

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

AMANDA DE ALMEIDA MIKI

**Verificação do efeito do aumento da temperatura na etapa de sulfonação da resina
fenol – ureia – formol**

**Lorena
2019**

AMANDA DE ALMEIDA MIKI

**Verificação do efeito do aumento da temperatura na etapa de sulfonação da resina
fenol – ureia – formol**

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, como parte do requisito parcial para conclusão do curso de Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Jayne Carlos de Souza Barbosa

Lorena

2019

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

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

Miki, Amanda

Verificação do efeito do aumento da temperatura na etapa de sulfonação da resina fenol - ureia - formol / Amanda Miki; orientadora Jayne Barbosa. - Lorena, 2019.

32 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Resina fenol - ureia - formol. 2. Polímero de condensação. 3. Sulfonação . 4. Temperatura. 5. Ácido hidroxibenzenosulfônico. I. Título. II. Barbosa, Jayne, orient.

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, por me guiar e fortalecer para que eu atingisse meu propósito e colocar pessoas e oportunidades nos últimos anos durante a caminhada ao longo da universidade.

Agradeço aos meus pais, Lilian e Marcelo, por sempre acreditarem em mim e na minha competência e por sempre estarem dispostos a clarear o caminho para os meus objetivos.

Agradeço ao meu irmão, Paulo, que mesmo com poucas palavras sempre está a minha disposição quando preciso de ajuda.

Agradeço à Silvinha, por me ajudar a me conhecer e entender os meus propósitos com clareza.

Agradeço à minha orientadora, Jayne, por me guiar no processo de elaboração deste trabalho, por me compreender intelectual e emocionalmente.

Agradeço às minhas amigas, a família que Lorena me proporcionou, Leticia, Fernanda, Beatriz, Natália e Larissa por todo o apoio e encorajamento de todos os dias.

“O que se leva da vida, é a vida que se leva.”
(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

MIKI, A. A. Verificação do efeito do aumento da temperatura na etapa de sulfonação da resina fenol – ureia – formol. 2019. 32 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Polímeros são materiais que estão cada vez mais inseridos no cotidiano das pessoas devido a diversidade de suas propriedades. Dentre esses, as resinas fenol – ureia – formol são polímeros de condensação aplicados como adesivos, dispersantes e agentes de curtimento. As características das resinas resultam das condições e parâmetros dos processos, por isso é necessário um controle dos mesmos para obter o produto desejável. Nesse contexto, constatou-se que a mudança da temperatura na sulfonação das resinas ácido hidroxibenzenosulfônico – ureia – formol gera um produto indesejável ao processo, por descaracterizar o produto principal. Considerando a importância das resinas no mercado global e o crescente incentivo de estudos em polímeros, o presente trabalho buscou compreender o efeito da temperatura na etapa de sulfonação na produção das resinas fenólicas. A partir de uma revisão bibliográfica verificou-se que com o aumento da temperatura na sulfonação há um desequilíbrio de reação e o fenol livre e seu derivado podem reagir com ureia e formaldeído. Porém, devido as condições dessas reações em meio aquoso observou-se que em temperaturas maiores que 105°C há reequilíbrio da sulfonação formando fenol livre, o qual irá reagir com formol formando uma resina fenol – formaldeído indesejável, sólida e insolúvel em água.

Palavras-chave: Resina fenol – ureia – formol. Polímero de Condensação. Sulfonação. Temperatura. Ácido hidroxibenzenosulfônico.

ABSTRACT

MIKI, A. A. Verification of higher temperature effect in the sulfonation step of the resin phenol – urea – formaldehyde. 2019. 32 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019

Polymers are each day even more inserted in people's lives due to its diversity of properties. One known polymer is the resin phenol – urea – formaldehyde that are condensed polymers applied as adhesives, dispersants and tanning agents. The features of this resin are a result of the conditions and parameters of its production, so the control of these parameters are essential to obtain the product needed. In this context, it was noticed that a change in the temperature of the sulphonation of the polymer hydroxybenzene sulfonic acid – urea – formaldehyde produce an undesirable resin. Considering the importance of this polymers in the global market and the increasing incentive to understand and study polymers, this paper has the aim to comprehend the effect of temperature on the sulphonation step in the production of this phenolic resin. Through a bibliography revision and a real example it was verified that the increase in the temperature of the sulphonation disbalance the reaction, so free phenol and its derivate can react to urea and formaldehyde. However, due to the conditions of this reaction aqueous environment, it was observed that for temperatures higher than 105°C the sulphonation is rebalanced containing more free phenol and so the reaction between phenol and formaldehyde happens producing a phenol – formaldehyde resin which is the undesirable, solid and insoluble byproduct.

Key words: Phenol – urea – formaldehyde resin. Condensed polymer. Sulphonation. Temperature. Hydroxyphenylsulfonic acid.

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Características físico-químicas do Fenol 16

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Histórico e expectativa do mercado global de Formol.....	12
Figura 2 – Fórmula estrutural do Fenol.....	15
Figura 3 – Fórmula estrutural da Ureia.....	16
Figura 4 – Decomposição do Carbamato de Amônio.....	17
Figura 5 – Fórmula estrutural do Formol.....	17
Figura 6 – Reação de hidratação do formol produzindo metilenoglicol.....	18
Figura 7 – Reação de condensação do Formol com água, ureia e fenol.....	18
Figura 8 – Reação de ácido sulfúrico e água.....	19
Figura 9 – Reação de sulfonação do Fenol.....	20
Figura 10 – Reação Fenol- Formaldeído.....	20
Figura 11 – Reação de ureia e formol em meio ácido.....	21
Figura 12 – Primeiras etapas de produção da resina ácido fenol – sulfônico – ureia – formaldeído.....	23
Figura 13 – Subproduto do processo de polimerização do ácido fenol – sulfônico - ureia – formol.....	24
Figura 14 – Porcentagem dos componentes na sulfonação a temperaturas (a) 100 °C, (b) 105 °C e (c) 110 °C.....	25
Figura 15 – Restos do subproduto nas paredes do recipiente.....	26
Figura 16 – Reação Fenol e Formaldeído em meio ácido.....	27
Figura 17 – Polimerização metilolureias.....	28

LISTA DE SIGLAS

CAGR	Taxa Composta Anual de Crescimento
HBSA	Ácido hidroxibenzenosulfônico
m – HBSA	Ácido <i>meta</i> - hidroxibenzenosulfônico
o – HBSA	Ácido <i>orto</i> - hidroxibenzenosulfônico
p – HBSA	Ácido <i>para</i> - hidroxibenzenosulfônico
PF	Resina fenol – formol
PUF	Resina fenol – ureia – formol
UF	Resina ureia – formol

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Contextualização e justificativa.....	11
1.2 Objetivos	12
1.2.1 Objetivo geral	12
1.2.2 Objetivo específico	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Polímeros de condensação.....	14
2.2 Resina Fenol – Ureia – Formaldeído.....	14
2.2.1 Fenol	15
2.2.2 Ureia.....	16
2.2.3 Formol.....	17
2.2.4 Ácido sulfúrico concentrado.....	19
2.2.5 Reação 1	19
2.2.6 Etapa 2	20
2.2.7 Etapa 3	21
3 METODOLOGIA.....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
5 CONCLUSÃO	29
REFERÊNCIAS.....	30

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e justificativa

Polímero é uma classe de materiais que surgiu recentemente e é muito explorada devido ao baixo custo e peso, processo simples e a diversidade de propriedades que pode obter, porém a macromolécula é pouco entendida. Em 1839, a Goodyear descobriu a modificação de polímeros de borracha natural por meio de vulcanização, apenas 70 anos depois, Baekeland (1909) produziu o primeiro polímero sintético, a resina fenol – formaldeído (PF). Desde então, vários estudos buscam aperfeiçoar essa resina, empregando aditivos. As condições das reações, as quais o processo é imposto, são essenciais para obter a aplicação desejada. As resinas PF, podem ser de dois tipos, novalac e resol, que podem ser aplicadas como adesivas, nas indústrias madeireira e cimenteira. A resina novalac é produzida em meio ácido, necessita de um agente de cura e, na maioria dos casos, é sólida, por sua vez, as resol são produzidas em meio básico, se auto curam e estão disponíveis em soluções. As diferenças das reações apresentadas levam essas resinas para destinos diferentes, uma vez que as macromoléculas não são as mesmas. Essa definição de propriedades de cada resina está diretamente ligada ao controle da densidade das ligações entre monômeros (RATNA, 2009).

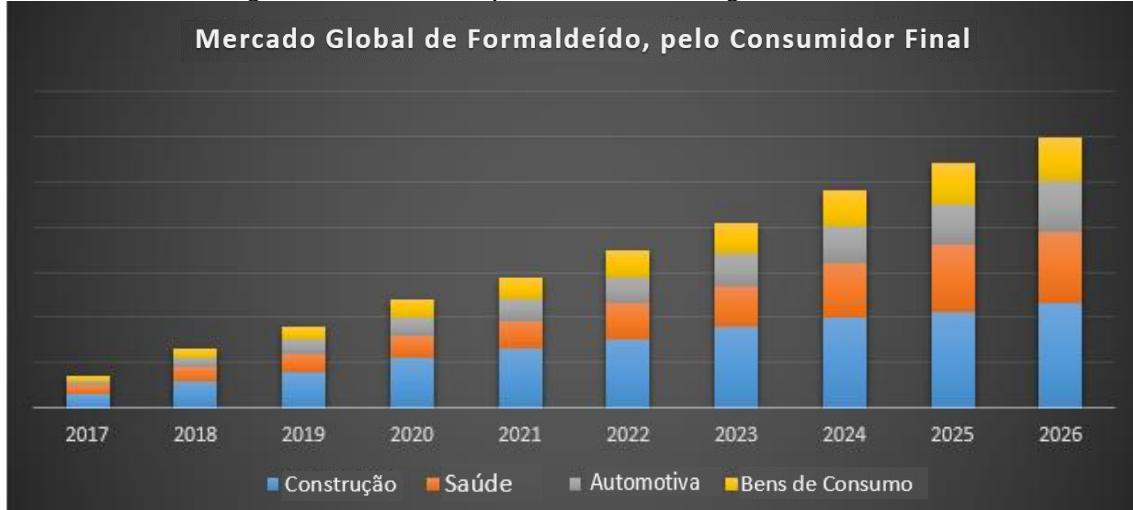
As resinas de ácido hidroxibenzenosulfônico – ureia – formaldeído são provenientes das resinas fenol – formol com um derivado do fenol e aditivo de ureia na composição, tornando-a solúvel em água e com um custo menor. Essas são destinadas para a indústria de peles e couros, como agente de curtimento e para a indústria de dispersantes, como auxiliar na dispersão de polímeros (WEISER et al., 1991).

Sob essa ótica, detectou-se um caso real em uma indústria química no Estado de São Paulo, no qual houve a formação de um produto indesejável, na produção da resina de ácido fenolsulfônico – ureia – formaldeído, devido a uma alteração na temperatura da sulfonação fenol – ácido sulfúrico concentrado. Após a sulfonação, o reator foi carregado com água e ureia conforme procedimento habitual e ao início da carga de formaldeído, iniciou-se a formação de um subproduto não reaproveitável, pois ficou retido nas paredes do reator.

O mercado global de resinas fenólicas tem expectativa de crescer, no período de 2014 a 2025, cerca de 5,3%, de acordo com a Taxa Composta Anual de Crescimento (CAGR), isso significa 16,04 bilhões de dólares até 2025. É importante destacar que o

Brasil é o único país da América do Sul com participação significativa na análise de mercado de resinas fenólicas (GRAND VIEW RESEARCH, 2019a, 2019b). O mercado mundial de formaldeído foi avaliado em US\$ 24.59 bilhões em 2017 e tem uma expectativa de atingir cerca de US\$ 36.61 bilhões em 2026, conforme Figura 1.

Figura 1 – Histórico e expectativa do mercado global de Formol.



Fonte: Maximize Market Research (2019).

Sabe-se que o formaldeído consumido no mundo é destinado, principalmente, a produção de resinas. As resinas com derivados de fenol – ureia – formol tem dois destinos principais, a área de couros e dispersantes. Há previsão de desenvolvimento de cerca de 2,1% de acordo com a CAGR até 2024 no mercado de dispersantes. Com isso, incentiva-se cada vez mais os estudos de polímeros, pois apresentam potencial de substituir materiais convencionais em diversos campos e, assim, a presença de resinas no mercado tende a crescer exponencialmente ao longo dos anos, aumentando a importância de se entender sobre o comportamento das resinas poliméricas durante processo e as propriedades da mesma (RATNA, 2019; MAXIMIZE MARKET RESEARCH, 2019).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo entender o efeito do aumento da temperatura da sulfonação na produção das resinas fenol-ureia-formaldeído e analisar os possíveis subprodutos da sulfonação.

1.2.2 Objetivo específico

A partir de pesquisa bibliográfica espera-se mostrar a importância da temperatura na etapa de sulfonação de resinas ácido hidroxibenzenosulfônico – ureia – formaldeído; relacionar com um exemplo concreto o surgimento de subprodutos indesejáveis formados na presença de formaldeído devido a alteração da temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros de condensação

De acordo com Canevarolo Jr. (2010), polímeros preparados a partir de reação de condensação são originados da liberação de moléculas pequenas, como a água, devido a reação de dois grupos funcionais presentes nos monômeros. Alguns plásticos, adesivos, dispersantes e revestimentos são polímeros de condensação e uma das principais classificações é quanto sua rigidez, podendo ser termoplásticos, baroplásticos ou termofixos. Essa classificação é determinada pela maneira como reagem após serem submetidos a aumentos de temperatura e pressão, na qual os termoplásticos comportam-se como fluidos, são moldáveis, se solidificam quando resfriados e despressurizados e voltam a se comportar como fluidos quando levados a essas condições novamente. Os baroplásticos, são considerando borrachosos porque nessas condições fluem, porém, rearranjando-se em sua conformação. Para os mesmos parâmetros, os termofixos fluem e amolecem, porém reagem e formam ligações cruzadas, solidificando-se e perdendo a característica de fluidez a mudanças de temperatura e pressão. Resinas termorrígidas, como também podem ser chamadas, são, geralmente, compostos amorfos com pelo menos três grupos reativos, como as fenólicas, utilizadas para resistência ao fogo, pois são autoextinguíveis e as resinas ureia-formol, aplicadas à indústria madeireira devido ao baixo custo. As propriedades e o custo dessas resinas são os principais motivos para serem uma alternativa às resinas termoplásticas (PASCAULT et al., 2002).

2.2 Resina Fenol – Ureia – Formaldeído

Um dos mais importantes polímeros termofixos existentes é a resina de fenol – ureia – formaldeído (PUF). Devido às suas propriedades adesivas e de revestimento são empregas em diversas aplicações industriais e de construções, inclusive a madeireira (OKHRIMENKO et al., 2018). Essa resina é derivada de dois polímeros conhecidos, resinas fenol – formaldeído (PF) e ureia – formaldeído (UF). As resinas PF apresentam uma alta performance, porém ao final do processo a quantidade de formol livre limita o seu uso devido a toxicidade, assim como nas UF, as quais também apresentam pouca durabilidade (TOMITA et al., 1997). A inserção da ureia na resina fenol – formaldeído tem

o intuito de reagir com o excesso de formol livre, diminuir o tempo de cura e custo e aumentar a performance da resina, nos seguintes quesitos, resistência a flexão, durabilidade e adesão (OKHRIMENKO et al., 2018).

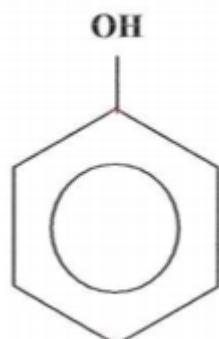
A resina fenol – ureia – formol pode ser aplicada em diversas áreas, porém quando a primeira etapa é a reação fenol e ácido sulfúrico, obtém-se polímeros de ácido sulfônico – ureia – formol. Esses seguem o mesmo processo de uma resina PUF, porém suas aplicações são diferentes, eles são utilizados como dispersantes e agente de curtimento para couros, capaz de torná-lo macio e flexível para seguir para confecção de artigos de couro (MENDA, 2012).

A resina fenol – ureia – formol é produzida em 3 etapas principais, que são de interesse nesse estudo, e que de acordo com o meio reacional podem ocorrer ao mesmo tempo. A etapa 1 é a sulfonação do fenol com ácido sulfúrico concentrado. Etapa 2, reação do ácido sulfônico e formol. Etapa 3, reação entre ureia e formol. As matérias primas presentes nas etapas 1, 2 e 3 para formação da resina são: fenol, ureia, formol, ácido sulfúrico concentrado e água (GRAF, 1991).

2.2.1 Fenol

Fenol é composto por um anel aromático ligado a pelo menos uma hidroxila (-OH), Figura 2, pertence à família dos álcoois, a presença do grupo OH, caracteriza a acidez da molécula enquanto o anel caracteriza sua basicidade. Hidroxibenzeno, oxibenzeno, hidróxido fenil, ácido fenílico, ácido fênico e ácido carbólico são outras nomenclaturas dadas ao composto.

Figura 2 – Fórmula estrutural do Fenol.



Fonte: Maintinguier (2004).

Fenol é uma substância tóxica, podendo causar danos à pele (MAINTINGUER, 2004). É pouco solúvel em água e apresenta um cheiro forte, algumas características físico-químicas são apresentadas no Tabela 1. Fenol é, geralmente, obtido a partir da reação de cumeno e, industrialmente, é utilizado na produção das resinas fenólicas, um exemplo é a resina fenol – formol, chamada de Bakelite (BARCLAY; VINQVIST, 2003).

Tabela 1 – Características físico-químicas do Fenol.

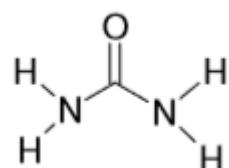
Características	Descrição
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O
Massa molecular	94,11g
Densidade	1,071 g/cm ³
pKa a 25 °C	10,0
Forma física	Cristais Incolores
pH solução aquosa	6,0
Solubilidade	Álcool, clorofórmio, éter, glicerol, dissulfeto de carbono, vaselina, ácidos voláteis e fixos, óleos voláteis e fixos e hidróxidos aquosos

Fonte: Adaptado de Maintinguier (2004).

2.2.2 Ureia

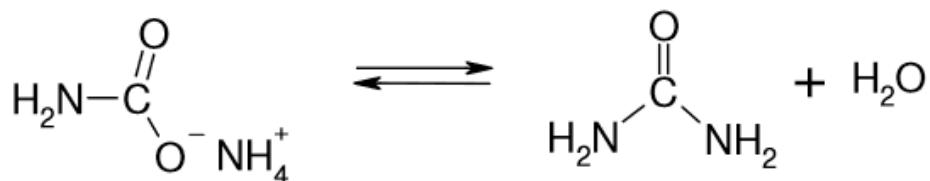
A ureia é uma amida composta por duas moléculas de nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio, como apresentada na Figura 3. Naturalmente, é expelida pelo ser humano em sua urina e, sinteticamente, é produzida a partir da decomposição do carbamato de amônio (NH₂COONH₄), conforme Figura 4 (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2016).

Figura 3 – Fórmula estrutural da Ureia.



Fonte: Lessmann (2008).

Figura 4 – Decomposição do Carbamato de Amônio



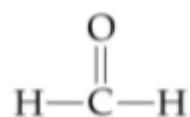
Fonte: Lessmann (2008).

Essa amida é solúvel em meios aquosos, a partir de uma reação endotérmica, quanto maior a temperatura maior é a solubilidade da mesma em água (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2016). A ureia reage com ácidos, formando sais, ou com substâncias, como fenol, amônias, e ácido fórmico, gerando misturas que quando resfriadas se tornam cristais chamadas de clatratos ou formando associações sem perda estrutural entre os reagentes, adutos, e, por fim, reagem como carbonilas por meio de ataques nucleofílicos (LESSMANN, 2008).

2.2.3 Formol

Formaldeído, Figura 5, mais conhecido como formol, está presente nos organismos vivos em pequenas quantidades e pode ser gerado a partir da combustão de gases, como em automóveis. Esse aldeído apresenta forte odor mesmo em baixa concentração e pode irritar algumas partes do corpo humano, como olhos e garganta. À temperatura ambiente, formol é um gás incolor e inflamável à 430°C, de fórmula molecular CH₂O (FRANZ et al., 2016).

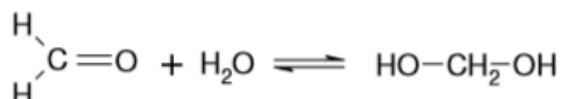
Figura 5 – Fórmula estrutural do Formol.



Fonte: Lessmann (2008).

De acordo com Franz et al. (2016), formol pode ser produzido a partir da injeção de metanol vaporizado e ar por uma serpentina de platina, esse método é até hoje utilizado. Industrialmente, formaldeído se apresenta em solução aquosa ou como monômero. A reação entre formol e água é exotérmica formando metilenoglicol, composto reversível, porém estável em solução, conforme Figura 6.

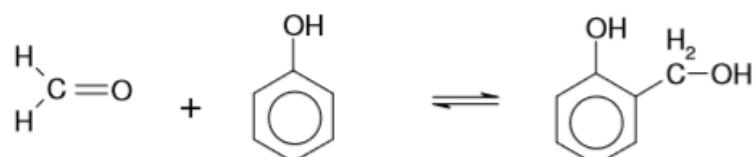
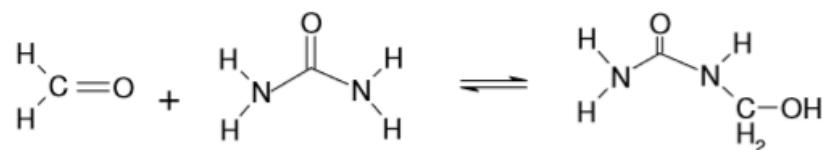
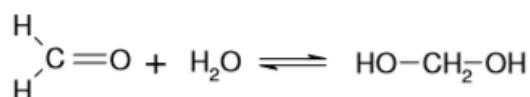
Figura 6 – Reação de hidratação do formol produzindo metilenoglicol



Fonte: Lessmann (2008).

O formol é uma das substâncias orgânicas mais reativas. Sendo assim, participa de três principais reações: decomposição, polimerização e condensação. A decomposição ocorre em duas etapas, aos 150°C o formol decompõe-se em metanol e gás carbônico e aos 350°C, em monóxido de carbono e gás hidrogênio. A polimerização para o formol ocorre após a hidratação e reação com outras moléculas dele, formando polioximetilenos. Já a condensação, é a reação do aldeído com outras funções, como fenol e ureia, resultando em diferentes metiol (-CH₂OH), Figura 7, a junção desses condensados formam as diversas resinas encontradas no mercado, fenólicas, aminas e sintéticas (FRANZ et al., 2016).

Figura 7 – Reação de condensação do Formol com água, ureia e fenol.



Fonte: Lessmann (2008).

2.2.4 Ácido sulfúrico concentrado

Ácido sulfúrico é produzido em quase todos os países, pois pode ser aplicado em diversos processos, químicos ou não, e seu consumo pode ser utilizado como um indicativo da economia do país (ASHAR; GOLWALKAR, 2013). Fisicamente, é um líquido viscoso incolor, pode ser obtido através do dióxido de enxofre e, em meio aquoso, é solúvel em qualquer proporção e está presente na fórmula H_2SO_4 , conforme apresentado na Figura 8. Suas propriedades dependem das condições em que se encontram, pressão, temperatura e concentração. Quimicamente, é higroscópico, ou seja, capaz de absorver a umidade do ar, tem propriedades oxidantes e é termicamente estável (MULLER et al., 2000).

Figura 8 – Reação de ácido sulfúrico e água.



Fonte: Muller (2000).

2.2.5 Etapa 1

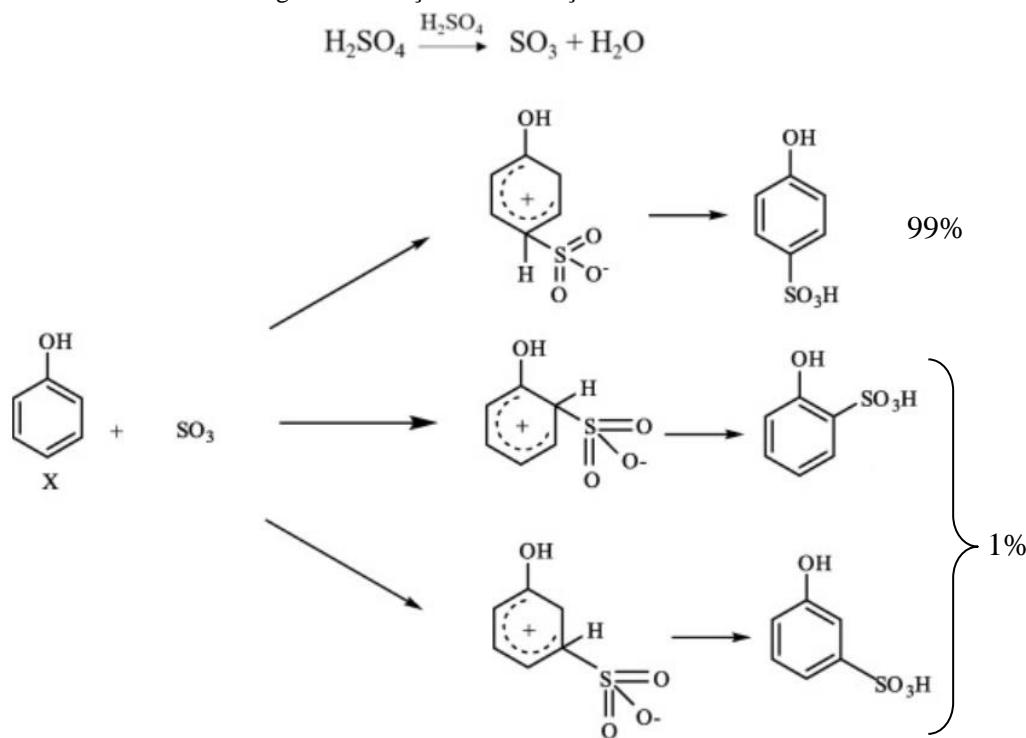
A primeira etapa que ocorre na formação de uma resina PUF é a sulfonação do fenol com, nesse caso, ácido sulfúrico concentrado. Essa reação eletrofílica é caracterizada pela adição do grupo SO_3H à uma base de Lewis formando um ácido sulfônico, quando a ligação ocorre entre o carbono da base e enxofre do ácido (ORTEGA, 2012).

O grupo sulfônico auxilia na solubilização do fenol em água além de tornar a molécula mais reativa, uma vez que se comporta como um ácido forte. O produto da reação depende das condições do meio e das características do grupo hidroxila presente no fenol (ELVERS, 2014).

Em uma molécula de fenol, a reação ocorre, preferencialmente, nas posições 2 (*ortho*) e 4 (*para*) do anel aromático, isso se deve a reatividade do mesmo na presença da hidroxila, pois as posições *ortho* e *para* possuem maior eletronegatividade que a posição 3 ou *meta*. Dependendo dos parâmetros da reação como temperatura, pH, proporção entre reagentes, agitação e concentração, por exemplo, os produtos obtidos podem ser ácido 2, 3 ou 4 – hidroxibenzenosulfônico (HBSA), também conhecidos como ácido 2, 3 ou 4 – fenolsulfônico. A reação é exotérmica e ocorre em duas etapas, uma é a dissociação do ácido sulfúrico em trióxido de enxofre e água, catalisada pelo próprio reagente. A outra

etapa é a reação do trióxido de enxofre com o fenol, produzindo os três produtos possíveis, conforme Figura 9 (MA et al., 2019).

Figura 9 – Reação de sulfonação do Fenol.

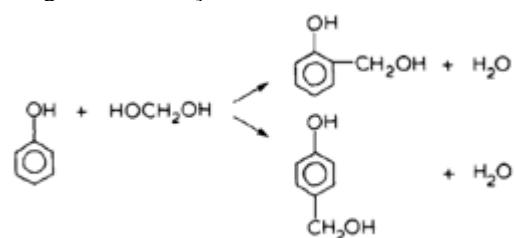


Fonte: Adaptado de Ma et al. (2019).

2.2.6 Etapa 2

Após a sulfonação do fenol, tem-se o ácido sulfônico, apresentado na Figura 9. A reação desse ácido com o formaldeído é a segunda etapa e tem o mesmo princípio da reação fenol – formol nas resinas PF, mostrada na Figura 10. Em meio aquoso, formol existe na fórmula HOCH_2OH e reage com o fenol produzindo metilolfenol e água, a seletividade da hidroxila faz com que a reação seja *para* e *ortho* direcionada (PAL; KUMAR; GUPTA, 1981).

Figura 10 – Reação Fenol – Formaldeído.



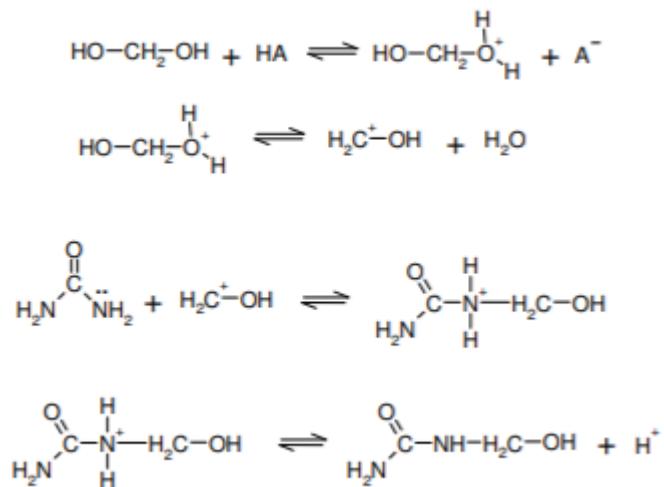
Fonte: Pal, Kumar e Gupta (1981).

No caso da presença do grupo sulfônico na molécula de fenol, a reatividade desse derivado com o formol é direcionada a posição *ortho* em relação a hidroxila, devido a estabilidade da molécula (ZYUBINA, 2008).

2.2.7 Etapa 3

A reação entre formaldeído e ureia é uma das etapas da formação do mero do polímero de condensação. A ureia reage como amina e o formol como glicol seguindo o mesmo princípio da formação dos monômeros da resina UF. Essa reação é, geralmente, catalisada por ácidos e é instável em meio aquoso devido à hidrólise do grupo amida do produto. Em meio ácido, a reação ocorre via carbocáton, conforme Figura 11 (LESSMANN, 2008).

Figura 11 – Reação de ureia e formol em meio ácido.



Fonte: Lessmann (2008).

3 METODOLOGIA

A metodologia abordada no presente trabalho é classificada como uma revisão bibliográfica qualitativa, a qual busca utilizar os estudos encontrados a fim de se construir novas teorias (WHITEMORE; KNALF, 2005).

O presente trabalho buscou compreender um problema da vida real, o qual se trata do aparecimento de um subproduto indesejável e não recuperável na formação da resina ácido hidroxibenzenosulfônico – ureia – formol, derivada da resina fenol – ureia – formol, devido ao aumento da temperatura na etapa de sulfonação em uma indústria química no Estado de São Paulo, a partir de informes da literatura encontrados utilizando técnicas de pesquisa de dados e comprovações, para entender o problema, criar hipóteses e soluções.

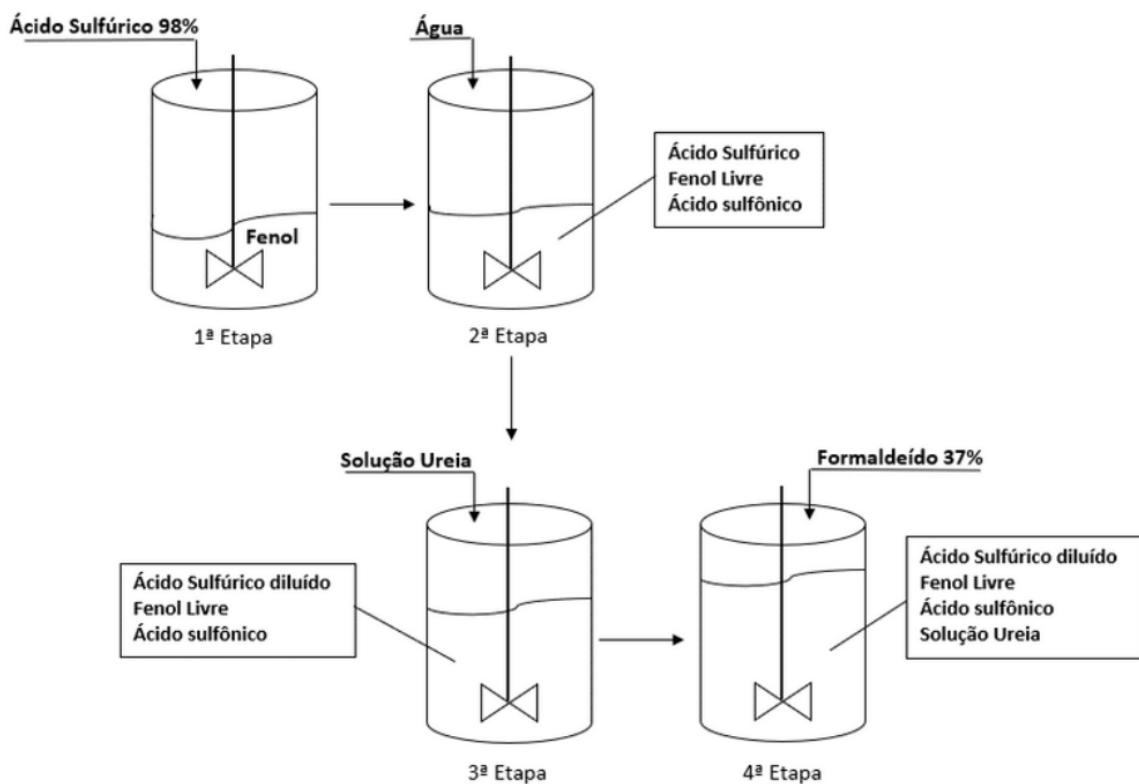
Nesse contexto, realizou-se uma revisão bibliográfica detalhada sobre o efeito da temperatura na etapa de sulfonação de resinas fenólicas, especificamente, da resina ácido fenolsulfônico – ureia – formaldeído, para entender a importância deste parâmetro no processo de fabricação das resinas no setor químico.

As informações foram obtidas a partir de dados de artigos, patentes e livros de autores que discutem sobre resina fenólicas, sulfonação e polímeros, principalmente sobre os parâmetros das reações de sulfonação, a partir disso as informações foram compiladas e criou-se hipóteses e conclusões para explicar o problema do caso em estudo, isso é a formação de subprodutos durante a polimerização levando em consideração o efeito da temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A produção da resina fenol – ureia – formol, em estudo, ocorre com um derivado do fenol formando um composto de ácido hidroxibenzenossulfônico – ureia – formol. Como mostrado na Figura 12, a primeira etapa desse processo é a produção do ácido feita a partir da sulfonação do fenol com ácido sulfúrico concentrado em um reator controlado para que a massa, componentes dentro do reator, não ultrapasse 105 °C. A segunda, é a adição de água a temperatura ambiente no reator, seguido da solução de ureia, terceira etapa. A última etapa abordada neste trabalho é a adição lenta do formol 37%, etapa na qual aparece o subproduto indesejável no reator, da indústria química no Estado de São Paulo, uma massa de branco para bege que fica evidente, na Figura 13, aderida ao termômetro.

Figura 12 – Primeiras etapas de produção da resina ácido fenolsulfônico – ureia – formaldeído.



Fonte: Própria autora.

Figura 13 – Subproduto do processo de polimerização do ácido fenolsulfônico – ureia – formol.

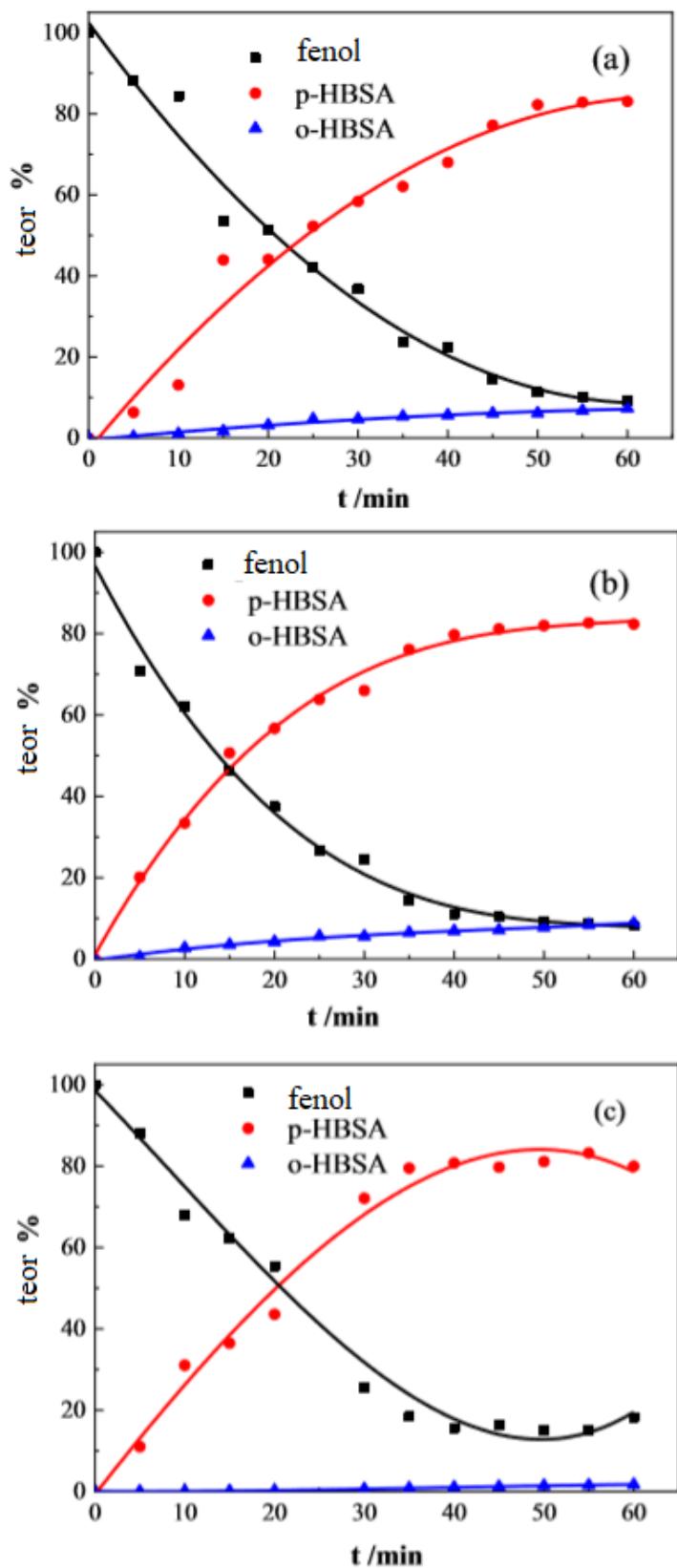


Fonte: Própria autora.

O produto da sulfonação de fenol e ácido sulfúrico, podem ser isômeros *ortho*, *meta* ou *para* substituído e isso é determinado pelas condições da reação, como razão molar entre reagente, vazão de adição do ácido sulfúrico, agitação do reator e temperatura. Além disso, a relação entre os isômeros é determinada pela densidade eletrônica em cada carbono e pelo impedimento estérico entre as moléculas em reação. A posição *para*, presente no ácido *para* – hidroxibenzenosulfônico (*p* – HBSA), possui a maior densidade eletrônica e menor impedimento estérico e, por isso, é o produto principal dessa sulfonação. Os isômeros ácido *meta* – hidroxibenzenosulfônico (*m* – HBSA) e ácido *ortho* – hidroxibenzenosulfônico (*o* – HBSA) constituem cerca de 1% durante a síntese do ácido, assim a quantidade de *m* – HBSA é desconsiderada (MA, et al., 2019).

Ao estudar o efeito da temperatura da sulfonação, Ma et al. (2019) relatam que a variação da temperatura tem impacto no equilíbrio da reação, uma vez que a sulfonação é uma reação reversível. Nas temperaturas maiores que 110°C o equilíbrio desfavorece a formação de produto logo, a quantidade de fenol não reagido aumenta consideravelmente de acordo com o tempo de reação, diminuindo a quantidade de *para* – HBSA, o que pode ser percebido pelos gráficos da Figura 14, os quais também evidenciam que a temperatura ótima para a obtenção do produto principal é 100 °C.

Figura 14 – Porcentagem dos componentes na sulfonação a temperaturas (a) 100 °C, (b) 105 °C e (c) 110 °C.



Fonte: Adaptado de Ma et al. (2019).

Com a temperatura superando 110 °C, os produtos *ortho* e *para* se convertem no isômero *meta* – HBSA, pois o último apesar de não ter as melhores características que o configuram como produto principal, como densidade eletrônica e menor impedimento estérico, apresenta energia de ativação maior que a dos outros isômeros sendo assim mais sensível a temperatura e por isso, é termodinamicamente mais estável (WU et al., 2001).

De acordo com os resultados apresentados, entende-se que para temperaturas acima de 110 °C, o produto da sulfonação será o isômero *meta* em maior quantidade de acordo com o tempo exposto a tal temperatura. Além disso, esse aumento reequilibra a reação, a qual contará com mais fenol livre do que o previsto em condições normais e nessa nova configuração a quantidade de ácido *para* – hidroxibenzenossulfônico será pequena.

Considerando que o meio reacional apresentará mais fenol livre e m -HBSA e menos p – HBSA, analisou-se as seguintes hipóteses: reação do fenol ou de seu derivado com a ureia, com o formol adicionados a mistura, e a reação da ureia com o formol sem participação do fenol.

A reação fenol e ureia forma sais, chamados de clatratos, tem como característica o aprisionamento de uma molécula pequena em outra, no caso a ureia em fenol, gerando cristais ao serem resfriados (LESSMANN V. E., 2008). No caso em análise, não há formação de cristais, como pode ser percebido na Figura 15, mesmo após o resfriamento, desconsiderando assim essa hipótese.

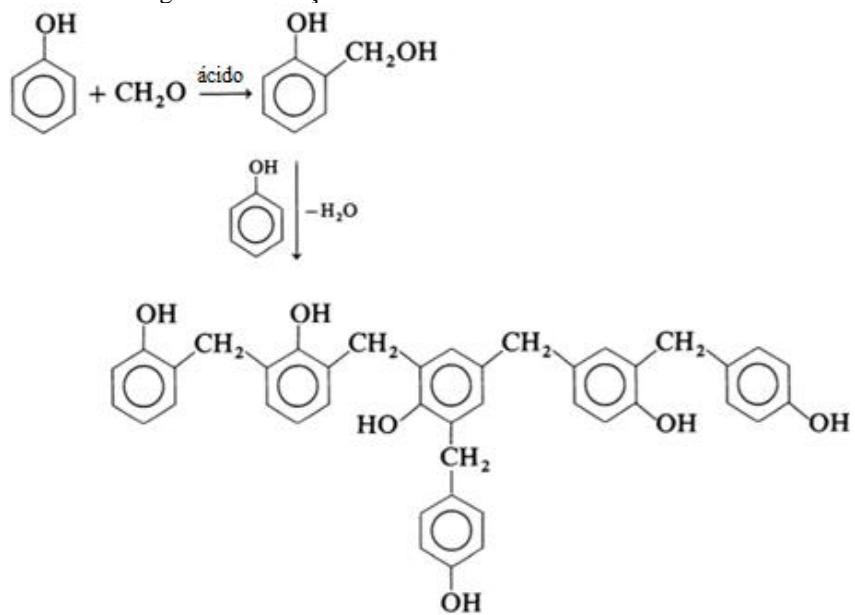
Figura 15 – Restos do subproduto nas paredes do recipiente.



Fonte: Própria autora.

O fenol e formol são as matérias primas base para a formação de uma resina fenólica e seu produto, em meio básico, é conhecido como Bakelite. Baekeland (1909) mostrou que antes de 1890, estudos já indicavam a alta reatividade entre fenol e formol, essa reação foi estudada em condições diferentes capazes de chegar a polímeros solúveis ou insolúveis e plásticos. Luft, por exemplo, testou a reação com ácido sulfúrico, meio ácido como agente de condensação, e glicerina resultando em um plástico, fluido quando aquecido. A reação de fenol e formol em condições ácidas como a em questão e em temperaturas relativamente altas, por volta de 60 °C, podem gerar compostos insolúveis e plásticos, característico de resinas fenólicas do grupo Novalac, as quais são sólidas, muito similares ao encontrado no produto final desse caso e seguindo a reação apresentada na Figura 16 (KENT, 2003).

Figura 16 – Reação Fenol e Formaldeído em meio ácido.

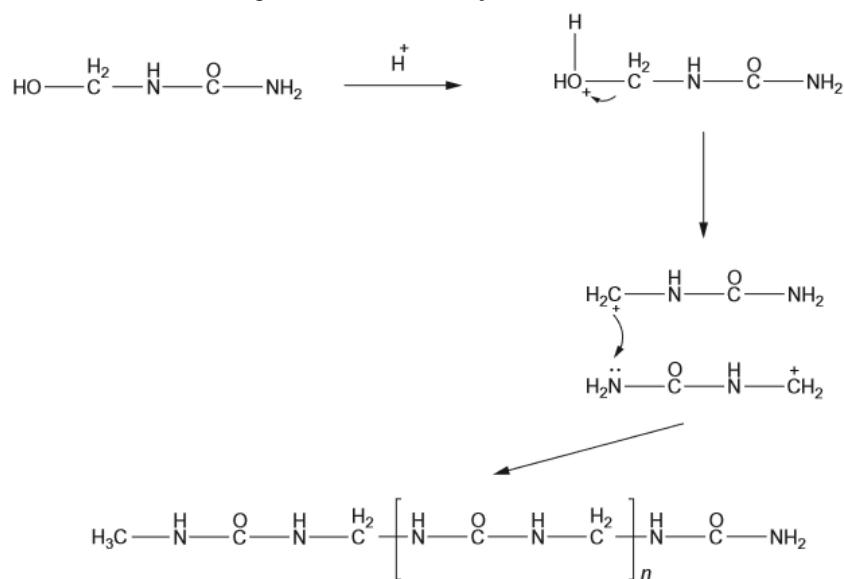


Fonte: Adaptado de Kent (2003).

Uma hipótese também considerada nesse contexto é a reação de ureia e formol, essa reação já acontece na formação do polímero ácido fenolsulfônico – ureia – formol, porém quando não há a participação do fenol tem-se apenas uma reação de formação da resina ureia – formol, a qual é formada em meio ácido e conforme as metilolureias, produto ureia e formol, reagem com o ácido tornam-se insolúvel, apresentada na Figura 16. Essa resina é sensível a água, uma vez que em sua presença as ligações amida da ureia podem ser hidrolisadas, quebrando o polímero e por isso são instáveis em água (KORF, 1981). Em um meio aquoso, entende-se que a formação de uma resina visível e extensa

não seria possível, uma vez que a água hidrolisaria a maioria das amidas do polímero em reação logo, formariam apenas pequenas moléculas.

Figura 17 – Polimerização metilolureias.



Fonte: Ormondroyd (2015).

O ácido *meta* – fenolsulfônico é desconsiderado na maioria dos estudos da sulfonação do fenol, pelo simples fato que sua reatividade dificulta sua produção, portanto só é levado em consideração quando em condições críticas do processo, como o aumento da temperatura. Porém, não foi encontrado literatura que evidenciasse a reação desse ácido com as moléculas presentes no meio por esse motivo, essas foram desconsideradas no presente trabalho.

5 CONCLUSÃO

A importância das resinas fenólicas aumenta cada vez mais e em um mundo capitalista alternativas ao custo de produção são essenciais ao mercado, a resina de ácido *para* – fenolsulfônico – ureia – formol é um exemplo de resina muito utilizada como dispersante e suas variáveis ainda são pouco investigadas.

Sabendo-se da importância de se entender o comportamento dessas resinas, no estudo de caso investigado no presente trabalho verificou-se que o alteração da temperatura na sulfonação do fenol com ácido sulfúrico, especificamente o aumento dessa temperatura, é crítico ao processo, uma vez que reequilibra a reação, resultando em um produto termodinamicamente mais estável e na presença de mais fenol livre.

A presença de ureia, fenol livre, m – HBSA e formol em meio aquoso direcionou esse estudo para algumas hipóteses que consideram a reação entre essas substâncias. A reação do composto m – HBSA com outras substâncias é desconsiderada nesse estudo por dois principais motivos, pequena probabilidade de ocorrer e porque não há informações sobre a reação deste com os outros compostos presentes nesse meio. A reação entre ureia e fenol forma cristais, os quais são visíveis após o resfriamento da amostra, porém não condizem com o observado nesse caso. Tanto a reação entre fenol e formol sem a coparticipação da ureia, quanto ureia e formol sem a presença do derivado de fenol formam produtos insolúveis em água. Na presença de água a amida hidrolisa na polimerização entre ureia e formol, inviabilizando a formação das resinas extensas, apenas poucas ligações entre esses componentes logo, não representam o subproduto estudado nesse caso.

Então, entende-se que o subproduto indesejável no processo de formação de polímeros ácido *para* – fenolsulfônico – ureia – formaldeído, são, na verdade, resinas fenólicas, advindas da reação do fenol livre com o formol catalisadas pelo ácido, quando a sulfonação é submetida a temperaturas maiores que 105°C, formando resinas novalac, insolúveis em água e, portanto, indesejáveis ao processo, uma vez que descaracteriza o produto final e o processo.

REFERÊNCIAS

- ASHAR, N. G.; GOLWALKAR, K. R. **A practical guide to the manufacture of sulfuric acid, oleums, and sulfonating agents.** 1st ed. New York: Springer, 2013. 146 p.
- BAEKELAND, L. H. The synthesis, constitution, and uses of bakelite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 159-161, 1909.
- BARCLAY, L. R. C.; VINQVIST, M. R. Phenols as antioxidants. In: RAPPOPORT, Z. **The chemistry of phenols.** 1st ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004. p. 839-908.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros:** um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010. 280 p.
- EISENHARDT, K. M. Building theories from case study research. **The Academy of Management Review**, v. 14, n. 4. p. 532-550, 1989.
- ELVERS, B. (Ed.) **Ullmann's fine chemicals.** 1st ed. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons, 2014. 1360 p.
- FRANZ, A. W. et al. Formaldehyde. In: BELUSSI, G. et al. (Eds.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** 7th ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2016. v. 11 p. 619.
- GRAF, H.; STUEBINGER, A.; LORENZ, K.; SCHAFFER, O.; STORK, K. **Condensation products of hydroxybenzenemonosulfonic acids, dihydroxydiphenylsulfones, urea and formaldehyde.** Depositante: BASF. EP0459168A2. Depósito: 02 May. 1991. Concessão: 04 Dec. 1991.
- GRAND VIEW RESEARCH. Phenolic resins market size worth \$16.04 billion by 2025 - CAGR 5.3%. **Report.** San Francisco. 2019a. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-phenolic-resins-market>. Acesso em: 02 ago. 2019.
- GRAND VIEW RESEARCH. Phenolic resins market size, share & trends analysis report by product (novolac, resol), by application (wood adhesives, molding, insulation, laminates, paper impregnation, coatings), and segment forecasts, 2019 - 2025. **Report.** San Francisco. 2019b. 200 p. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/phenolic-resins-market>. Acesso em: 02 ago. 2019.
- GUIMARÃES JUNIOR, R.; PEREIRA, L. G. R.; TOMICH, T. R.; MACHADO, F. S.; GONÇALVES, L. C. Uréia em dietas de ruminantes - informações gerais. **Cadernos Técnicos de Veterinária e Zootecnia**, v. 80, p. 9-25, 2016.
- KENT, J. A. **Riegels' handbook of industrial chemistry.** 10th ed. New York: Springer, 2003. 1374 p.

KORF, H. L. **Urea-formaldehyde polymers having reduced formaldehyde emission and cellular urea formaldehyde foam which is resistant to acid-induced hydrolysis.** Depositante: Korf Heinz L. US4273883A Depósito: 08 Apr. 1980. Concessão: 16 Jun. 1981.

LESSMANN, V. E. **Estudo da reação de cura de resinas uréia-formol por espectrometria de ressonância magnética nuclear.** 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MA, X. et al. Study on phenol sulfonation by concentrated sulfuric acid: kinetics and process optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 202, p. 15-25, 2019.

MAINTINGUER, S. I. **Degradação anaeróbia de fenol sob diferentes condições nutricionais.** 2004. 99 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MAXIMIZE MARKET RESEARCH. Global formaldehyde market – global industry analysis and forecast (2018-2026) – by derivatives, application, end user and region. **Report.** Pune, 2019.

MENDA, M. **Tratamento químico de couros e peles.** 2012. Disponível em: https://www.crq4.org.br/couros_e_peles. Acesso em: 04 ago. 2019.

MULLER, H. Sulfuric acid and sulfur trioxide. In: BELUSSI, G. et al. (Eds.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** 6th ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000. v. 25 p. 635-703.

OKHRIMENKO, D. V. et al. Impact of curing time on ageing and degradation of phenol-urea-formaldehyde binder. **Polymer Degradation and Stability**, v. 152, p. 86-94, 2018.

ORMONDROYD, G. A. Adhesives for wood composites. In: ANSELL, M. P. **Wood composites.** 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. p. 47–66.

ORTEGA, J. A. T. Sulfonation/sulfation processing technology for anionic surfactant manufacture. In: NAWAZ, Z.; NAVeed, S. **Advances in chemical engineering.** London: Intechopen, 2012. p. 269-294.

PAL, P. K.; KUMAR, A.; GUPTA, S. K. Modelling of resole type phenol formaldehyde polymerization. **Polymer**, v. 22, n. 12, p. 1699-1704, 1981.

PASCAULT, J. -P.; SAUTEREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting polymers.** 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. 496 p.

RATNA, D. **Handbook of thermoset resins.** Shawbury, United Kingdom: Smithers Rapra Publishing, 2009. 424 p.

TOMITA, B.; OHYAMA, M.; HSE, C. -Y. Synthesis of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins from UF-concentrate and phenol. **Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 48, n. 6, p. 522-526, 2009.

WEISER, J.; REUTHER, W.; STORK, K.; SCHAFFER, O.; FRANZMANN, G.; SCHWERZEL, T.; ANGEL, M.; PAKUSCH, J.; WEGNER, B. **Condensation polymers of sulfonated phenols, urea, other organic nitrogen-bases, and formaldehyde, and their use as tanning agents and as spraying aids for redispersible polymer powders.** Depositante: BASF. US5342916A. Depósito: 28 May. 1992. Concessão: 30 Aug. 1994.

WHITMORE, R.; KNAFL, K. The integrative review: updated methodology. **Journal of Advanced Nursing**, Oxford, v. 52, n. 5, p. 546-553, 2005

WU, J. C. et al. Production of p-toluenesulfonic acid by sulfonating toluene with gaseous sulfur trioxide. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, n. 6, p. 619-623, 2001.

ZYUBINA, T. S. Proton conductivity in phenolsulfonic acids and their salts. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 9, p. 1438-1445, 2008.