

## BUTANOL POLIETOXILAT.II.

Teodor DEHELEAN, Zoltan SZABADAI\*

Institutul de Chimie din Timișoara al Academiei Române

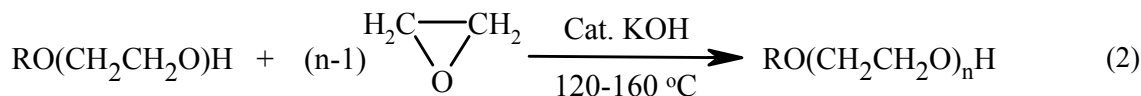
\*Universitatea de Medicină și Farmacie „Victor Babeș”, Timișoara (România)

In the present paper the results of original contribution, concerning the synthesis of ethoxylated butanol and characterization of the resulting product, are presented. Butanol and ethylene oxide were used in 1:5 molar ratio. Potassium hydroxide is used as catalyst, the starting material being butanol originated from different sources. The behavior of reaction product in aqueous solution has been investigated.

## Introducere

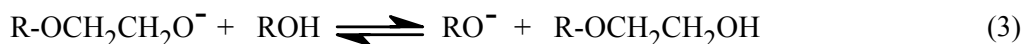
În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor referitoare la sinteza, caracterizarea și proprietățile aplicative ale butanolului polietoxilat. Cercetările recente legate de sinteza și proprietățile substanțelor tensioactive neionice s-au diversificat în ultimul timp din cauza biodegradabilității asigurate de structura lanțului hidrofob [1-8]. Un lanț hidrofob liniar asigură un grad de biodegradabilitate mai mare de 90%. Dacă lanțul hidrofob este mai scurt de zece atomi de carbon și conținutul de oxid de etilenă mai mic de 10 moli, gradul de biodegradabilitate crește. Pondere cea mai mare (peste 80%) din producția de alcooli grași polietoxilați este realizată pe bază de alcooli liniari [1-3].

Reacția de polietoxilare constă din adăugarea oxidului de etilenă la compuși cu hidrogen activ și are loc în cataliză bazică, acidă sau în prezență de catalizatori selectivi. Mecanismul reacției totale este o substituție nucleofilă SN1 și constă dintr-o succesiune de reacții intermediare (1), (2), (3) de inițiere și de creștere a lanțului polioxiolenic, în urma cărora rezultă un amestec de polimeri cu diferite greutatea moleculare, descrise de curbe de distribuție a gradului de polietoxilare, mai înguste sau mai largi, în funcție de natura catalizatorului. În literatură sunt menționați catalizatori alcalini clasici: NaOH, KOH, alcoxizi de sodiu și potasiu, oxizi de calciu, magneziu, aluminiu sau amestec de oxizi metalici modificați prin tratament cu acizi carboxilici sau cu acid fosforic. Literatura arată că fosfatul de lantan, LaPO<sub>4</sub> și alți oxizi activați cu acid fosforic sunt catalizatori activi în reacția de polietoxilare [3].



În cazul alcoolilor polietoxilați există o diferență mare între proprietățile produselor obținute în cataliză alcalină, cu distribuție largă, și cele obținute cu catalizatori selectivi, având distribuție îngustă.

Astfel, în cataliză alcalină reacția de echilibru:



este deplasată spre stânga, specia R-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> reacționează cu oxidul de etilenă, obținându-se un număr mare de etoximeri, dar rămâne și o cantitate de alcool nereacționată care afectează calitatea produselor obținute pe baza acestei substanțe tensioactive [4-6].

Butanolul este o materie primă importantă în industria substanțelor tensioactive și a fost folosit inițial ca solvent în concentrate emulsionabile fitofarmaceutice. Se poate obține prin oxosinteză folosind ca materie primă propilena, sau prin fermentație din cereale. Sunt cunoscuți ca tensioactivi și cercetați derivați polietoxilați ai alcoolilor cu cel puțin 12 atomi de carbon în moleculă cu 5-50 moli oxid de etilenă [4,5].

Scopul acestei lucrări este de a determina proprietățile fizico-chimice și aplicative ale butanolului polietoxilat cu 5 moli oxid de etilenă, obținut în cataliză alcalină, folosind KOH drept catalizator.

### Material și metode

S-a folosit în sinteze:

1. Alcool butilic normal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , lichid limpede incolor, reactiv p.a., M.74,12 g/mol, interval de distilare (95%) 116-118°C, reziduu la evaporare, %max. 0,005, aciditate ca acid butilic max. 0,01%, densitate relativă 0,809-0,811, respectiv.

2. n-butanol, lichid limpede, incolor, M 74,12 g/mol, densitate 0,8098 g/cm<sup>3</sup> (20°C), solubilitate în apă 9,1 mL/100 mL H<sub>2</sub>O la 25°C, T<sub>i</sub> = -89,5°C, T<sub>f</sub> = 117,73°C (390,9K), vâscozitatea 3 cP (la 25°C), obținut prin fermentație, utilizabil ca solvent și ca biocombustibil.

3. Oxid de etilenă, gaz lichefiat, având T<sub>i</sub> = -111,3°C, T<sub>f</sub> = 10,7°C, densitate 0,8909 g/cm<sup>3</sup> și KOH reactiv p.a. drept catalizator.

Pentru obținerea produsului, în reactorul de polietoxilare, uscat, purjat cu azot, sub agitare, se introduce cantitatea de butanol corespunzătoare și 0,2% catalizator. Se purjează din nou cu azot pentru îndepărtarea urmelor de oxigen și se încălzește materia primă la cca 110°C la o presiune a pernei de azot de 1,5-2 bar. Se începe adaosul de oxid de etilenă (OE) în porțiuni mici, urmărindu-se ca presiunea să nu crească peste 3 bar. La un moment presiunea începe să scadă sub 1,5 bar, când se continuă adaosul de OE în porțiuni mici astfel ca presiunea să nu depășească 3 bar, menținând temperatura de 110-160°C. Reacția este exotermă. Se continuă astfel până se consumă toată cantitatea de OE corespunzătoare raportului butanol/oxid de etilenă pentru butanol polietoxilat cu 5 moli oxid de etilenă, BO5. După adăugarea întregii cantități de OE produsul reacției se răcește, se spală cu azot, apoi se depozitează în ambalaje închise.

Produsul obținut, butanolul polietoxilat (BO5), corespunde la cca 5 moli oxid de etilenă, respectiv cca 80%OE. Produsele obținute au fost simbolizate astfel: BO5 Pr1 obținut din butanol de sinteză, respectiv BO5Pr2 obținut din butanol de fermentație. Produsul BO5Pr2 s-a separat, la temperatura ambiantă, în două faze: una solidă inferioară simbolizată BO5Pr2aFS și una lichidă superioară simbolizată BO5Pr2bFL. La încălzire peste 40°C ambele produse sunt omogene și limpezi. Cele două faze au fost analizate separat. Prezentăm în această lucrare rezultatele experimentale pentru BO5Pr1, respectiv BO5Pr2aFS și BO5Pr2bFL.

Am determinat solubilitatea produsului obținut în solvenți polari și nepolari la 20°C și comportarea soluției 1% în apă bidistilată, la încălzire.

Prin cromatografie HPLC și spectrometrie IR s-a urmărit caracterizarea produsului finit în funcție de condițiile de lucru și proveniența butanolului.

Cromatogramele au fost realizate cu un ansamblu modular HPLC, produs al firmei JASCO, echipat cu un șir de detectoare funcționale în domeniul ultraviolet și vizibil. Pentru separările componentelor s-a utilizat o coloană cu faza staționară nepolară (Nucleosil C18), la temperatura ambiantă. Faza mobilă a fost metanol de puritate cromatografică. La detectarea componentelor s-a folosit regimul special al sistemului cromatografic urmărind eluatul, în fiecare moment al procesului de eluție, la lungimea de undă la care absorbția optică este maximă.

Spectrele de absorbție în domeniul infraroșu mijlociu au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru FTIR, produs al firmei JASCO (seria 680), capabil să acopere domeniul spectral 4000 ... 400 cm<sup>-1</sup>. Probele lichide au fost investigate în formă de film lichid (geamuri de CaF<sub>2</sub>), iar cele solide în comprimat de bromură de potasiu. Bromura de potasiu utilizată a fost de puritate spectroscopică (UVASOL).

Spectrele de absorbție în infraroșu (spectrele IR) oferă date calitative importante în ce privește, mai ales, starea sau modificările grupelor funcționale. Intensitatea benzilor s-a apreciat calitativ și s-a notat astfel: foarte intense (fi), intense (i), medii (m), slabe (s), bandă largă (l).

În afară de picurile caracteristice produsului reacției de bază apar picuri suplimentare, ce pot fi atribuite unor impurități, care pot influența proprietățile aplicative ale produselor realizate cu această substanță activă. Aspectul era de așteptat având în vedere sursele diferite de proveniență ale butanolului obținut prin sinteză sau prin fermentație. Producătorii de butanol polietoxilat trebuie să se aștepte la caracteristici diferite ale produselor realizate, deși normele tehnice ale materiei prime nu pun în evidență diferențe de calitate semnificative.

Butanolul polietoxilat BO5 obținut din reactiv p.a. este solubil în apă bidistilată, având soluția 1% limpede. Este solubil în metanol, benzen, toluen și ciclohexanol. Solubilitatea în apă bidistilată descrește cu creșterea temperaturii, astfel că produsul are un punct de tulburare caracteristic și altor alcooli polietoxilați.

Tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase s-au determinat prin metoda inelului de platină agreată de ISO (International Standard Organization), cu aparatul KRÜSS. Pentru determinarea concentrației critice

micelare (CCM) s-au preparat soluții apoase de concentrație 1% în apă bidistilată, care s-au diluat progresiv măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială. Toate determinările s-au făcut la temperatura de 20°C, după o agitare de 10 minute, imediat după prepararea soluțiilor.

Din datele obținute, folosind un program de calcul performant, programul TESCRI, s-a reprezentat grafic variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în substanță activă (care arată ca în Fig.2) și s-au determinat concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare [7].

Puterea de udare s-a determinat conform STAS 6097-68.

### Rezultate și discuții

Produsele obținute, analizate prin tehnica HPLC, și timpii de retenție sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabelul 1**

**Datele cromatografice ale produselor de reacție la sinteza BO5**

Produs de reacție	Timp de retenție (minute) al componentelor separate
BO5Pr1 din reactiv p.a.	2,37 (i)
BO5Pr2aFS	2,53 (s); 2,97 (i); 3,72 (fs)
BO5Pr2bFL	1,79 (s); 2,36 (i); 2,93 (fs); 3,74 (s)

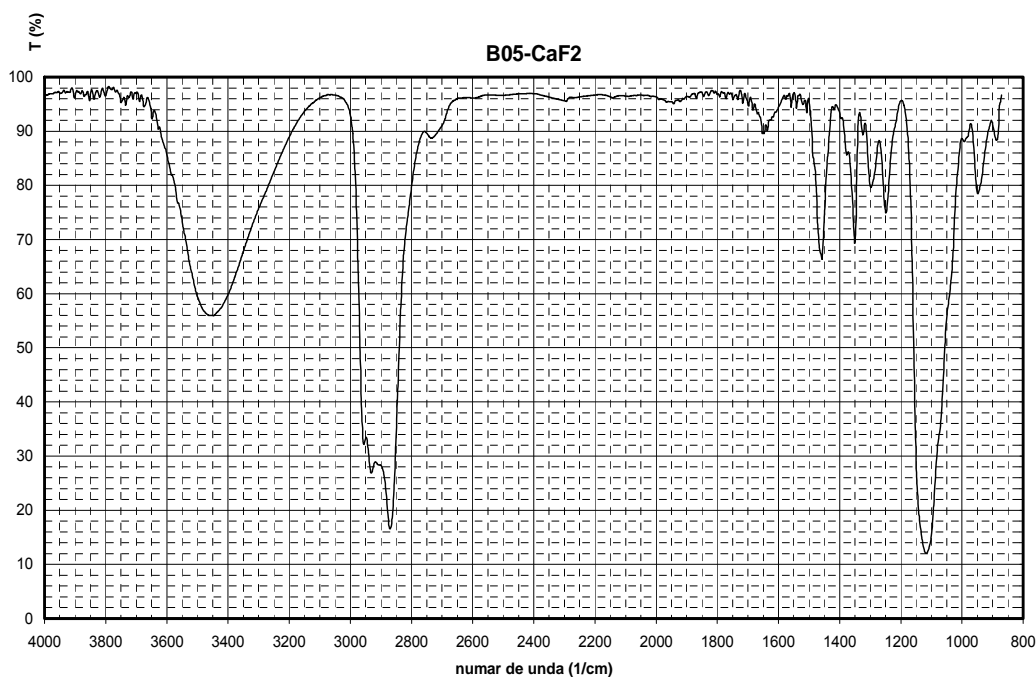
i – semnal intens

s – semnal slab

fs – semnal foarte slab

Datele HPLC evidențiază faptul că produsul de reacție rezultat din butanol de puritate p.a. este unitar din punct de vedere cromatografic, în timp ce produsul rezultat din butanol de fermentație este un amestec.

Spectrul FTIR al produsului de reacție (BO5Pr1), obținut din butanol p.a., este reprodus în Figura 1.



**Fig.1.** Spectrul FTIR al produsului BO5Pr1.

Câteva benzi se pot asocia cu caracteristicile structurale preconizate ale produsului de reacție. Astfel, banda largă cuprinsă între 3200 și 3600  $\text{cm}^{-1}$  se poate atribui grupei hidroxil implicată intens în legături de hidrogen intermoleculare. Grupajul de benzi dintre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  este caracteristic grupelor metilenice. Banda deosebit de intensă cuprinsă între 1000 și 1200  $\text{cm}^{-1}$ , absentă în spectrul IR al butanolului, indică prezența grupei etoxi în structura moleculei produsului finit.

Spectrele FTIR ale produselor BO5Pr2aFS și BOPr2bFL sunt practic identice cu cel al produsului BO5Pr1, fapt care susține ipoteza ca diferențele cromatografice ale produselor menționate constau în organizarea supramoleculară diferită a etoximerilor în faza lichidă și mai puțin în diferența de structură la nivelul moleculelor individuale.

Rezultatele determinărilor și principalele proprietăți superficiale active și aplicative sunt prezentate în Tabelele 2-4.

În Tabelul 2 sunt prezentate variațiile tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase ale produselor cercetate, în funcție de concentrație la 20°C, în Tabelul 3 sunt prezentate caracteristicile soluțiilor apoase, iar în Tabelul 4 principalele proprietăți superficiale. În toate determinările experimentale s-a folosit apă bidistilată.

În Figura 2 este prezentată variația tensiunii superficiale în funcție de concentrație pentru produsele cercetate.

Tabelul 2

#### Variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în apă bidistilată la 20°C

Produsul	Tensiunea superficială, în mN/m, în funcție de concentrația în substanță activă, în %							
	1,000	0,500	0,250	0,125	0,062	0,032	0,016	0,008
BO5 Pr1	31,00	32,20	33,20	39,50	44,50	50,50	53,50	54,50
BO5Pr2a FS	42,50	42,50	45,30	50,50	53,00	56,40	61,00	65,50
BO5Pr2bFL	43,50	45,50	47,00	53,20	61,50	65,50	67,25	69,00

Tabelul 3

#### Caracteristicile soluțiilor apoase ale produselor la 20°C

Produsul	Concentrația (%)	Solubilitatea, în apa bidistilată	Observații (Aspectul soluției la concentrația totală)
BO5 Pr1	1	solubil	limpede la 20°C
BO5Pr2a FL	1	parțial solubil	opalescent la 20°C
BO5Pr2bFS	1	parțial solubil	turbure la 20°C

Tabelul 4

#### Principalele proprietăți superficiale active ale produselor cercetate, în apă bidistilată la 20°C

Produsul	Concentrația critică micelară CCM, %	Tensiunea superficială la CCM, mN/m	Timpul de udare al soluției 0,5%, în secunde	Aspectul soluției 1%, în apă (solubilitatea)
BO5 Pr1	0,0183	34,335	73	limpede
BO5 Pr 2bFL	0,0332	42,50	315	opalescent
BO5Pr2aFS	0,0537	47,285	900	turbure

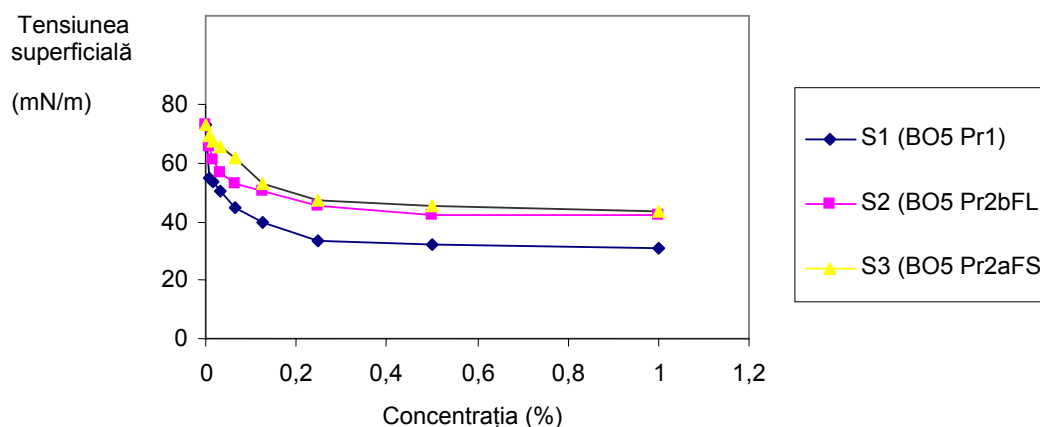


Fig.2. Variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în apă bidistilată a butanolului polietoxilat. S1 = BO5 Pr1; S2 = BO5Pr2bFL; S3 = BO5Pr2aFS.

### Concluzii

Identitatea alurii și poziția benzilor de absorbție FTIR ale produselor realizate din butanol obținut prin fermentație, BO5Pr2aFS și BO5Pr2bFL, cu cele ale produsului BO5Pr1, reactiv p.a., sugerează ipoteza că diferențele constatate în cromatograme se pot pune pe seama organizării supramoleculare diferite a etoximerilor în faza lichidă și mai puțin pe seama diferenței de structură manifestată la nivelul moleculelor individuale.

Datele HPLC evidențiază faptul că produsul de reacție rezultat din butanol de puritate p.a. este unitar din punct de vedere cromatografic, în timp ce produsul rezultat din butanol de fermentație este un amestec.

În afară de picurile caracteristice produsului reacției de bază, apar picuri suplimentare ce pot fi atribuite unor specii moleculare diferite, care pot influența proprietățile aplicative ale produselor realizate. Aspectul era de așteptat, avându-se în vedere sursele diferite de proveniență ale butanolului obținut prin sinteză sau prin fermentație. Producătorii industriali de butanol polietoxilat trebuie să se aștepte la caracteristici diferite ale produselor realizate prin polietoxilare, deși normele tehnice ale materiei prime nu pun în evidență diferențe de calitate semnificative.

Produsul obținut din reactiv se dizolvă ușor în apă. Duritatea apei nu influențează proprietățile aplicative ale produsului. Acesta reduce tensiunea superficială a soluțiilor apoase asigurând un efect superior prin dispersie uniformă. Nu este toxic și este biodegradabil, fără pericol de poluare a apelor. Nu are tendință pronunțată de spumare și nu creează dificultăți în utilizarea ca substanță tensioactivă.

### Referințe:

1. Brevet Marea Britanie 271169 (1926)
2. Bilke-Krause C.K. // GMBH, Wissenschaft Laborgerate, 22453-Application Lab., 1, 2003.
3. Stoica R., Piscureanu A., Szekely G. Chimia, tehnologia și ecologia substanțelor tensioactive. - București: Editura Academiei Române, 2005, p.400-453, 678.
4. Van Os N.M. Nonionic Surfactants. Organic Chemistry. New York: Marcel Dekker Inc., 1998, p.4-37.
5. Schick M.J. Nonionic Surfactants. - New York: Marcel Dekker, 1967, p.8-44.
6. Documents and Settings\teodor\My Documents\Butanol - Wikipedia, the free encyclopedia.htm
7. Dehelean T., Vâlceanu N., Miloș T., Roșu M., Cărăban A. // Rev. Chim. (București). - 2002. - Vol.53. - No9. - P.627-630.
8. Dehelean T., Bolcu C. // Studia Universitatis (USM Chișinău). Seria „Științe chimico-biologice”. - 2007. - Nr.1. - P.222-228.

*Prezentat la 04.12.2007*