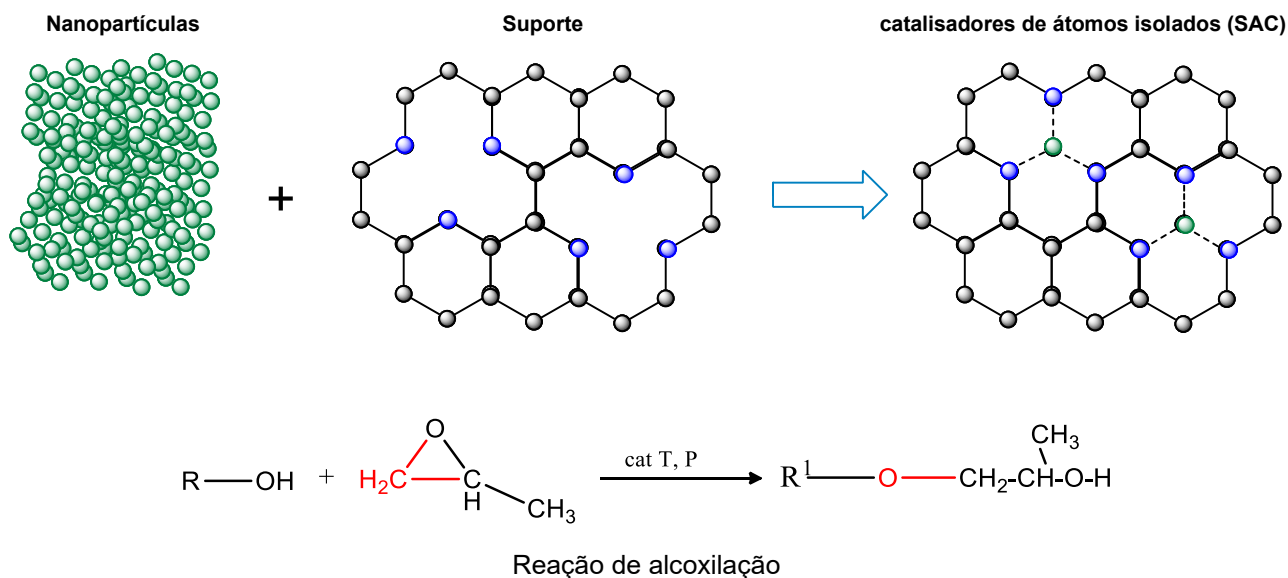


Graphical Abstract



CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ALCOXILAÇÃO DO ÁLCOOL LÁURICO

João N'bundé^a, Gustavo Levendoski^{a,b} Sabino e Koiti Araki^{a*}

^aInstituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP

^bIndorama Ventures, São Paulo, SP

*e-mail: nbundejoao@usp.br, gustavo.sabino@br.indorama.net, koiaraki@usp.br.

CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ALCOXILAÇÃO DO ÁLCOOL LÁURICO

Resumo:

As reações de alcoxilação (ex. etoxilação e propoxilação) são especialmente importantes na produção de surfactantes não-iônicos e intermediários químicos amplamente utilizados em produtos de limpeza, cosméticos e fármacos. Envolve a inserção de adição de óxido de etileno/óxido de propileno em compostos orgânicos como os álcoois, em condições específicas na presença de catalisador, tipicamente hidróxidos alcalinos que precisam ser neutralizados ao final da reação. Assim, neste artigo de revisão revisitaremos os tipos de catalisadores e as perspectivas de uso de catalisadores heterogêneos nanoestruturados, incluindo do tipo de átomos isolados (Single-Atom Catalysts), como alternativas para a preparação de produtos etoxilados e propoxilados. Neste contexto, serão discutidos os tipos de materiais e elementos metálicos que podem ser utilizados para o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturado como alternativa promissora possibilitando ajustes para aumentar a eficiência catalítica bem como viabilizar a recuperação e reutilização.

Palavra-chave: Alcoxilação, surfactante não-iônico, catálise, catalisador de átomos isolados

CATALYSTS FOR ALKOXYLATION REACTIONS OF LAURYL ALCOHOL

Abstract:

Alkoxylation reactions (e.g., ethoxylation and propoxylation) are particularly important in the production of non-ionic surfactants and chemical intermediates widely used in cleaning products, cosmetics, and pharmaceuticals. It involves the insertion of ethylene oxide/propylene oxide units into organic compounds such as alcohols, under specific conditions, in the presence of a catalyst, typically alkaline hydroxides that need to be neutralized upon completion of the reaction. Thus, in this review article we will revisit the types of catalysts and the perspectives for the use of nanostructured materials as heterogeneous catalysts, including single-atom catalysts, as alternatives for the preparation of ethoxylated and propoxylated products. In this context, the types of materials and metallic elements that can be used for the development of nanostructured catalysts will be discussed as a promising alternative, allowing adjustments to increase catalytic efficiency as well as enabling recovery and reuse.

Keywords: Alkoxylation, non-ionic surfactant, catalyst, single-atom catalyst.

CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ALCOXILAÇÃO DO ÁLCOOL LÁURICO

João N'bundé^a, Gustavo Levendoski^{a,b} Sabino e Koiti Araki^{a*}

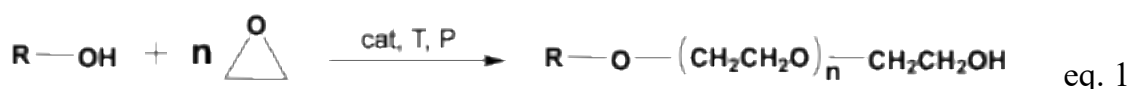
^aInstituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP

^bIndorama Ventures, São Paulo, SP

Surfactantes desempenham papel fundamental na formulação de diversos produtos industriais e de uso domésticos como detergentes, produtos de cuidados pessoais, produtos farmacêuticos, formulações de uso agrícola, agentes desemulsificantes para extração de petróleo, dentre outras aplicações. Esses compostos se caracterizam por uma cadeia hidrocarbônica apolar conectada a uma extremidade polar conferindo a capacidade de se concentrar em interfaces entre dois líquidos, um gás e um líquido ou um líquido e um sólido sendo por isso denominadas substâncias anfífilas ¹. Em outras palavras, tem a capacidade de interagir tanto com substâncias polares como a água pela terminação polar quanto com substâncias de baixa polaridade como óleos e gorduras pela cadeia apolar. Podem ser classificados em surfactantes não iônicos, anfotéricos (ou zwitteriônicos) e iônicos (catiônicos e aniônicos). Surfactantes catiônicos são tipicamente derivados de sais quaternários de amônio como o cloreto de cetilamônio (CTAC), cloreto de dodeciltrimetilamônio, o cloreto de estearilalcônio e o cloreto de behentrimônio. Surfactantes aniônicos são derivados de sulfatos, sulfonatos, fosfonatos, fosfatos e carboxilatos como laurilssulfato de sódio também conhecido como dodecilssulfato de sódio (SDS), lauril éter sulfato de sódio, alquilbenzeno sulfonato de sódio, estearato de sódio e dodediltetraetoxifosfato de sódio, e representam cerca da metade da produção industrial. Cerca de 45% da produção são de surfactantes não-iônicos utilizados principalmente como agentes emulsionantes em cosméticos devido ao alto poder de redução da tensão superficial e interfacial e baixo poder de detergência e formação de

espuma. São exemplos os alcanatoatos de sorbitano, alquil glicosídeos, álcoois graxos etoxilados, ácidos graxos etoxilados e alquilfenóis etoxilados.²

As reações de alcoxilação (ex. etoxilação (eq.1) e propoxilação) se referem a processos de adição de grupos alcoila a moléculas geralmente usando óxido de etileno ou óxido de propileno na presença de um catalisador. São reações largamente empregadas na produção de polímeros e especialmente de surfactantes não-iônicos como os álcoois graxos etoxilados e propoxilados. Estas reações tendem a ser altamente exotérmicas e requerem trocadores de calor eficientes para se evitar o risco de se perder o controle das reações, especialmente devido a possíveis reações de decomposição explosivas dos epóxidos. As reações de alcoxilação são realizadas com moléculas com hidrogênio ativo, ou seja, ácido, como álcoois, polióis e aminas. Álcoois de cadeia relativamente longa e características hidrofóbicas (iniciador) são geralmente usadas para a produção de surfactantes não-iônicos¹ por meio do acoplamento de uma cadeia de óxido de etileno e/ou de óxido de propileno polar em sua extremidade:



Epóxidos são compostos reativos, pois o éter cíclico de três membros denominado oxirano apresenta elevada tensão no anel. Apesar da abertura do anel do oxirano ocorrer sem muitas dificuldades, um catalisador é necessário para a realização de reações de alcoxilação em condições industriais³. De fato, temperaturas relativamente elevadas são necessárias para que essas reações ocorram a uma velocidade adequada, aumentando a tendência de formação de oligômeros e compostos indesejados tóxicos (cancerígeno) como o dioxano em reações de etoxilação. Assim, o catalisador também é importante para aumentar a seletividade e rendimento, e facilitar o processo de purificação. Catalisadores ácidos tendem a ser mais eficientes podendo ser utilizados em temperaturas significativamente menores, mas geram quantidades maiores de subprodutos como polietilenoglicóis corrosivos e de difícil separação,

tornando os catalisadores básicos mais interessantes ^{1,3}. Tipicamente, catalisadores homogêneos são usados em reações de alcoxilação.

Ácidos de Brønsted são capazes de protonar reversivelmente o átomo de oxigênio do oxirano ativando os átomos de carbono para ataque nucleofílico. Subsequentemente, uma das ligações C-O da espécie protonada poderá ser rompida gerando um carbocátion (complexo ativado) muito mais reativo, principalmente na presença de ácidos fortes como o ácido sulfúrico. O mecanismo de substituição nucleofílica será do tipo SN1 caso a velocidade da reação desejada seja limitada apenas pela velocidade de formação do complexo ativado, mas o carbocátion também pode sofrer reações de isomerização formando acetaldeído ou reagir com outros componentes da mistura reacional gerando subprodutos. Porém, quando ácidos fracos são utilizados como catalisador, o intermediário passa a ser o oxirano protonado menos reativo e o mecanismo de substituição nucleofílica passa a ser do tipo SN2, onde o átomo nucleofílico do iniciador (O no caso de álcoois) ataca um dos seus dois átomos de carbono ^{1,2,4}.

Bases de Brønsted como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, são tipicamente usados como catalisadores em reações de alcoxilação na produção industrial de surfactantes não-iônicos, por serem eficientes, seletivos e acessíveis. Por serem bases fortes prontamente dissociáveis. Os íons hidroxila gerados pela dissociação dos hidróxidos alcalinos são suficientemente fortes para desprotonar o álcool gerando água e ânions alcoolato (equilíbrio ácido-base) altamente nucleofílicos, que atacam um dos átomos de carbono induzindo a abertura do oxirano e formação de um novo grupo alcoolato capaz de dar continuidade a reação com outra molécula de óxido de etileno ou de propileno, como numa reação de polimerização ¹.

O desenvolvimento de novos catalisadores visa a redução/controlar de processos secundários paralelos que levam a formação de impurezas indesejáveis e a melhoria na distribuição de homólogos, relevantes para a definição das propriedades de produtos como os surfactantes ³. As reações devem ser realizadas utilizando reatores hermeticamente seladas

por meio da adição gradual de óxido de etileno (EO) ou óxido de propileno (PO) em uma solução de álcool e KOH na temperatura de reação, normalmente de 120 a 200 °C. EO (PE=10,4 °C) e PO (PE=35 °C) tem baixo ponto de ebulição, evaporam e são particionados entre a fase líquida e a gasosa, mas a reação de alcoxilação somente ocorre na fase líquida melhorando a eficiência e seletividade do processo de “polimerização”, e o rendimento do processo. Além disso, após a água formada na reação de KOH (catalisador) e ROH é removida a vácuo para aumentar a concentração do alcóxido RO⁻ correspondente e diminuir a formação de subprodutos indesejados oriundos da reação do epóxido com água. A pressão do sistema é mantida constante entre 2 e 5 atmosferas através da adição do álcool ¹ até o consumo de todo EO, e/ou PO, quando a reação é interrompida pela adição de um ácido.

Catalisadores homogêneos tendem a ter alta atividade e eficientes pois todos os seus sítios ativos estão disponíveis, mas tendem a ser instáveis e sua recuperação e reutilização inviável. Catalisadores enzimáticos são atóxicos, eficientes de alta especificidade e estereosseletivos, mas são instáveis, difíceis de recuperar (dispendiosos), caros e possuem contaminantes biológicos. Catalisadores heterogêneos tendem a ser muito robustos e sua seletividade pode ser controlada por parâmetros como a acessibilidade aos sítios ativos, que tendem a estar menos disponíveis diminuindo sua eficiência ^{5,6}. Todavia, essas características negativas podem ser melhoradas pela diminuição do tamanho das partículas e aumento da área superficial, de modo que métodos como de impregnação, sol-gel e spray pyrolysis vem sendo utilizados na preparação de catalisadores.

Dentre os tipos de materiais que podem ser explorados no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos encontram-se aqueles com sítios básicos e/ou ácidos de Lewis, ou seja compostos tendo respectivamente átomos com orbitais preenchidos com pares de elétrons-livres e átomos com orbitais vazios receptores de pares de elétrons. Estes sítios podem ser gerados por defeitos na estrutura cristalina dos sólidos que deixam sítios metálicos (ácidos de Lewis) e sítios de óxido (bases de Lewis) disponíveis para interação. De fato, a quebra de uma ligação metal-oxigênio (M-O-M) por processos de fragmentação leva a

formação daqueles sítios catalíticos. Por exemplo, óxidos mistos de Al-Mg-V e zeólitas (alumino-silicatos cristalinos), e argilas com estrutura lamelar como as hidrotalcitas de composição $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ ou $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3] \cdot H_2O$, vem sendo estudados devido a acidez dos sítios de Al^{3+} isolados ^{6,7}.

Outro material interessante é o dióxido de titânio que pode ser encontrado comercialmente na forma de nano-titânia, ou seja, de um sólido constituído por cristalitos de tamanho nanométrico. De fato, foi demonstrado que a nano-TiO₂ catalisa a hidratação quimiosseletiva de óxido de etileno ou óxido de propileno promovendo a reação de EO/PO com álcoois primários e secundários, mas não com fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois terciários. As vacâncias/defeitos na nano-TiO₂ desempenham papel fundamental na abertura do oxirano, comportando-se como sítios bifuncionais para a ativação do epóxido e do nucleófilo ⁸. Além disso, podem ser encontrados na literatura estudos sobre catalisadores à base de sílica ⁹ e zeólitas ¹⁰, catalisadores suportados em óxido de nióbio ¹¹ e estruturas orgânicas porosas ¹².

A procura por novos catalisadores para a reação de alcoxilação levaram ao estudo de materiais à base de “double metal cyanides” (DMCs) suportados em SiO₂ e TiO₂, preparados pela coprecipitação dos sais precursores. Por exemplo, foram reportados estudos sobre a preparação de catalisadores DMC Zn-Co suportados por simples moagem e moagem de bolas na presença de um suporte, com o objetivo de aumentar a acessibilidade dos sítios ativos e aumentar sua eficiência catalítica. Os DMCs são polímeros de coordenação nos quais íons de metais de transição estão coordenados por ligantes-ponte cianeto (C≡N), de fórmula geral dos DMCs é $M^1_u[M^2(CN)_n]_v$, onde as combinações u-v mais comum são 3-2, 1-1 e 4-3. Para combinações 3-2, M¹ é frequentemente um íon divalente de metais de transição como Zn(II), Fe(II), Co(II), ou Ni(II); e um ânion policiano-metalato $M^2(CN)_n$ de um metal trivalente como o Co(III), Fe(III) ou Cr(III). Podem ser facilmente preparados pela reação da solução de um sal do metal divalente (M^1X_v) com a solução do ciano complexo do íon metálico trivalente. Neste momento, é interessante lembrar que as propriedades catalíticas desses

análogos do azul da Prússia para abertura do oxirano em reações de “polimerização” de epóxidos foram reportados por volta de 1960 pela *General Tire Inc* ⁷.

Um dos focos na área de catálise, está na preparação de materiais com maior acessibilidade aos sítios ativos, promovendo a otimização da atividade do catalisador. Diferentes condições e parâmetros de preparação como concentração, solvente, reagentes auxiliares, temperatura e taxa de mistura/agitação, levam a obtenção de materiais com performances catalíticas diferentes. Além disso, estudos de correlação entre a estrutura dos materiais e sua atividade indicam que as frações “não-cristalinas” podem ser excepcionalmente cataliticamente mais ativas que a fração cristalina, pois apresentam maior densidade de sítios ativos acessíveis ¹³. Assim, a atual tendência para o desenvolvimento de catalisadores visa a disponibilização da maior densidade possível de sítios com máxima atividade, representado por materiais denominados catalisadores de átomos isolados (*Single-Atom Catalysts*). Neste caso, visa-se combinar a boa estabilidade térmica, facilidade de separação e reutilização dos catalisadores heterogêneos, com a alta seletividade, atividade, densidade de sítios ativos e eficiência dos catalisadores homogêneos ^{5,6} como mostrado na tabela 1. Todavia, as estratégias de preparação e estabilização, bem como de controle das propriedades dos sítios sobre os diferentes tipos de substratos, e caracterização de catalisadores de átomos isolados ainda são um desafio e estão em desenvolvimento.

Tabela 1: Comparativo das vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos, enzimática, heterogêneos e de átomos isolado (*Single-Atom Catalysts*).

N-º	Catalisador	Estabilidade	Eficiência	Seletividade	Reutilização
1	Enzimática	Baixa	Alta	Alta	Difícil
2	Homogênea	Baixa	Alta	Alta	Difícil
3	Heterogênea	Alta	Baixa	Menor	Fácil
4	Átomo isolado	Alta	Alta	Alta	Fácil

Em suma, apesar da prevalência incontestável dos hidróxidos alcalinos como catalisadores de reações de alcoilação, catalisadores heterogêneos também vêm sendo estudados visando o aumento da atividade e seletividade da reação, além da melhora na distribuição de homólogos e minimização da formação de oligômeros e outros produtos indesejáveis devido a processos paralelos secundários. Uma das estratégias mais comumente utilizadas é a imobilização de uma fase cataliticamente ativa em um suporte, pois tende a realçar a área superficial, a concentração de defeitos e o desempenho de longo prazo do catalisador, enquanto reduz a quantidade necessária de material ativo, sendo o estado da arte os catalisadores de átomos isolados. Por outro lado, o suporte pode induzir efeitos benéficos aumentando a atividade catalítica e/ou a seletividade do material ativo reduzindo o consumo de energia e a quantidade de resíduos, propriedades fundamentais na busca por processos mais verdes e sustentáveis.

REFERÊNCIAS

1. Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M. *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, *26*, 1235. DOI: [10.1016/j.cjche.2018.05.016](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.05.016)
2. Daltin, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*; 1 ed.; Edgar Blücher: São Paulo, Brasil, 2011.
3. Chruściel, A.; Hreczuch, W.; Janik, J.; Czaja, K.; Dziubek, K.; Flisak, Z.; Swinarew, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 6636. DOI: [10.1021/ie5001234](https://doi.org/10.1021/ie5001234)
4. Kozłowski, J. T.; Davis, R. J. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1588. DOI: [10.1021/cs400345a](https://doi.org/10.1021/cs400345a)
5. Ferreira, L.; Ribeiro, R.; Madriaga, V.; Vasconcelos, S.; Shimabukuro, E.; Rossa, V.; Vieira, S.; Passos, F.; Lima, T. *Quim. Nova* **2021**, *45*, 194. DOI: [10.21577/0100-4042.20170706](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170706)
6. Marquez, C.; Rivera-Torrente, M.; Paalanen, P. P.; Weckhuysen, B. M.; Cirujano, F. G.; De Vos, D.; De Baerdemaeker, T. *J. Catal.* **2017**, *354*, 92. DOI: [10.1016/j.jcat.2017.08.005](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.005)
7. Stahl, S.-F.; Wietzer, M.; Luinstra, G. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 11536. DOI: [10.1021/acs.iecr.3c01234](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01234)
8. Oliver–Meseguer, J.; Ballesteros–Soberanas, J.; Tejada–Serrano, M.; Martínez–Castelló, A.; Leyva–Pérez, A. *Mol. Catal.* **2021**, *515*, 111927. DOI: [10.1016/j.mcat.2021.111927](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111927)
9. Zhong, M.; Zhao, Y.; Yang, Q.; Li, C. *J. Catal.* **2016**, *338*, 184. DOI: [10.1016/j.jcat.2016.02.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.012)
10. Dai, W.; Wang, C.; Tang, B.; Wu, G.; Guan, N.; Xie, Z.; Hunger, M.; Li, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2955. DOI: [10.1021/acscatal.6b00555](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00555)

11. Li, Y.; Yue, B.; Yan, S.; Yang, W.; Xie, Z.; Chen, Q.; He, H. *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 163. DOI: [10.1023/B:CATL.0000037321.12345](https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000037321.12345)
12. Zhong, M.; Li, H.; Chen, J.; Tao, L.; Li, C.; Yang, Q. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11504. DOI: [10.1002/chem.201701234](https://doi.org/10.1002/chem.201701234)
13. Stahl, S.-F.; Luinstra, G. A. *React. Chem. Eng.* **2024**, *9*, 91. DOI: [10.1039/D3RE00456A](https://doi.org/10.1039/D3RE00456A)