que com a eliminação da etapa de secagem tem-se uma modificação significativa na taxa de consumo de óxido de etileno.

Nas curvas dos experimentos 13 e 14 têm-se uma reatividade maior do meio. Já no experimento 16 verifica-se um patamar na curva, isto é, um consumo constante de óxido, com taxa menor que a obtida nos experimentos 13 e 14.

Pelos resultados obtidos nas condições dos experimentos, podemos supor que, com a presença de água no meio reacional, com teores superiores a 0,05%, existe a possibilidade de inibição do catalisador por este ser higroscópico.

Assim, podemos considerar que os experimentos 13 e 14, nos quais procedeu-se a secagem do álcool laurílico, são satisfatórios quanto a taxa de consumo de óxido de etileno, com tempos de reação próximos.

4.2.1.2 - Resultados Analíticos

As tabelas 16 e 17 apresentam os resultados obtidos da distribuição de oligômeros, teor de glicol e os resultados analíticos.

TABELA 16 - Resultados Experimentais

Experimento	Condições de Processo		Análises Via Úmida				Análises por Cromatografia	
	Teor de Água (inicial)	Índice de Acidez (inicial)	Índice de Hidroxila (195 - 205)	Índice de Acidez (1,0 máx.)	Teor de Água (%) (1,0 máx.)	pH (**) (6,0 - 8,0)	Teor de Álcool Livre (%)	Teor de Glicol (%)
12	0,03	0,96	178,92	0,05	0,32	7,70	13,52	1,14
13	0,07	1,14	175,42	0,65	0,13	6,25	3,42	3,41
14	0,04	1,09	171,00	0,65	0,17	4,89	2,94	2,78
15	0,18	1,22	182,73	0,42	0,08	5,30	3,55	5,50
16	0,18	1,36	193,73	0,58	0,38	4,92	4,62	6,60

(**) pH 20% p/p Isopropanol/ água 1:1 v/v

TABELA 17 - Distribuição de Oligômeros (percentual)

Experimento	12	13	14	15	16
Álcool Livre	13,52	3,42	2,94	3,55	4,62
1 EO	15,11	15,14	13,50	16,20	19,98
2 EO	15,99	24,75	23,32	25,52	27,22
3 EO	14,02	24,97	25,15	24,26	21,48
4 EO	10,75	16,52	17,63	15,18	12,56
5 EO	7,82	7,94	8,98	7,01	5,40
6 EO	5,41	3,18	3,70	2,75	2,08
7 EO	3,70	1,23	1,44	0,87	0,71
8 EO	2,61	0,51	0,50		
9 EO	1,72				
10 EO	1,07				
11 EO	0,50				
12 EO	0,30				

4.2.1.2.1- Distribuição de Oligômeros

O gráfico 22 apresenta a distribuição de oligômeros observada nos experimentos 12, catalisada com hidróxido de potássio, e 13, catalisada com Aliso B:

Gráfico 22 - Distribuição de Oligômeros

Através das curvas verificamos o estreitamento da distribuição de oligômeros com o uso de Aliso B em relação a reação catalisada com hidróxido de potássio.

O gráfico 23 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros para os experimentos 13, 14, 15 e 16.

Gráfico 23 - Distribuição de Oligômeros

Observamos o estreitamento da curva com a utilização de Aliso B para os experimentos e, apesar das alterações nas condições de processo quanto ao procedimento de secagem do álcool laurílico, não houve variação significativa na distribuição de oligômeros.

Podemos notar que, nos casos em que o teor de água na mistura reacional é maior, houve um pequeno deslocamento da curva no sentido de etoxilados mais leves, com grau médio de etoxilação correspondente ao valor 2. Este fato pode ocorrer pois, com uma maior concentração de água, pode haver uma competição maior desta pelo óxido de etileno, para formar glicol, que na reação em que a concentração de água é menor.

4.2.1.2.2 -Teor de Álcool Livre

Verifica-se a redução no teor de álcool livre de 13,52%, da reação catalisada por hidróxido de potássio, para 3,42% na reação catalisada por Aliso B.

Através do gráfico 23, reações catalisadas com Aliso B, verificamos que o teor de álcool livre não sofreu variação significativa com a eliminação do procedimento de secagem do álcool laurílico.

4.2.1.2.3 - Teor de Glicol

Verificamos, como esperado, que a eliminação da etapa de secagem do álcool laurílico promove a formação de quantidades mais elevadas de glicol por haver uma reação competitiva com a água.

Confrontando estes resultados com os resultados observados de teor de álcool livre verificamos que, com a elevação nos teores de glicol, tem-se maiores quantidades de álcool residual, no caso da etoxilação com Aliso, o que justifica a reação competitiva entre o álcool laurílico e a água.

Portanto, com a utilização de Aliso B, com a etapa de secagem, verifica-se um aumento médio de 2,7 vezes no teor de glicol obtido na reação com hidróxido de potássio.

Com a eliminação da etapa de secagem este valor é 5,4 vezes superior.

Comparando-se somente as reações utilizando Aliso B observa-se um aumento de 100% no teor de glicol livre com a eliminação da etapa de secagem.

4.2.1.3 - Considerações Finais

Com a eliminação da etapa de secagem temos uma diminuição na taxa de consumo de óxido de etileno em 50% e, eliminando a etapa de agitação, de 17%.

Através dos resultados concluímos que não devemos eliminar a etapa de secagem, pois há um aumento significativo no teor de glicol em relação à reação catalisada com hidróxido de potássio e uma diminuição na taxa de consumo de óxido de etileno, além de um deslocamento na curva de distribuição de oligômeros.

Quanto à eliminação do período de agitação, no caso deste sistema, não há problema em excluí-lo, pois verificamos que as condições de processo e caracterização do produto quanto à distribuição de oligômeros não se alteram de maneira significativa com a eliminação deste procedimento.

Assim, as condições de processo propostas, utilizando os dados expostos até agora são:

- Catalisador Aliso B
- Teor de Catálise 0,60% em peso
- Relação Molar H_3PO_4 :ALISO B.. 0,60:1
- Temperatura 145 °C
- Pressão 343,2 kPa
- Teor de Água Inicial 0,05% aproximadamente

Para a adição do catalisador deve-se proceder à secagem do álcool laurílico, obtendo-se valores do teor de água inicial inferiores a 0,05%. Após a adição do catalisador e do ácido, deve-se aumentar a agitação para 1000 rpm e iniciar a injeção de óxido de etileno.

4.2.2- Avaliação da Influência da Temperatura na Reação

Nesta fase, avaliaremos a influência da temperatura na taxa de consumo de óxido de etileno, na distribuição de oligômeros do produto e na formação de glicol livre. Foram realizados dez experimentos, nas temperaturas de 120°C, 145°C, 160°C e 180°C, todos feitos em duplicata ou triplicata.

As condições de carregamento do reator utilizadas nestes experimentos foram as indicadas no item anterior, no qual era efetuado o procedimento de secagem do álcool laurílico antes da adição do catalisador.

A tabela 18 apresenta as condições de processo utilizadas:

TABELA 18 - Condições de Processo

Experi- mento	Catalisador /% molar	Relação Molar Prm./Cat (*)	Temp. / °C	Pressão / kPa	Tempo de Reação / minuto	Taxa de Reação (**)	Grau de Etoxilação
17	0,43	0,60:1	120	343,2	32,00	0,0938	3,00
18	0,44	0,61:1	145	343,2	16,00	0,1875	3,00
19	0,42	0,63:1	160	343,2	12,00	0,2508	3,01
20	0,40	0,60:1	180	343,2	11,00	0,2736	3,01

(*) prm= promotor, cat= catalisador

(**) mol EO/ mol LOH/ minuto

4.2.2.1 - Desempenho da Reação

A tabela 19 apresenta os resultados observados de taxa de consumo de EO nas condições estudadas.

TABELA 19 - Resultados de Taxa de Consumo de Óxido de Etileno

Tempo / minuto	120 °C		145 °C		160 °C		180 °C	
	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)
1	0,25	41,85	0,23	43,15	0,11	27,35	0,00	-0,89
2	0,55	19,19	0,61	32,60	0,45	41,13	0,00	0,89
3	0,63	7,86	0,89	26,13	0,93	44,69	0,02	10,03
4	0,71	9,94	1,14	23,25	1,35	36,46	0,20	30,55
5	0,83	9,94	1,35	19,66	1,66	29,13	0,63	52,85
6	0,91	9,94	1,53	20,86	1,93	25,79	1,26	57,75
7	1,03	12,95	1,77	19,90	2,18	21,79	1,78	43,26
8	1,17	12,02	1,93	16,78	2,37	18,68	2,12	33,45
9	1,27	9,71	2,10	17,26	2,55	17,57	2,45	30,10
10	1,36	9,71	2,27	15,58	2,72	15,34	2,72	24,08
11	1,47	10,87	2,42	14,14	2,86	12,67	2,93	27,03
12	1,58	12,02	2,56	13,43	2,97	25,50	3,01	30,06
13	1,71	7,86	2,69	12,95	3,01	29,23		
14	1,74	9,25	2,81	11,75				
15	1,89	9,25	2,92	10,49				
16	1,92	6,01	3,00	10,41				
17	2,01	9,25						
18	2,11	7,17						
19	2,15	6,94						
20	1,25	9,94						
21	2,35	6,94						
22	2,39	6,01						
23	2,47	7,40						
24	2,53	6,71						
25	2,61	6,94						
26	2,67	6,01						
27	2,73	6,01						
28	2,79	6,47						
29	2,86	5,09						
30	2,89	5,09						
31	2,96	7,27						
32	3,00	8,14						

(*) mol EO/ mol LOH/ minuto

As curvas para avaliação do grau de etoxilação e da taxa de consumo de óxido de etileno, em função do tempo de reação, são apresentadas a seguir:

Gráfico 24 - Tempo de Reação x Grau de Etoxilação

Gráfico 25 - Tempo de Reação x Taxa de Consumo de EO

Pelo gráfico 24 verificamos que com o aumento da temperatura tem-se o aumento da taxa de injeção de EO.

Porém, avaliando-se o gráfico 25, verificamos que o controle da reação a 120°C e 145°C é mais estável, isto é, não há variação da temperatura do sistema com a adição de óxido de etileno. Observamos que nestas temperaturas as curvas são decrescentes, isto é, a taxa de consumo de EO vai diminuindo com o decorrer da reação, chegando a ser constante a 120°C.

Nas temperaturas de 160°C e 180°C notamos um pico na curva, referente a um aumento na taxa inicial de consumo de EO, devido a alta reatividade do meio, sendo difícil manter a temperatura do sistema constante, principalmente a 180°C.

Considerando o controle da reação, de extrema importância neste tipo de reação, as temperaturas mais viáveis de trabalho são 120°C e 145°C. Avaliando-se o comportamento das taxas de injeção de óxido, devemos estabelecer 145°C como temperatura de reação, pois nesta condição a taxa de consumo de óxido de etileno é maior que a 120 °C, otimizando o tempo de reator, e tendo a reação controlada quanto a variação de temperatura.

4.2.2.2 - Resultados Analíticos

As tabelas 20 e 21 apresentam os valores de distribuição de oligômeros e resultados analíticos obtidos nos experimentos.

TABELA 20 - Resultados Experimentais

Temperatura / °C	Condições de Processo		Análises Via Úmida			
	Teor de Água (inicial)	Índice de Acidez (inicial)	Índice de Hidroxila (195 - 210)	Índice de Acidez (1,0 máx.)	Teor de Água (%) (1,0 máx.)	pH (**) (6,0 - 8,0)
120	0,04	1,04	179,16	0,56	0,08	4,82
145	0,06	0,81	185,90	0,49	0,13	5,72
160	0,04	0,95	177,82	0,61	0,11	4,86
180	0,03	0,95	176,42	0,60	0,11	5,64

(**) pH 20% p/p Isopropanol/ água 1:1 v/v

TABELA 21 -Distribuição de Oligômeros (percentual)

Temperatura	120 °C	145 °C	160 °C	180 °C
Álcool Livre	3,28	4,45	2,36	3,18
1 EO	16,08	18,41	14,70	14,70
2 EO	25,38	26,14	24,44	24,68
3 EO	24,81	23,50	25,24	25,50
4 EO	16,20	14,17	17,27	17,25
5 EO	7,81	6,29	8,66	8,47
6 EO	3,15	2,43	3,56	3,36
7 EO	0,97	0,76	1,12	0,97

4.2.2.2.1 - Distribuição de Oligômeros

O gráfico 26 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros dos experimentos:

Gráfico 26 - Distribuição de Oligômeros

Verifica-se que, nas temperaturas de 160°C e 180°C houve um pequeno deslocamento na curva em relação a formação do etoxilado com 3 a 7 mols de óxido de etileno, porém, no pico a variação entre as curvas é de 0,70 unidades. Assim, podemos considerar que as curvas de distribuição de oligômeros são coincidentes, na faixa de temperatura de reação estudada.

4.2.2.2.2- Teor de Álcool Livre

Verificamos um aumento na quantidade de álcool não reagido no experimento conduzido a 145 °C em relação aos demais experimentos. Porém, estas variações são de aproximadamente 2 unidades percentuais e, considerando o teor de álcool livre na reação catalisada por hidróxido de potássio, são satisfatórias. Não é possível estabelecer uma relação entre a concentração de álcool livre e a temperatura de reação nas condições de processo avaliadas.

4.2.2.2.3- Teor de Glicol

A tabela 22 apresenta os resultados de teor de glicol observados nos experimentos:

Tabela 22 - Resultados de Teor de Glicol

Temperatura	120 °C	145 °C	160 °C	180 °C
Teor de Glicol (%)	2,75	3,20	3,66	4,58

Através destes resultados, observamos que há um aumento no teor de glicol com o aumento da temperatura de reação. Este aumento pode ser devido ao meio ser mais reativo em temperaturas mais altas, favorecendo a reação do óxido do etileno com a água residual presente em relação ao álcool laurílico e as espécies etoxiladas.

4.2.2.3- Considerações Finais

A partir dos resultados podemos estabelecer como temperatura ótima de processo 145°C. Porém, devemos avaliar a melhor relação H_3PO_4 : ALISO B nesta temperatura. Estas avaliações foram inicialmente realizadas utilizando IPA como catalisador. Na próxima fase avaliaremos esta relação considerando a taxa intrínseca de reação e a formação de glicol.

4.2.3 - Avaliação da Relação Molar Ácido Fosfórico : Aliso B e Concentração do Catalisador

Os experimentos para avaliação da relação molar foram realizados nas seguintes condições operacionais:

- . Temperatura: 145 °C
- . Pressão : 343,2 kPa
- . Agitação : 1000 rpm
- . Catalisador : Aliso B
- . Promotor ... : Ácido Fosfórico

Efetuuou-se a secagem do álcool laurílico para início da injeção de óxido de etileno e eliminou-se a etapa de agitação após a adição do catalisador, como sugerido no item 1.3.

Para a avaliação do teor de catalisador e da relação molar ácido fosfórico:Aliso B, foram realizados vinte e dois experimentos (incluindo duplicatas) segundo o planejamento de experimentos descrito no Anexo 2, item 2.3.

Cada experimento foi realizado pelo menos em duplicata. A tabela 23 apresenta as condições de processo:

TABELA 23 - Condições de Processo

Experi- mento	Catalisador / % molar	Relação Molar Prm./Cat. (*)	Tempo de Reação / minuto	Taxa Global de Reação (**)	Grau de Etoxilação
21	0,26	0,31:1	148,5	0,0202	3,00
22	0,36	0,51:1	47,00	0,0656	3,00
23	0,35	0,71:1	25,12	0,1105	3,00
24	0,43	0,31:1	70,09	0,0411	3,00
25	0,43	0,50:1	19,60	0,1535	3,00
26	0,43	0,70:1	16,00	0,2111	3,00
27	0,60	0,30:1	33,65	0,0860	3,00
28	0,60	0,50:1	12,12	0,2281	3,00
29	0,60	0,70:1	10,90	0,2937	3,00

(**) prm= promotor; cat= catalisador

(**) mol EO/ mol LOH/ minuto

4.2.3.1 - Desempenho da Reação

O gráfico 27 apresenta o resultado observado da taxa global de reação em função da concentração de catalisador e relação molar ácido fosfórico : Aliso B.

Gráfico 27 - Taxa Global de Reação em Função da Relação Molar H_3PO_4 : Aliso B

Como esperado, observa-se um aumento da taxa global de reação com o incremento no teor de catalisador e relação molar precursor / catalisador.

As tabelas 24 e 25 apresentam os resultados da taxa de consumo de óxido de etileno em função do grau de etoxilação para os experimentos nos quais o teor de catalisador utilizado foi 0,30%; e as tabelas 26 e 27 para os experimentos onde os teores de catalisador utilizados foram 0,50% e 0,70%.

TABELA 24 - Resultados da Taxa de Consumo de EO

I- CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR = 0,30%		
Tempo / minuto	Relação Molar 0,30:1	
	nEO/nAL	Taxa / 10⁻² (*)
1	0,33	0,08
5	0,49	2,98
10	0,58	1,76
15	0,67	1,81
20	0,76	2,19
25	0,88	2,42
30	1,00	2,19
35	1,10	2,09
40	1,21	2,19
45	1,32	2,23
50	1,44	2,19
55	1,54	2,04
60	1,64	2,19
65	1,76	2,09
70	1,85	2,00
75	1,96	1,90
80	2,04	1,76
85	2,13	1,85
90	2,23	1,66
95	2,30	1,62
100	2,39	1,52
105	2,45	1,47
110	2,53	1,43
115	2,60	1,28
120	2,66	1,28
125	2,72	1,24
130	2,79	1,24
135	2,85	1,14
140	2,90	1,09
145	2,96	1,27
150	3,00	1,26

(*) mol EO/ mol LOH/ minuto

TABELA 25 - Resultados da Taxa de Consumo de EO

I - Concentração de Catalisador - 0,30%				
Tempo / minuto	Relação Molar 0,50:1		Relação Molar 0,70:1	
	nEO/nAL	Taxa / 10⁻²(*)	nEO/nAL	Taxa / 10⁻²(*)
1	0,20	39,00	0,21	47,97
2	0,49	19,98	0,59	27,84
3	0,60	9,99	0,77	15,44
4	0,69	9,04	0,90	14,51
5	0,78	8,80	1,06	13,81
6	0,87	7,85	1,17	14,74
7	0,94	7,85	1,35	14,51
8	1,03	7,85	1,46	13,10
9	1,09	6,90	1,61	13,10
10	1,17	7,61	1,73	12,17
11	1,25	7,37	1,86	11,93
12	1,31	6,90	1,97	10,76
13	1,38	7,85	2,07	10,76
14	1,47	6,90	2,18	10,30
15	1,52	5,23	2,28	9,13
16	1,58	6,66	2,36	8,66
17	1,66	6,66	2,45	8,42
18	1,71	5,95	2,53	7,96
19	1,77	5,95	2,61	7,49
20	1,83	5,71	2,68	7,06
21	1,89	5,71	2,75	6,55
22	1,95	5,71	2,81	6,32
23	2,00	5,23	2,88	5,85
24	2,05	5,23	2,93	5,62
25	2,11	4,76	2,99	7,62
26	2,15	4,76	3,00	7,98
27	2,20	5,23		
28	2,25	5,23		
29	2,31	4,76		
30	2,35	3,81		
31	2,38	4,28		
32	2,43	4,76		
33	2,48	4,52		
34	2,52	4,04		
35	2,56	3,57		
36	2,59	3,81		
37	2,64	4,52		
38	2,68	4,28		
39	2,72	3,57		
40	2,75	3,81		
41	2,80	4,28		
42	2,83	3,57		
43	2,87	3,57		
44	2,90	3,09		
45	2,93	3,57		
46	2,97	3,57		
47	3,00	3,09		

(*) mol EO/ mol LOH/ minuto

TABELA 26 - Resultados da Taxa de Consumo de EO

Concentração de Catalisador - 0,50%						
Tempo /minuto	Relação Molar 0,30:1		Relação Molar 0,50:1		Relação Molar 0,70:1	
	nEO/ nAL	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAL	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAL	Taxa / 10 ⁻² (*)
1	0,20	39,74	0,34	42,53	0,25	40,34
2	0,47	15,47	0,70	29,44	0,59	27,05
3	0,50	4,52	0,93	17,76	0,79	17,56
4	0,56	6,43	1,05	15,42	0,94	18,75
5	0,63	5,71	1,23	15,89	1,17	19,93
6	0,68	5,47	1,37	16,12	1,34	21,36
7	0,74	6,43	1,56	16,36	1,59	22,31
8	0,80	6,19	1,70	14,25	1,78	19,46
9	0,87	6,19	1,84	15,19	1,98	18,99
10	0,93	5,95	2,00	13,79	2,16	18,04
11	0,99	6,19	2,12	12,39	2,33	16,14
12	1,05	5,71	2,25	11,92	2,49	15,19
13	1,10	6,19	2,36	11,45	2,63	14,00
14	1,18	6,19	2,48	11,22	2,77	12,82
15	1,22	5,24	2,58	10,52	2,89	11,63
16	1,28	5,00	2,69	9,81	3,00	11,15
17	1,32	4,52	2,78	9,11		
18	1,37	5,24	2,87	9,11		
19	1,43	5,24	2,96	7,71		
20	1,48	5,47	3,00	6,31		
21	1,54	4,28				
22	1,56	3,81				
23	1,61	5,24				
24	1,67	4,52				
25	1,71	3,81				
26	1,74	3,81				
27	1,78	4,05				
28	1,82	3,81				
29	1,86	4,05				
30	1,90	4,05				
31	1,94	3,09				
32	1,97	3,33				
33	2,00	3,81				
34	2,04	4,05				
35	2,08	3,33				
36	2,11	2,86				
37	2,14	3,09				
38	2,17	2,86				
39	2,20	3,57				
40	2,24	3,81				
41	2,27	3,33				
42	2,31	3,33				
43	2,33	3,09				
44	2,37	3,33				
45	2,40	2,86				
46	2,43	3,33				

continuação da tabela 26						
47	2,47	2,62				
48	2,48	2,38				
49	2,51	2,62				
50	2,53	2,62				
51	2,57	2,86				
52	2,59	2,62				
53	2,62	2,62				
54	2,64	2,38				
55	2,67	2,14				
56	2,68	2,86				
57	2,72	2,62				
58	2,74	1,90				
59	2,76	2,62				
60	2,79	2,14				
61	2,80	1,90				
62	2,83	2,62				
63	2,86	2,14				
64	2,87	1,67				
65	2,90	2,38				
66	2,92	2,38				
67	2,94	1,67				
68	2,95	1,19				
69	2,96	1,90				
70	2,99	1,91				
71	3,00	0,95				

(*) mol EO/ mol LOH/ minuto

TABELA 27 - Resultados da Taxa de Consumo de EO

III- CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR - 0,70%						
Tempo / minuto	Relação Molar 0,30:1		Relação Molar 0,50:1		Relação Molar 0,70:1	
	nEO/ nAL	Taxa / 10⁻² (*)	nEO/ nAL	Taxa / 10⁻² (*)	nEO/ nAL	Taxa / 10⁻² (*)
1	0,22	51,86	0,25	40,78	0,15	20,91
2	0,59	22,02	0,67	42,66	0,37	23,26
3	0,66	9,95	1,11	43,60	0,62	30,78
4	0,79	10,18	1,40	29,53	0,99	36,41
5	0,86	8,29	1,70	26,25	1,34	34,53
6	0,95	8,76	1,93	22,97	1,68	32,42
7	1,04	9,95	2,16	21,80	1,99	30,54
8	1,15	9,47	2,36	18,99	2,29	30,31
9	1,23	9,47	2,54	16,88	2,60	27,49
10	1,34	10,18	2,70	15,47	2,84	20,97
11	1,43	9,95	2,85	14,30	3,00	15,58
12	1,54	9,47	2,99	11,97		
13	1,62	8,05	3,00	11,47		
14	1,70	9,00				
15	1,80	8,52				
16	1,87	8,05				
17	1,96	8,76				
18	2,05	8,05				
19	2,12	7,58				
20	2,20	7,34				
21	2,27	6,87				
22	2,33	7,10				
23	2,41	7,34				
24	2,48	6,87				
25	2,55	7,10				
26	2,62	6,16				
27	2,67	5,92				
28	2,74	6,39				
29	2,80	5,68				
30	2,86	5,92				
31	2,92	5,21				
32	2,96	4,74				
33	3,01	5,58				
34	3,05	6,07				

(*) mol EO/ mol LOH/ minuto

Os gráficos 28 a 33 apresentam a relação do grau de etoxilação e da taxa de consumo de óxido de etileno em função do tempo de reação considerando a concentração de catalisador e a relação molar utilizada.

4.2.3.1.1 - Concentração de Catalisador = 0,30%

Gráfico 28 - Grau de Etoxilação em Função do Tempo de Reação

Gráfico 29 - Taxa de Consumo de Óxido de Etileno em Função do Tempo de Reação

Para o experimento utilizando 0,30% de catalisador e relação molar 0,30:1, obteve-se tempo de reação de 150 minutos, com taxa global de reação de $2,02 \times 10^{-2}$ mol EO / mol LOH / minuto. Como a reação é muito lenta, desconsideramos esta condição para avaliação.

Na condição utilizando concentração de catalisador de 0,30% e relações molares de 0,50:1 e 0,70:1, verificamos que a taxa de injeção de óxido de etileno é praticamente constante, assim que a pressão do reator é estabilizada, com taxa global de reação de $6,56 \times 10^{-2}$ e $11,05 \times 10^{-2}$ (mol EO/ mol LOH) / minuto.

Com o aumento da relação molar para 0,70:1 tem-se um aumento de 27% na taxa de injeção de EO em relação à condição experimental de 0,50:1, sendo portanto, nesta condição de catálise, a melhor relação molar, isto é, que fornece menor tempo de reação. Nas duas condições a temperatura do sistema mantém-se constante.

4.2.3.1.2 - Concentração de Catalisador = 0,50%

Gráfico 30 - Grau de Etoxilação em Função do Tempo de Reação

Gráfico 31 - Taxa de Consumo de Óxido de Etileno em Função do Tempo de Reação

Na condição de catálise de 0,50% as condições que forneceram menor tempo de reação foram 0,50:1 e 0,70:1. Avaliando as taxas de consumo de óxido de etileno nestas condições, verificamos que as curvas são próximas. Porém, a curva da condição de 0,70:1, apresenta no início da reação, um aumento na taxa de consumo de óxido de etileno. Este aumento na adição de óxido pode ocasionar aumento na temperatura do sistema, como verificado neste experimento. Apesar da variação na temperatura, em torno de 5°C, não ser significativa, deve-se avaliar o sistema de resfriamento no qual a reação deve ser conduzida. No caso do reator PARR, este incremento de temperatura é facilmente controlado.

4.2.3.1.3 - Concentração de Catalisador = 0,70%

Gráfico 32 - Grau de Etoxilação em Função do Tempo de Reação

Gráfico 33 - Taxa de Consumo de Óxido de Etileno em Função do Tempo de Reação

Para a catálise de 0,70%, verificamos que as curvas das condições de relação molar 0,50:1 e 0,70:1 apresentam o aumento na taxa de consumo de óxido no início da injeção. Para a reação na condição 0,70:1 este aumento é maior que na condição 0,50:1. Porém, o inconveniente observado nestas reações foi o controle da temperatura do sistema. Principalmente na condição 0,70:1, houve a necessidade de maior controle na injeção de óxido para manter a temperatura constante.

Portanto, mais uma vez, deve-se considerar a eficiência do sistema de resfriamento do reator para determinar a melhor condição. Avaliando as curvas, a condição mais segura é 0,30:1.

Para os parâmetros estudados concluímos que, para a reação de etoxilação de álcool laurílico utilizando este sistema de catálise, na temperatura de reação estudada, as condições que geram reações mais controladas e tempos menores de reação são:

- Concentração de Catalisador 0,30%
Relação Molar H_3PO_4 : Aliso..... 0,70:1
Tempo de Reação 25,12 minutos
- Concentração de Catalisador 0,50%
Relação Molar H_3PO_4 : Aliso..... 0,50:1 e 0,70:1
Tempo de Reação 19,6 e 16 minutos, respectivamente.
- Concentração de Catalisador 0,70%
Relação Molar H_3PO_4 : Aliso..... 0,30:1
Tempo de Reação 33,65 minutos

4.2.3.2 - Avaliação da Formação de Glicol :

A tabela 28 apresenta os valores dos teores de glicol observados nos experimentos.

Tabela 28 - Teor de Glicol

Experimento	[Catalisador] % molar	Relação Molar Prom./Cat.	Teor de Glicol %
21	0,26	0,31:1	3,40
22	0,36	0,51:1	2,40
23	0,35	0,71:1	3,00
24	0,43	0,31:1	3,40
25	0,43	0,50:1	2,70
26	0,43	0,70:1	7,45
27	0,60	0,30:1	3,50
28	0,60	0,50:1	3,70
29	0,60	0,70:1	9,55

O gráfico 34 apresenta a relação entre concentração de catalisador e relação molar ácido fosfórico e Aliso B.

Gráfico 34 - Teor de Glicol em função da Concentração de Catalisador e Relação Molar Promotor/Catalisador

Através do gráfico verificamos que, com o aumento da concentração do catalisador e relação molar catalisador/ ácido, há um aumento no teor de glicol.

Na concentração de 0,30% este aumento não é tão acentuado. Porém, nas concentrações de 0,50% e 0,70% e relação molar 0,70:1, o aumento no teor de glicol é acentuado. Este fato deve limitar o uso destas relações na reação de etoxilação.

4.2.3.3 - Considerações Finais:

Através das avaliações realizadas nesta fase podemos concluir que, para o caso do Unitol L30, as condições mais adequadas de processo são:

4.2.3.3.1 - Sistema de Carregamento do Reator:

O reator deve ser carregado com a massa determinada de álcool laurílico e a água presente eliminada, mantendo o sistema sob vácuo, à temperatura de 110 °C, até obter teor de água inferior a 0,05%.

Então, deve-se adicionar o catalisador e agitar por alguns minutos para homogeneizar a mistura reacional. O ácido fosfórico deve ser então adicionado e a velocidade de agitação ajustada para 1000 rpm. O aquecimento é iniciado até atingir a temperatura de reação.

Atingida a temperatura de trabalho, procede-se à injeção de óxido de etileno, elevando-se a pressão, o mais rápido possível, até o valor estipulado. Este procedimento é executado de modo que a temperatura seja mantida sob controle.

A injeção de óxido de etileno é feita até completar a relação molar óxido de etileno/ álcool laurílico desejada.

As demais etapas são iguais ao procedimento descrito no item “Procedimento Experimental”.

4.2.3.3.2 - Influência da Temperatura de Reação:

A partir dos resultados dos estudos da influência da temperatura na reação de etoxilação de álcool laurílico podemos concluir que, na faixa de temperatura estudada, a melhor condição é a 145 °C. A reação a 120 °C, apesar do comportamento da curva de consumo de óxido de etileno ser semelhante, esta reação é mais lenta (32 minutos). O tempo de reação na condição de temperatura a 145 °C é de 16 minutos.

Em temperaturas maiores, 160 °C e 180 °C, observamos um aumento na taxa de consumo de óxido de etileno no início da reação, e como já discutido, um aumento na temperatura do sistema. Como já discutido, neste tipo de reação, que é exotérmica, se o sistema de resfriamento não for suficientemente eficiente, é mais delicado trabalhar nestas condições.

Portanto, considerando o controle da reação, a reação na temperatura de 145 °C, apesar de ser mais lenta que a 160 °C e 180 °C, não apresenta este aumento na taxa inicial de consumo de óxido, propiciando um controle melhor da temperatura da reação.

Devemos ressaltar que, a partir das curvas de consumo de óxido de etileno nas diversas temperaturas, e considerando o sistema de resfriamento do reator utilizado, pode-se fazer a escolha da temperatura adequada de reação.

4.2.3.3.3 -Influência da Concentração de Catalisador e Relação Molar/ Ácido fosfórico/ Aliso B e Formação de Glicol :

Como já discutimo neste item, as condições sugeridas para a concentração de catalisador e relação molar ácido/ catalisador são:

- Concentração de Catalisador 0,30%
Relação Molar H_3PO_4 : Aliso..... 0,70:1
Tempo de Reação 25,1 minutos
Teor de Glicol 3,00%
- Concentração de Catalisador 0,50%
Relação Molar H_3PO_4 : Aliso..... 0,50:1 e 0,70:1
Tempo de Reação 19,6 e 16 minutos, respectivamente.
Teor de Glicol 2,70% e 3,70%

- Concentração de Catalisador 0,70%
- Relação Molar H_3PO_4 : Aliso..... 0,30:1
- Tempo de Reação 33,65 minutos
- Teor de Glicol 3,40%

Mais uma vez, devemos considerar o sistema de resfriamento do reator, para determinar a melhor condição. Avaliando as condições escolhidas, podemos determinar a concentração de 0,50% e relação molar 0,50:1 a melhor condição, pois atende todos os parâmetros exigidos.

Devemos também considerar a formação de glicol no meio. Como já discutimos, nas concentrações de 0,30%, 0,50% e 0,70% na relação molar 0,30:1, o teor de glicol observado é semelhante (aproximadamente 3,40%). Na concentração de 0,50% e relação molar 0,30:1 e 0,50:1, os teores de glicol também são semelhantes (2,40% e 2,70% respectivamente). Porém, nas concentrações de 0,50% e 0,70% com relação molar 0,70:1, o teor de glicol aumenta significativamente (7,45 e 9,55).

Assim, considerando a formação de glicol e o desempenho da reação quanto à taxa de consumo de óxido de etileno, podemos sugerir as seguintes condições:

- Temperatura 145 °C
- Pressão 343,2 kPa
- Agitação 1000 rpm
- Catalisador Aliso B
- Concentração 0,50% (0,42% molar)
- Promotor Ácido Fosfórico
- Relação Molar 0,50:1
- Teor de Água Inicial..0,05% aproximadamente

Nesta condição de processo temos, para a taxa de consumo de óxido de etileno, a curva do gráfico 36:

Gráfico 35 - Grau de Etoxilação em Função do Tempo de Reação

Gráfico 36 - Taxa de Consumo de Óxido de Etileno em Função do Tempo de Reação

A distribuição de oligômeros observada para o produto nestas condições é mostrada no gráfico 37:

Gráfico 37 - Distribuição de Oligômeros

Portanto, os objetivos propostos inicialmente, de obter um produto com distribuição estreita de oligômeros, foram atingidos.

4.3 - ÁLCOOL LAURÍLICO ETOXILADO COM 4 MOLS DE ÓXIDO DE ETILENO - UNITOL L40

Fez-se a avaliação da influência da temperatura na etoxilação de álcool laurílico com grau de etoxilação de 4 mols de óxido de etileno. As condições de reação utilizadas foram:

- Tipo de Catalisador Hidróxido de Potássio
Aliso B
- Concentração de Catalisador 0,50% (em peso)
- Relação Molar H_3PO_4 : Aliso B..... 0,60:1
- Pressão 343,2 kPa
- Grau de Etoxilação 4,00
- Agitação 1000 rpm

O estudo foi realizado utilizando temperaturas de reação de 120°C, 145 °C, 160 °C e 180 °C. Os experimentos foram feitos em duplicata para cada temperatura estudada, além de mais um experimento utilizando hidróxido de potássio como catalisador, com temperatura de reação de 145 °C, totalizando nove experimentos.

Os dados de processo observados são apresentados na tabela 29:

TABELA 29 - Condições de Processo

Experimento	[Catalisador] / % molar	Relação Molar Prm./Cat. (**)	Temperatura / °C	Tempo de Reação / minuto	Taxa de Reação (***)
30(*)	0,32	/	145	30,05	0,1331
31	0,50	0,61:1	120	54,00	0,0741
32	0,56	0,61:1	145	23,00	0,1739
33	0,49	0,60:1	160	19,00	0,2105
34	0,52	0,59:1	180	17,50	0,2286

(*) Experimento utilizando hidróxido de potássio como catalisador

(**) prm = promotor; cat= catalisador

(***) mol EO/ mol LOH/ minuto

4.3.1 - Desempenho da Reação

O gráfico 38 apresenta a relação da taxa global de reação e da temperatura de reação para Aliso B:

Gráfico 38 - Taxa Global de Reação em Função da Temperatura

Através dos dados obtidos observa-se um incremento na taxa global de reação com o aumento da temperatura.

Porém, utilizando temperatura de 160 °C e 180 °C o controle da reação fica mais difícil. Durante o experimento a 180 °C, o resfriamento foi a etapa limitante do processo, sendo que a injeção teve de ser feita manualmente, pois foi difícil manter a pressão de 343,2 kPa, e controlar a temperatura do sistema.

A tabela 30 apresenta os valores observados de taxa de consumo de óxido de etileno em função do grau de etoxilação e taxa de consumo de óxido de etileno.

TABELA 30 - Resultados da Taxa de Consumo de Óxido de Etileno

	KOH		Aliso B							
	145 °C		120 °C		145 °C		160 °C		180 °C	
Tempo / minuto	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)
1	0,31	43,05	0,30	55,51	0,35	46,08	0,11	34,06		
2	0,64	22,85	0,69	21,94	0,73	31,33	0,47	39,24		
3	0,77	10,63	0,74	6,93	0,97	22,84	0,89	41,56		
4	0,86	10,36	0,82	8,96	1,19	23,96	1,30	38,03	0,12	18,62
5	0,98	12,49	0,92	8,15	1,45	24,95	1,65	30,79	0,13	20,25
6	1,11	11,16	0,99	9,38	1,69	22,43	1,92	27,35	0,41	29,90
7	1,20	9,83	1,11	10,03	1,90	21,71	2,19	24,87	0,73	37,92
8	1,30	13,55	1,18	10,03	2,12	19,33	2,41	21,18	1,17	51,91
9	1,47	13,55	1,31	10,30	2,28	16,81	2,62	21,19	1,77	56,09
10	1,57	11,43	1,39	8,68	2,46	18,19	2,84	18,97	2,29	43,79
11	1,70	12,49	1,48	9,09	2,65	18,05	3,00	16,31	2,64	32,45
12	1,82	11,69	1,58	9,07	2,82	14,55	3,16	16,60	2,94	27,70
13	1,93	13,29	1,66	8,12	2,94	14,11	3,33	14,91	3,20	24,78
14	2,09	12,22	1,74	8,52	3,10	14,81	3,46	13,84	3,44	21,81
15	2,18	11,96	1,83	7,99	3,23	12,70	3,61	13,30	3,64	19,52
16	2,33	12,76	1,90	8,41	3,35	12,28	3,73	11,58	3,82	15,07
17	2,43	12,76	2,00	7,87	3,48	9,85	3,84	10,94	3,94	21,89
18	2,58	13,02	2,06	6,38	3,55	9,87	3,95	10,82	4,00	27,82
19	2,69	11,96	2,12	7,86	3,68	12,02	4,00	8,86		
20	2,82	11,43	2,21	7,32	3,79	11,28				
21	2,92	11,96	2,27	6,64	3,85	8,86				
22	3,06	12,49	2,35	7,19	3,95	7,43				
23	3,17	12,22	2,41	7,47	4,00	4,00				
24	3,31	11,69	2,50	6,77						
25	3,41	11,69	2,55	6,50						
26	3,54	13,02	2,63	6,51						
27	3,67	11,43	2,68	5,95						
28	3,77	10,90	2,74	6,37						
29	3,89	11,16	2,81	2,81						
30	3,99	20,75	2,88	2,88						
31	4,00	21,77	2,95	2,95						
32			2,98	2,98						
33			3,04	3,04						
34			3,10	3,10						
35			3,15	3,15						
36			3,21	3,21						
37			3,27	3,27						
38			3,33	3,33						
39			3,37	3,37						
40			3,42	3,42						
41			3,48	3,48						
42			3,53	3,53						
43			3,59	3,59						
44			3,63	3,63						
45			3,68	3,68						
46			3,72	3,72						
47			3,76	3,76						

continuação da tabela 30									
48			3,81	3,81					
49			3,85	3,85					
50			3,89	3,89					
51			3,92	3,92					
52			3,95	3,95					
53			3,98	3,98					
54			4,00	4,00					

(*) mol EO/ mol LOH/ minuto

O gráficos 39 e 40 apresentam as curvas de injeção de óxido nas temperaturas estudadas.

Verifica-se que, nas temperaturas de 145 °C e 160 °C, o comportamento da curva de injeção de óxido de etileno é semelhante. Na temperatura de 180 °C a injeção de óxido é mais rápida, até atingir aproximadamente 2,3 moles de EO, tornando-se mais lenta e com comportamento semelhante à curva da reação a 160 °C.

Gráfico 39 - Grau de Etoxilação em Função do Tempo de Reação

Gráfico 40 - Taxa de Consumo de EO em Função do Tempo de Reação

Para as temperaturas de 120 °C, 145 °C e 160 °C observa-se que, já no início da reação, a taxa de reação diminui gradativamente. Na temperatura de reação de 120 °C esta taxa é praticamente constante.

À temperatura de 180 °C, no início da reação, a injeção foi manual até vinte e dois gramas de óxido sendo que após este período observa-se um aumento acentuado na taxa de consumo de EO até aproximadamente 1,77 moles de óxido. A reação nesta temperatura é desaconselhável pois é de difícil controle. Industrialmente, para utilizar esta condição de processo, o reator deve possuir uma alta eficiência de resfriamento para manter a reação sob pressão e temperatura controladas.

4.3.2 - Resultados Analíticos

As tabelas 31 e 32 apresentam os resultados analíticos obtidos nos experimentos e a distribuição de oligômeros.

TABELA 31 - Resultados Experimentais

	Temp. / °C	Condições de Processo		Análises Via Úmida				Análise por Cromatografia
		Teor de Água (inicial)	Índice de Acidez (inicial)	Índice de Hidroxila (145-160)	Índice de Acidez (1,0 máx.)	Teor de Água (%) (1,0 máx.)	pH (**) (6,0 - 8,0)	Teor de Glicol %
KOH	145	0,07	2,85	163,73	0,05	0,50	7,50	1,24
A	120	0,04	0,97	158,90	0,35	0,10	5,73	4,10
L	145	0,05	0,96	173,94	0,50	0,19	5,78	4,32
I	160	0,05	1,08		0,42	0,09	5,36	4,70
S	180	0,04	0,99		0,55	0,12	5,50	4,75
O								

(**) pH 20% p/p Isopropanol/ água 1:1 v/v

TABELA 32 - Distribuição de Oligômeros (percentual)

	KOH	ALISO B			
Temperatura / °C	145	120	145	160	180
Álcool Livre	14,07	1,52	2,51	1,49	1,29
1 EO	11,04	9,50	10,41	8,91	8,28
2 EO	13,49	18,63	20,24	18,30	17,41
3 EO	13,88	23,85	24,78	23,99	23,77
4 EO	12,38	20,76	20,14	21,39	21,94
5 EO	10,11	13,12	11,74	13,72	14,30
6 EO	7,67	6,72	5,51	7,00	7,31
7 EO	5,76	2,42	2,09	2,51	2,81
8 EO	4,15	1,00	0,78	0,81	0,94
9 EO	2,86				
10 EO	1,86				
11 EO	1,16				
12 EO	0,53				

4.3.2.1 - Distribuição de Oligômeros

O gráfico 41 apresenta a distribuição de oligômeros do Unitol L40 para cada condição de temperatura.

Gráfico 41 - Distribuição de Oligômeros - Unitol L40

Observa-se que, nos experimentos utilizando Aliso B como catalisador, a variação da temperatura, como no Unitol L30, não interfere na distribuição de oligômeros, sendo as curvas coincidentes.

Comparativamente, na reação utilizando hidróxido de potássio como catalisador, verifica-se que com o uso do Aliso B houve o estreitamento na distribuição de oligômeros e a redução no teor de homólogos pesados (9 a 12 unidades de óxido de etileno).

4.3.2.2 - Teor de Álcool Livre

Através dos resultados observados no experimento, verificamos a redução no teor de álcool não reagido com a utilização de Aliso B como catalisador. O teor de álcool não reagido para o experimento utilizando hidróxido de potássio é de 14,07%, enquanto, o teor médio para os experimentos utilizando Aliso B é de 1,70% . Podemos verificar também que a variação da temperatura não interfere no teor de álcool livre do produto final, sendo os valores determinados próximos.

4.3.2.3 - Teor de Glicol

Verificamos um aumento na formação de glicol com a utilização de Aliso B e Ácido Fosfórico, em relação ao experimento utilizando hidróxido de potássio como catalisador.

Os valores determinados são 1,24%, para a reação catalisada por hidróxido de potássio e, para os experimentos utilizando Aliso B, um valor médio de 4,70%.

Para as reações utilizando Aliso B, observamos que a variação na temperatura da reação não afeta a formação de glicol, sendo os valores muito próximos.

O aumento verificado nas reações utilizando Aliso B pode ser devido a diminuição da reatividade das espécies R-O- (C-C-O)_n H no final da reação, promovendo a etoxilação da água remanescente no meio reacional.

4.3.3 - Considerações Finais

Assim, através dos resultados obtidos nestes experimentos, podemos sugerir como condição de processo, para obter produtos com distribuição estreita de oligômeros, os seguintes parâmetros de reação:

- . Tipo de Catalisador Aliso B
- . Concentração de Catalisador 0,42 % (molar)
- . Relação Molar H₃PO₄: Aliso B..... 0,60:1
- . Pressão 343,2 kPa
- . Temperatura 145 °C
- . Agitação 1000 rpm

A temperatura de 145 °C foi escolhida por fornecer melhor controle da temperatura de reação e a taxa de consumo de óxido de etileno ser maior que a da reação a 120 °C.

As condições de carregamento do reator utilizadas foram as determinadas no estudo do Unitol L30.

4.4 -ÁLCOOL LAURÍLICO ETOXILADO COM 6 MOLS DE ÓXIDO DE ETILENO - UNITOL L60

Nesta fase fez-se o estudo da etoxilação de álcool laurílico para gerar um etoxilado com grau de etoxilação 6.

Os experimentos foram gerados conforme as condições de processo descritas na tabela 33:

TABELA 33 - Condições de Processo

Experi- mento	Matéria Prima	Tipo de Catalisador	Cat. / % molar	Relação Molar Prm./Cat. (*)	Temp. / °C	Tempo de Reação / minuto	Taxa de Reação (**)
35	Álcool Laurílico	KOH	1,35	/	145	40,39	0,1500
36	Álcool Laurílico	ALISO B	0,92	0,60:1	145	20	0,3000
37	Álcool Laurílico	ALISO B	0,80	0,51:1	145	85	0,0706

(*) prm= promotor; cat= catalisador

(**) (mol EO/ mol LOH) / minuto

4.4.1 - Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Aliso B Utilizando Álcool Laurílico como Matéria -Prima

4.4.1.1 - Desempenho da Reação

A tabela 34 apresenta os resultados observados da taxa de consumo de óxido de etileno em função do grau de etoxilação para os experimentos 35, 36 e 37.

TABELA 34 - Resultados da Taxa de Consumo de Óxido de Etileno

Tempo / minuto	35		36		37	
	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)
1	0,34	41,57	0,01	0	0,03	6,11
2	0,66	21,59	0,22	60,25	0,13	15,75
3	0,77	12,57	1,21	65,37	0,34	25,07
4	0,91	11,92	1,53	16,34	0,64	36,32
5	1,01	10,64	1,54	10,25	1,07	36,96
6	1,12	13,86	1,74	19,23	1,38	23,14
7	1,29	17,40	1,92	37,49	1,53	14,14
8	1,47	14,50	2,49	48,71	1,66	18,32
9	1,58	14,18	2,90	48,07	1,90	18,00
10	1,75	14,50	3,45	49,35	2,02	11,25
11	1,87	12,89	3,89	40,06	2,12	10,61
12	2,01	15,15	4,25	33,01	2,23	13,50
13	2,17	13,21	4,54	31,73	2,39	13,82
14	2,28	14,50	4,88	28,84	2,51	10,29
15	2,46	15,47	5,12	22,43	2,60	9,00
16	2,58	12,25	5,33	22,11	2,69	9,96
17	2,71	15,15	5,56	20,93	2,80	11,57
18	2,89	14,50	5,75	16,66	2,92	10,29
19	3,00	13,86	5,9	12,50	3,00	8,36
20	3,16	14,50	6,00	8,01	3,09	7,71
21	3,29	14,50			3,16	7,39
22	3,45	14,83			3,23	7,39
23	3,58	14,50			3,30	7,39
24	3,74	14,83			3,38	8,36
25	3,88	13,54			3,47	8,68
26	4,02	14,50			3,55	7,39
27	4,17	13,86			3,62	6,11
28	4,29	14,18			3,68	6,11
29	4,45	13,86			3,74	6,43
30	4,57	14,50			3,81	6,43
31	4,74	14,83			3,87	7,07
32	4,87	12,57			3,95	6,11
33	5,00	13,86			3,99	5,46
34	5,14	14,50			4,06	4,50
35	5,29	13,86			4,08	5,14
36	5,42	12,89			4,16	7,39
37	5,54	13,21			4,23	4,82
38	5,69	13,54			4,26	4,18
39	5,81	12,89			4,31	5,46
40	5,94	14,32			4,36	6,11
41	6,00	15,43			4,44	5,14
42					4,47	4,18
43					4,52	4,50
44					4,56	5,14
45					4,62	5,46
46					4,67	3,86
47					4,70	4,18
48					4,75	4,82
49					4,80	4,50
50					4,84	3,86
51					4,87	3,54
52					4,91	4,50

continuação da tabela 34						
53					4,96	4,18
54					4,99	4,18
55					5,05	4,18
56					5,08	3,54
57					5,12	3,86
58					5,16	3,54
59					5,19	3,86
60					5,23	4,18
61					5,27	3,86
62					5,31	3,21
63					5,34	3,54
64					5,38	3,54
65					5,41	2,89
66					5,44	3,54
67					5,48	3,86
68					5,52	3,21
69					5,54	2,89
70					5,57	3,86
71					5,62	2,57
72					5,62	2,57
73					5,67	3,54
74					5,70	2,57
75					5,72	2,89
76					5,75	2,89
77					5,78	2,57
78					5,80	3,54
79					5,85	2,89
80					5,86	1,93
81					5,89	2,89
82					5,92	3,21
83					5,95	2,57
84					5,97	2,25
85					6,00	2,89

(*) (mol EO/mol LOH) / minuto

Os gráficos 42 e 43 a seguir, apresentam as curvas de grau de etoxilação em função do tempo de reação e taxa de consumo de óxido de etileno.

Gráfico 42 - Grau de Etoxilação em Função do Tempo de Reação

Gráfico 43 - Grau de Etoxilação em Função da Taxa de Consumo de EO

Comparando-se o experimento 35 com os experimentos 36 e 37 verifica-se uma diferença na taxa de consumo de óxido de etileno no início da reação.

No experimento 35, após o início da injeção de óxido, a taxa de reação se mantém constante.

Para os experimentos utilizando Aliso B como catalisador observa-se um pico de consumo no início da reação, isto é, uma taxa crescente até grau de etoxilação de aproximadamente 1,60 unidades, depois do que a taxa decresce até o final da injeção de óxido.

Verifica-se também que, com a redução do catalisador de 0,92% para 0,80%, houve uma diminuição significativa na taxa de consumo de EO.

4.4.1.2 - Resultados Analíticos

A tabela 35 apresenta os resultados da distribuição de oligômeros do produto gerado nos experimentos:

4.4.1.2.1 - Distribuição de Oligômeros

TABELA 35 - Distribuição de Oligômeros (percentual)

Experimento	35	36	37
Álcool Livre	7,34	0,41	0,76
1 EO	6,00	2,43	3,85
2 EO	8,66	7,38	11,50
3 EO	10,88	15,06	20,39
4 EO	11,94	21,76	22,85
5 EO	11,78	20,88	17,48
6 EO	10,52	14,74	10,19
7 EO	9,00	8,21	5,11
8 EO	7,21	4,00	2,46
9 EO	5,44	1,81	1,01
10 EO	3,81	0,69	0,54
11 EO	2,47		
12 EO	1,54		
13 EO	0,75		

O gráfico 44 apresenta a curva de distribuição de oligômeros para as condições utilizando álcool laurílico como matéria-prima (experimentos 35, 36 e 37). Verifica-se o estreitamento da curva com a utilização de Aliso B como catalisador, em relação ao produto gerado a partir da reação utilizando hidróxido de sódio como catalisador.

Gráfico 44 - Distribuição de Oligômeros- Álcool Laurílico como Matéria-Prima

4.4.1.2.2 - Teor de Álcool Livre

Verifica-se uma redução significativa no teor de álcool não reagido com a utilização de Aliso B como catalisador, sendo os valores de 7,34% na reação

utilizando hidróxido de potássio e 0,40% em média nas condições utilizando Aliso B, para os experimentos 35, 36 e 37.

4.4.1.2.3 - Teor de Glicol

A tabela 36 apresenta os resultados de teor de glicol para os experimentos 35,36 e 37.

TABELA 36 - Teor de Glicol

Experimento	Teor de Glicol (%)
35	1,10
36	5,89
37	9,24

Com a utilização de Aliso B, verifica-se um aumento na formação de glicol. No experimento 37, que foi conduzido com menor concentração de catalisador, e no qual a taxa de consumo de óxido de etileno é menor, observa-se que o teor de glicol é ainda mais elevado.

Nos experimentos utilizando Aliso B, o produto gerado apresentou cor amarelada, indicando oxidação durante o processo. O produto do experimento 37, com tempo de reação maior, apresentou esta cor amarelada mais acentuada.

Diante deste resultado, decidiu-se utilizar Unitol L35 como matéria-prima para a etoxilação a Unitol L60, pois, os produtos gerados a partir de álcool laurílico não são comercializáveis, porque estes devem ser límpidos e incolores.

4.4.2- Avaliação dos Catalisadores Hidróxido de Potássio e Aliso B Utilizando Unitol L35 como Matéria -Prima

4.4.2.1 - Desempenho da Reação

A tabela 37 apresenta as condições de processo para os experimentos:

TABELA 37 - Condições de Processo

Experi- mento	Matéria Prima	Tipo de Catalisador	Cat. / % molar	Relação Molar Prm./Cat. (*)	Temp. / °C	Tempo de Reação / minuto	Taxa de Reação (**)
38	Unitol L35	KOH	2,29	/	140	19	0,3158
39	Unitol L35	KOH	2,08	/	140	17,7	0,3390
40	Unitol L35	Aliso B	0,93	0,59:1	140	11	0,5455

(*) prm= promotor; cat= catalisador

(**) (mol EO/ mol LOH) / minuto

A tabela 38 apresenta os resultados observados de taxa de consumo de óxido de etileno para os experimentos 38, 39 e 40.

TABELA 38 - Resultados de Taxa de Consumo de EO

Tempo / minuto	38		39		40	
	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)	nEO/ nAl	Taxa / 10 ⁻² (*)
1	3,65	81,84	3,81	80,38	3,83	67,80
2	4,25	38,12	4,35	27,65	4,38	42,97
3	4,41	12,71	4,37	7,07	4,69	26,74
4	4,50	9,66	4,50	12,86	4,92	18,14
5	4,61	9,66	4,62	12,86	5,05	12,41
6	4,70	10,67	4,75	9,65	5,17	16,23
7	4,82	8,13	4,82	10,29	5,38	20,05
8	4,86	10,17	4,96	14,15	5,57	16,23
9	5,02	10,67	5,10	10,93	5,70	12,41
10	5,07	7,12	5,18	10,29	5,82	15,28
11	5,16	10,67	5,31	11,57	6,01	22,92
12	5,29	12,20	5,41	12,22		
13	5,41	9,15	5,55	12,86		
14	5,47	8,64	5,67	9,65		
15	5,58	12,71	5,74	8,36		
16	5,72	13,22	5,83	11,57		
17	5,85	9,66	5,97	7,99		
18	5,92	8,13	6,00	0,64		
19	6,01	10,17				

(*) mol EO/ mol LOH / minuto

Através dos gráficos 45 e 46 observamos que as curvas das reações utilizando hidróxido de potássio como catalisador, a partir do Unitol L35, e a curva da reação utilizando Aliso B como catalisador têm o mesmo comportamento. A diferença entre estas reações é a taxa de consumo de óxido de etileno, que para o experimento 40 é maior.

Gráfico 45 - Grau de Etoxilação em Função do Tempo de Reação

Gráfico 46 - Taxa de Consumo de EO em função do Tempo de Reação

4.4.2.2 - Resultados Analíticos

4.4.2.2.1 - Distribuição de Oligômeros

A tabela 39 apresenta os resultados obtidos para a distribuição de oligômeros das condições estudadas.

TABELA 39 - Distribuição de Oligômeros (percentual)

Experimento	38	39	40
Álcool Livre	2,15	1,56	0,55
1 EO	3,70	2,53	2,83
2 EO	8,71	6,38	8,57
3 EO	14,31	11,38	16,92
4 EO	17,21	15,27	21,86
5 EO	16,81	16,60	19,84
6 EO	13,65	14,96	13,52
7 EO	9,89	12,02	7,37
8 EO	6,31	8,51	3,53
9 EO	3,58	5,36	1,24
10 EO	1,84	3,03	
11 EO	0,68	1,53	
12 EO		0,60	

O gráfico 47 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros para as condições utilizando Unitol L35 como matéria-prima.

Gráfico 47 - Distribuição de Oligômeros - Unitol L35 como Matéria-Prima

Observa-se que as curvas dos experimentos que utilizaram hidróxido de potássio como catalisador são coincidentes. Em relação ao experimento utilizando Aliso B, observa-se um estreitamento mais acentuado na distribuição de oligômeros, principalmente nos homólogos médios.

4.4.2.2.2 - Teor de Álcool Livre

Para os experimentos utilizando Unitol L35 como reagente e hidróxido de potássio como catalisador, o teor médio de álcool livre foi de 2,14%. No experimento 40, que utilizou Aliso B como catalisador, este valor é de 0,55%.

A tabela 40 apresenta os valores de álcool livre do Unitol L35 que foi utilizado como matéria-prima e do Unitol L60 (produto final).

TABELA 40 - Teor de Álcool Livre

Experimento	38	39	40
Teor de Álcool Livre - Unitol L35 (%)	2,63	3,12	2,62
Teor de Álcool Livre - Unitol L60 (%)	2,15	2,13	0,55
Variação	0,48 (22%)	0,99 (46%)	2,07 (376%)

A partir dos resultados verificamos que, com o uso de Aliso B, a redução no teor de álcool não reagido é maior que para a reação catalisada com hidróxido de potássio.

Portanto, verifica-se a eficiência do catalisador Aliso B na redução de álcool livre para as reações de etoxilação.

4.4.2.2.3- Teor de Glicol

Com a utilização de Aliso B tem-se um aumento na formação de glicol. A tabela 41 apresenta os valores de teor de glicol do Unitol L35 (matéria-prima) e do Unitol L60 (produto final).

TABELA 41 - Teor de Glicol

Experimento	38	39	40
Teor de Glicol Livre - Unitol L35 (%)	2,50	3,30	1,63
Teor de Glicol Livre - Unitol L60 (%)	3,97	4,68	8,90
Variação	1,47	1,38	7,27

Verifica-se que, quando utilizado Aliso B como catalisador, há um aumento no teor de glicol no produto final comparado aos experimentos em que a etoxilação foi conduzida usando hidróxido de potássio como catalisador.

4.4.3 - Considerações Finais - Avaliação do Produto

4.4.3.1- Distribuição de Oligômeros

Através do gráfico 48, onde foram utilizados álcool laurílico e Unitol L35 (com distribuição estreita de oligômeros) como matéria-prima, verificamos que o produto

gerado a partir do Unitol L35 é mais estreito e possui um menor teor de álcool não reagido.

Gráfico 48 - Distribuição de Oligômeros - Reações com Hidróxido de Potássio

Quando utilizamos Aliso B como catalisador, verificamos que o estreitamento da curva se mantém. As curvas do gráfico 49, apresentam a distribuição de oligômeros dos produtos gerados utilizando álcool laurílico e Unitol L35, utilizando Aliso B como catalisador.

Gráfico 49 - Distribuição de Oligômeros - Reações com Aliso B

Mesmo utilizando matérias-primas diferentes, quando se utiliza Aliso B como catalisador da reação, a distribuição de oligômeros é semelhante.

O gráfico 50 apresenta as curvas de distribuição de oligômeros, dos produtos gerados a partir do Unitol L35, utilizando hidróxido de potássio e Aliso B como catalisador.

Gráfico 50 - Distribuição de Oligômeros - Unitol L35 como matéria-prima

Quando é utilizado hidróxido de potássio na reação de Unitol L35, a curva não obtém um estreitamento tão acentuado quanto com Aliso B.

Portanto, verificamos que, partindo do álcool laurílico ou do Unitol L35, o estreitamento da distribuição de oligômeros ocorre, quando utilizado Aliso B como catalisador. Com o uso de hidróxido de potássio, na reação do Unitol L35, verifica-se que o estreitamento não é tão acentuado quanto na reação catalisada por Aliso B.

4.4.3.2 - Teor de Álcool Livre

A tabela 42 apresenta os valores de teor de álcool residual para os experimentos avaliados.

TABELA 42 - Teor de Álcool Livre

Experimento	Condição de Reação	Teor de Álcool Livre (%)
35	LOH / KOH	7,34
36	LOH/ Aliso B	0,39
37	LOH/ Aliso B	0,41
38	Unitol L35/ KOH	2,15
39	Unitol L35/ KOH	1,56
40	Unitol L35/ Aliso B	0,55

Através dos resultados observa-se que, com o uso de Aliso B, independente da matéria-prima utilizada, a redução no teor de álcool residual é maior do que com o uso de hidróxido de potássio, mesmo que nas reações com hidróxido de potássio utilize-se uma matéria-prima com a distribuição de oligômeros mais estreita.

4.4.3.3 - Teor de Glicol

A tabela 43 apresenta os valores de teor de glicol para os experimentos estudados.

TABELA 43 - Teor de Glicol

Experimento	Condição de Reação	Teor de Glicol (%)
35	LOH / KOH	1,10
36	LOH/ Aliso B	5,89
37	LOH/ Aliso B	9,24
38	Unitol L35/ KOH	3,97
39	Unitol L35/ KOH	4,68
40	Unitol L35/ Aliso B	8,90

Através dos resultados da tabela acima verificamos que, com o uso de Aliso B como catalisador da reação, há um aumento no teor de glicol, independentemente da matéria-prima utilizada.

4.4.3.4 - Taxa de Consumo de Óxido de Etileno

O gráfico 51 apresenta as curvas comparativas da taxa de consumo de óxido de etileno, utilizando álcool laurílico e Unitol L35 como matéria-prima, e os catalisadores hidróxido de potássio e Aliso B.

Gráfico 51 : Taxa de Consumo de EO em função do Tempo de Reação

Através do gráfico verificamos que as taxas de consumo de óxido de etileno têm comportamento semelhante, exceto na condição em que foi utilizado álcool laurílico/ Aliso B. Esta curva apresenta um aumento na taxa de consumo inicial de óxido, após a qual a taxa diminui acentuadamente.

Considerando o estreitamento da distribuição de oligômeros observada nos experimentos, podemos sugerir como melhor opção de processo, a condição utilizando Unitol L35 como matéria-prima e Aliso B como catalisador. Nestas condições obtém-se o produto com distribuição estreita de oligômeros, com menor teor de álcool livre e com taxa de consumo de óxido maior que nas demais condições.

Outro aspecto importante que deve ser considerado é que, nestas condições, há um bom controle da temperatura do sistema, não observando variação deste parâmetro no decorrer da reação.

Portanto, resumindo, temos para o Unitol L60:

Matéria-Prima	Unitol L35 (com distribuição estreita)
Catalisador	Aliso B
Teor de Catalisador	0,93%
Temperatura	145 °C
Pressão	343,2 kPa
Agitação	1000 rpm

O procedimento de carregamento do reator é igual ao do álcool laurílico, já discutido para o Unitol L30.

5 - Conclusão:

Através dos resultados discutidos e das conclusões parciais apresentadas em cada tópico podemos concluir que, considerando as limitações de processo, o uso de Aliso B como catalisador, na reação de etoxilação de álcool laurílico, propicia um processo estável e controlado (temperatura de reação estável), dentro das condições sugeridas, e gera produtos com distribuição estreita de oligômeros e menor teor de álcool não reagido comparado ao produto formado na reação catalisada por hidróxido de potássio.

Avaliando a utilização de Aliso B e Isopropóxido de Alumínio, verificamos que o uso do primeiro facilita o carregamento do reator, por ser líquido à temperatura ambiente, o que contrasta com o isopropóxido de alumínio sólido.

Para a utilização destes novos catalisadores, para a reação de etoxilação, é necessário que o teor de água no álcool laurílico seja inferior a 0,05% em peso, pois a água reage com o catalisador, formando o hidróxido correspondente, desativando o mesmo.

Portanto, comparando a reação com hidróxido de potássio, o álcool laurílico deve passar por uma etapa de secagem antes da adição do catalisador.

Avaliando as curvas de taxa de consumo de óxido de etileno para as reações utilizando Aliso B e Isopropóxido de Alumínio verificamos que o primeiro fornece uma taxa maior, tendo ambas as curvas o mesmo perfil. As curvas de distribuição de oligômeros dos produtos gerados nas reações mostram que, com o uso de Aliso B, o teor de álcool não reagido é menor (17,18% para o isopropóxido de alumínio e 11,02% para o Aliso B).

Quanto à utilização de ácido fosfórico ou ácido sulfúrico como promotores na utilização dos novos catalisadores observamos que o uso do primeiro propicia reações com taxa de consumo de óxido maiores com uma concentração de catalisador menor que a utilizada no caso do ácido sulfúrico. No caso do uso de ácido fosfórico, são alcançadas taxas maiores utilizando a metade da concentração do catalisador utilizada na reação com ácido sulfúrico.

A partir dos resultados verificados nos experimentos em que foi avaliada a influência da temperatura na reação, podemos concluir que, nas situações estudadas, a temperatura a 145°C fornece taxas de consumo de óxido de etileno compatíveis com a reação catalisada por hidróxido de potássio, não sendo encontradas dificuldades na manutenção de temperatura do sistema no decorrer da reação. Os produtos gerados nas reações utilizando diferentes temperaturas, na faixa estudada, não apresentaram influência nas distribuições de oligômeros e os teores de álcool não reagido são semelhantes, sendo as curvas coincidentes.

Na avaliação da concentração do catalisador e da relação molar ácido fosfórico/ Aliso B sugerimos como melhor condição, considerando a taxa de consumo de óxido de etileno, a distribuição de oligômeros, o teor de álcool não reagido e a formação de glicol, a concentração de catalisador 0,50% e relação molar 0,50:1, por fornecer taxas de consumo de óxido de etileno satisfatórias quanto ao tempo de reação e controle do processo, por gerar produtos com a esperada distribuição estreita de oligômeros e, em relação à formação de glicol, apresentar o menor teor deste subproduto comparativamente às demais condições.

Portanto, considerando os parâmetros avaliados, sugerimos como condição de reação, para gerar produtos com grau de etoxilação 2, 3 e 4 :

- Matéria-Prima Álcool Laurílico
- Catalisador Aliso B
- Promotor Ácido Fosfórico
- Concentração do Catalisador 0,50% em peso (0,42% molar)
- Relação Molar Ácido/Catalisador 0,50:1
- Temperatura 145 °C
- Pressão 343,2 kPa
- Agitação 1000 rpm
- Teor de Água Inicial 0,05% em peso

No caso da reação para gerar o produto com grau de etoxilação 6, avaliamos a possibilidade de utilizar tanto álcool laurílico como Unitol L35, com distribuição estreita de oligômeros, utilizando hidróxido de potássio e Aliso B como catalisadores.

Verificamos que, quanto à taxa de consumo de óxido de etileno, a reação na qual utilizamos Unitol L35 e Aliso B como catalisador, apresenta um comportamento semelhante à reação catalisada por hidróxido de potássio, apresentando uma queda no início da reação e mantendo-se constante após esse momento. A reação do álcool laurílico utilizando Aliso B como catalisador, apresenta um aumento na taxa inicial de consumo de óxido de etileno e então, esta taxa diminui de forma acentuada.

No caso da etoxilação do Unitol L35, a reação pode ser catalisada por hidróxido de potássio ou Aliso B, porém, a reação catalisada por hidróxido de potássio não gera um produto com a distribuição de oligômeros tão estreita quanto o produto gerado com Aliso B, mesmo partindo de um produto com a distribuição de oligômeros estreita. O mesmo ocorre quando partimos do álcool laurílico utilizando os dois tipos de catalisador.

Comparando as distribuições de oligômeros dos produtos gerados a partir do álcool laurílico utilizando Aliso B como catalisador e do Unitol L35, usando hidróxido de potássio e Aliso B, verificamos que as condições empregando Aliso B apresentaram a distribuição de oligômeros mais estreita que a condição utilizando hidróxido de potássio, sendo estas distribuições coincidentes.

As condições de processo sugeridas para este caso são:

- Matéria-Prima Unitol L35
- Catalisador Aliso B
- Promotor Ácido Fosfórico
- Concentração do Catalisador 0,93% molar
- Relação Molar Ácido/Catalisador 0,50:1
- Temperatura 145 °C
- Pressão 343,2 kPa
- Agitação 1000 rpm
- Teor de Água Inicial 0,05% em peso

Os estudos realizados neste trabalho geraram resultados que devem ser considerados na utilização desses catalisadores. Apesar de sugerirmos a melhor condição de processo, devemos lembrar que esta sugestão é feita considerando as limitações de troca térmica dos reatores industriais e de bancada utilizados.

Portanto, estes resultados podem e devem ser adequados às características dos reatores nos quais as reações serão conduzidas, não ficando restrita à condição de processo sugerida.

6 - Bibliografia:

1. Satkowski, W.B. & Hsu, C.G. - Polyoxyethylation of Alcohol - Ind. Eng. Chemistry, **49** (11), 1875 (1957).
2. Stockburger, G.J. & Brandner, J.D. - The Reactions of Alkylene Oxides with various Butyl and others Alcohols - J. Am. Oil Chem. Soc., **40** (10), 590 (1963).
3. Morgós, J; Sallay, P.; Farbas, L. & Rusnák, I. - A Novel Way for Ethoxylation with Basic Catalysts - J. Am. Oil Chem. Soc., **60** (11), 1905 (1983).
4. Matheson, K.L.; Matson, T.P.; Yang, K. - Peaked Distribution Ethoxylates - Their Preparation, Characterization and Performance Evaluation - J. Am. Oil Chem. Soc., **63** (3), 365 (1986).
5. Behler, A. & Ploog, U. - Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung - Entwicklung neuer Alkoxylierungskatalysatoren - Fat. Sci. Technol. **92** (3), 109 (1990).
6. Santacesaria E.; Di Serio, M.; Garaffa, R. & Addino, G. - Kinetics and Mechanisms of Fatty Alcohol Polyethoxylation. 1. The Reaction Catalyzed by Potassium Hydroxide - Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 2413 (1992).
7. Santacesaria E.; Di Serio, M.; Garaffa, R. & Addino, G. - Kinetics and Mechanisms of Fatty Alcohol Polyethoxylation. 2. Narrow Range Ethoxylation Obtained with Barium Catalysts - Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 2419 (1992).
8. Rath, H.C.; Endres, H.; Hensen, H. & Tesmann, H. - Narrow -Range Fatty Alcohol Ethoxylates - Production and Properties - World Surfactant Congress (CESIO), Section 2, Londres, 1992.
9. Blease, T.G.; Cowling, R.; Hancock, R.; Daniels, J. & Ramabers, H. - Narrow Range Alcohol Ethoxylates - A new approach giving very narrow, alcohol free, homologue distribution - (Imperial Chemical Industries PLC) - PCT Int. Appl. NO 93 13, 191 (Cl. C11 D1/72), 08/ JUL/1993, GB Appl. 92/33, 03/ JAN/ 1992.
10. Yang, K.; Nield, G. L.; Washecheck, P.H. - U. S. Patent 4.210.764 - Barium Oxide / Cresylic Acid Catalyzed Ethoxylation - July 1, 1980 - Ponca City - Oklahoma.
11. Yang, K.; Nield, G. L.; Washecheck, P.H. - U. S. Patent 4.223.164 - Ethoxylation with Strontium Bases - September, 16, 1980 - Ponca City - Oklahoma.
12. Yang, K. - U.S. Patent 4.239.917 - Barium Oxide Catalyzed Ethoxylation - December 16, 1980 - Ponca City - Oklahoma.
13. Eur. Pat. Appl. 0.033.760

14. U. S. Patent 4.302.613 - Inorganic Catalyst for Alkoxylation of Alcohols - November 24, 1981 - Conoco Inc., Ponca City, Oklahoma.
15. U. S. Patent 0.085.167
16. McCain, J.H.; Theiling, L.F. - U. S. Patent 4.453.023 - Process for Preparing Nonionic Surfactants- Oxyalkylation with Promoted Barium Catalysts - June, 5, 1984 - Union Carbide Corporation.
17. Leach, B.E.; Shannon, M.L.; Wharry, D.L. - U. S. Patent 4.775.653 - Alkoxylation Process Using Calcium Based Catalysts - October, 4, 1988 - Ponca City - Oklahoma.
18. Edwards, C.L. - U. S. Patent 4.721.817 - Preparation of Nonionic Surfactants - January, 26, 1988 - Houston - Texas.
19. Cox, M.F. - The Effect of 'Peaking' the Ethylene Oxide Distribution on the Performance of Alcohol Ethoxylates and Ether Sulfates - J. Am. Oil Chem. Soc., **67** (9), 599(1990).
20. Behler, A.; Hensen, H.; Rath, H.C. & Tesmann, H. - New Thickening Agents for Surfactants - Henkel Referate 27 (1991).
21. Wharry, D.L.; Sones, E.L.; McGuire, S.E.; McCrimlisk, G. & Lovas, J. - Reduction in Plugging during the Spray Drying of a Nonionic- Based Heavy Duty Powder - J. Am. Oil Chem. Soc., **63** (5), 691 (1986).
22. Chui, Y.C.; Chen, L.J. & Pien, W.I. - Mechanism Leading to Super- Detergent Power for Nonionic Surfactant - Colloids and Surfaces, **34**, 23 (1988).
23. Smith, D.L. - Comparison of Salt Thickening of Conventional and Peaked Alcohol Ether Sulfates - J. Am. Oil Chem. Soc., **68** (8), 629 (1991).
24. Schik, M.J. - Nonionic Surfactants - Vol.1- Marcel Dekker, Inc. - New York and Basel - 1966
25. "Ethylene Oxide User's Guide" - Issue Date: September, 1995
[<http://www.hcc.com/eo/contents.htm#Ethylene>]
26. Sax, N.I. - Handbook of Dangerous Materials - Reinhold Publishing Corporation - New York, 1951.
27. Rhône-Poulenc (Technical Service Information) - [Ficha Técnica de Produto nº 80352 ALISO e ALISO B] - Outubro/ 1988.
28. Margenau, H.; Murphy, G.M. - Mathematics of Physics and Chemistry, Vol. 1, Van Nostrand - New York, 1943.

29. Mickley, H.S.; Sherwood, T.K.; Reed, C.E. - Applied Mathematics in Chemical Engineering - 2ª edição - Mc Graw Hill Books Company - New York, 1957.

Anexo 1 - Método Numérico para Cálculo do Consumo de Óxido de Etileno - Método de Lagrange ^(28,29).

A taxa de consumo de óxido de etileno é determinada pelo cálculo da derivada, ponto a ponto, da curva que apresenta a relação entre o número de mols de óxido de etileno adicionados em função do tempo de reação.

O método de Lagrange é um método numérico de cálculo da derivada de uma curva como descrito a seguir:

n	Tempo / minuto	nEO/ nAL	C ₁	C	C ₃	Taxa de Consumo de EO
1	X ₁	Y ₁	$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$	$\frac{Y_3 - Y_2}{X_3 - X_2}$	$\frac{Y_3 - Y_1}{X_3 - X_1}$	C ₁ + C ₃ - C
2	X ₂	Y ₂	$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$	$\frac{Y_3 - Y_2}{X_3 - X_2}$	$\frac{Y_3 - Y_1}{X_3 - X_1}$	C ₁ + C - C ₃
3	X ₃	Y ₃	$\frac{Y_3 - Y_2}{X_3 - X_2}$	$\frac{Y_4 - Y_3}{X_4 - X_3}$	$\frac{Y_4 - Y_2}{X_4 - X_2}$	C ₁ + C - C ₃
.	.	Y ₄	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
n-1	X _{n-1}	Y _{n-1}	$\frac{Y_{n-1} - Y_{n-2}}{X_{n-1} - X_{n-2}}$	$\frac{Y_n - Y_{n-2}}{X_{n-1} - X_{n-1}}$	$\frac{Y_n - Y_{n-2}}{X_{n-1} - X_{n-2}}$	C ₁ + C - C ₃
n	X _n	Y _n	$\frac{Y_{n-1} - Y_{n-2}}{X_{n-1} - X_{n-2}}$	$\frac{Y_n - Y_{n-1}}{X_n - X_{n-1}}$	$\frac{Y_n - Y_{n-2}}{X_n - X_{n-2}}$	C + C ₃ - C ₁

Anexo 2 - Planejamento dos Experimentos

1 - Álcool Etoilado com 2 mols de Óxido de Etileno - Unitol L20

Nesta etapa foram avaliados os seguintes parâmetros:

- . Tipo de Catalisador: - hidróxido de potássio
- isopropóxido de alumínio
- aliso B
- . Tipo de Promotor: - ácido fosfórico
- ácido sulfúrico
- . Concentração do Catalisador
- . Relação Molar Promotor:Catalisador

TABELA A1 - Condições de Processo - Unitol L20

Experimento	Tipo de Catalisador	Tipo de Promotor	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor:Catalisador
1	KOH	/	0,63	/
2	IPA	H ₃ PO ₄	0,42	0,50:1
3	IPA	H ₃ PO ₄	0,42	0,55:1
4	ALISO B	H ₃ PO ₄	0,23	0,51:1
5	ALISO B	H ₃ PO ₄	1,15	0,50:1
6	ALISO B	H ₃ PO ₄	0,86	0,39:1
7	ALISO B	H ₃ PO ₄	0,24	0,48:1
8	ALISO B	H ₃ PO ₄	0,24	0,49:1
9	ALISO B	H ₂ SO ₄	0,86	0,49:1
10	IPA	H ₂ SO ₄	1,26	0,50:1
11	IPA	H ₂ SO ₄	1,27	0,50:1

2- Álcool Etoxilado com 3 mols de Óxido de Etileno - Unitol L30

2.1 - Avaliação do Sistema

Nesta fase foram avaliadas as seguintes variáveis:

- eliminação do período de agitação após a introdução do catalisador;
- adição do catalisador sem a secagem do álcool laurílico com posterior secagem para início da etoxilação;
- eliminação da etapa de secagem do álcool laurílico.

O objetivo destes experimentos foi determinar o modo mais adequado de carregamento do reator e otimização do tempo de uso.

TABELA A2 - Condições de Processo para Avaliação do Sistema

Experimento	Tipo de Catalisador	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor: Catalisador	Observações
12	ALISO B	0,63	/	Experimento comparativo.
13	ALISO B	0,42	0,50:1	Efetuada a secagem do álcool laurílico antes da adição do catalisador
14	ALISO B	0,42	0,55:1	Eliminado o período de agitação posterior à adição do catalisador.
15	ALISO B	0,23	0,51:1	Adição do catalisador sem efetuar a secagem do álcool laurílico. A secagem é efetuada após a adição do catalisador.
16	ALISO B	1,15	0,50:1	Eliminada a etapa de secagem do álcool laurílico posterior à adição do catalisador e do ácido fosfórico.

2.2 - Avaliação da Influência da Temperatura na Reação

Nesta etapa avaliou-se a influência da temperatura na reação de etoxilação de álcool laurílico utilizando Aliso B como catalisador.

Tabela A3 - Condições de Processo - Temperatura de Reação

Experimento	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor: Catalisador	Temperatura / °C	Pressão / kPa
17	0,43	0,60:1	120	343,2
18	0,44	0,61:1	145	343,2
19	0,42	0,63:1	160	343,2
20	0,40	0,60:1	180	343,2

2.3 - Avaliação da Relação Molar H_3PO_4 :Aliso B e Concentração do Catalisador

Nesta fase foi avaliada a influência da relação molar promotor:catalisador e concentração de catalisador na reação de etoxilação do álcool laurílico. Foi utilizada uma matriz 3^2 , totalizando nove experimentos, conforme demonstrado abaixo:

- Concentração de Catalisador:

- A = 0,30 % em peso
- B = 0,50% em peso
- C = 0,70% em peso

- Relação Molar H_3PO_4 : ALISO B :

- α = 0,30:1
- β = 0,50:1
- γ = 0,70:1

A α	C α	B α
B β	B γ	A γ
C γ	A β	C β

Experimento	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor/ Catalisador
1	0,30	0,30:1
2	0,50	0,50:1
3	0,70	0,70:1
4	0,70	0,30:1
5	0,50	0,70:1
6	0,30	0,50:1
7	0,50	0,30:1
8	0,30	0,70:1
9	0,70	0,50:1

TABELA A4 - Condições de Processo - Sistema de Catalisadores

Experimento	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor:Catalisador
21	0,36	0,31:1
22	0,36	0,51:1
23	0,35	0,71:1
24	0,43	0,31:1
25	0,43	0,50:1
26	0,43	0,70:1
27	0,60	0,30:1
28	0,60	0,50:1
29	0,60	0,70:1

3 - Álcool Etoxilado com 4 mols de Óxido de Etileno - Unitol L40

3.1 - Avaliação da Influência da Temperatura na Reação

TABELA A5 - Condições de Processo

Experimento	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor: Catalisador	Temperatura / °C	Pressão / kPa
30	0,32	/	145	343,2
31	0,50	0,61:1	120	343,2
32	0,56	0,61:1	145	343,2
33	0,49	0,60:1	160	343,2
34	0,52	0,59:1	180	343,2

4 - Álcool Etoxilado com 6 mols de Óxido de Etileno - Unitol L60

4.1 - Avaliação dos Catalisadores H_3PO_4 e Aliso B utilizando Álcool Laurílico como Matéria- Prima

TABELA A6 - Condições de Processo

Experimento	Tipo de Catalisador	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor:Catalisador
35	KOH	1,35	/
36	ALISO B	0,92	0,60:1
37	ALISO B	0,80	0,51:1

4.2 - Avaliação dos Catalisadores H_3PO_4 e Aliso B utilizando Unitol L35 como Matéria- Prima

TABELA A7 - Condições de Processo

Experimento	Tipo de Catalisador	Concentração do Catalisador / % molar	Relação Molar Promotor:Catalisador
38	KOH	1,35	/
39	ALISO B	0,92	0,60:1
40	ALISO B	0,80	0,51:1

Resumo

No presente trabalho, realizado conjuntamente na Universidade e na Indústria, foi feita a investigação dos catalisadores isopropóxido de alumínio e Aliso B na reação de etoxilação de álcool laurílico, com o objetivo de obter produtos com distribuição estreita de oligômeros.

Os experimentos foram realizados em escala piloto e foram investigadas a influência da temperatura, da concentração de catalisador e da relação molar entre ácido (promotor) e catalisador no processo.

Todos os estudos tiveram caráter comparativo, tomando como base a reação e os produtos gerados a partir do uso de hidróxido de potássio que é o catalisador mais amplamente empregado para esse tipo de preparação industrial.

Primeiramente foi estudada a forma de carregamento do reator, determinando e otimizando seu modo de operação. A partir desses dados, avaliou-se a influência da temperatura na taxa de consumo de óxido de etileno, na distribuição de oligômeros do produto e na formação de glicol como subproduto.

Também foi avaliada a influência da concentração de catalisador e relação molar promotor:catalisador na taxa de consumo de óxido de etileno e formação de glicol.

As avaliações foram feitas para as reações de etoxilação gerando produtos com grau de etoxilação 2, 3, 4 e 6 mols de óxido de etileno.

Através dos resultados foram estabelecidas as melhores condições de processo, considerando as limitações de processo dos reatores industriais para gerar o produto desejado.

Abstract

In the present work, developed in an association between University and Industry, different catalysts were evaluated, such as aluminum isopropoxide and Aliso B, for ethoxylation of laurilic alcohol, aiming to obtain narrowly distributed oligomers.

The experiments were carried out in a pilot plant and the influence of temperature, catalyst concentration and molar relationship between acid (promoter of the reaction) and catalyst were evaluated.

All the evaluations made were comparative, using for comparison the reaction and the products generated when potassium hydroxide is used as catalyst, which is commonly the case in industry.

Initially we studied the charging of the reactional vessel in order to determine and optimize operational procedures. Then, we evaluated the influence of temperature on the ethylene oxide consumption rate, the oligomer distribution and the generation of glycol as a byproduct.

We also evaluated the influence of catalyst concentration and molar relation of promoter : catalyst on the ethylene oxide consumption rate and on the generation of glycol.

The evaluations were made for the ethoxylation reactions generating products with ethoxylation grades of 2, 3, 4 and 6 moles of ethylene oxide.

Through the results, we have optimized processing conditions, considering the process limitations of industrial vessels for the generation of the desired product.