

PRODUÇÃO DE RESINA FENÓLICA VIA CARBOQUÍMICA

Gastão Rúbio de Sá Weyne ¹Edson Bouer ²RESUMO

O presente trabalho experimental, realizado em escala de laboratório, trata da obtenção de resina fenólica a partir de corrente líquida oriunda da destilação do alcatrão de carvão e rica em fenol e cresol. A polimerização, catalisada pelo hidróxido de sódio, foi realizada com a adição de formaldeído à corrente, obtendo-se um sistema trifásico, do qual foi separada a resina. Um balanço de massa é apresentado, verificando-se haver um rendimento superior a 90% na produção do resol.

ABSTRACT

This experimental work, carried out in laboratory scale, deals with the production of phenolic resin obtained from a side stream in a coal tar distillation tower. The polymerization was reached by addition of formaldehyde in the stream, using sodium hydroxide as catalyst, resulting a triphasic system, from which was separated a resin. A mass balance was made, being obtained a yield larger than 90% in the production of the resol.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos industriais devidamente caracterizados tecnologicamente vem se tornando prática usual e preferencial na substituição de matérias-primas mais caras, para obtenção de outros produtos industrializados.

O presente trabalho propõe reduzir custos no processo de pro-

¹ Professor Adjunto e responsável pelo setor de Petróleo e Petroquímica do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.

² Engenheiro Químico da Imperial Chemical Industry (ICI), São Paulo.

dução de resina fenólica, que é usada como veículo na formulação de tintas. Para tanto, sugere-se o aproveitamento do resíduo da pirólise do carvão processado na Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) como fonte de fenol + cresol, já que foi estudada e analisada a presença significativa desses compostos no resíduo.

O alcatrão de carvão mineral representa a fração volátil e condensável proveniente da pirólise para produção de coque, sendo um líquido bastante viscoso e de sabor acre.

A pirólise ocorre a altas temperaturas (1000°C a 1300°C), na ausência de oxigênio. Promove-se, então, a formação do coque (produto principal), alcatrão, óleo leve, licor amoniacal e gás de carvão (produtos secundários).

Na década de 50, foi fundada a Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA), localizada em Cubatão, Estado de São Paulo. A coqueria da COSIPA compõe-se de baterias de fornos dotadas de sistemas de recuperação de subprodutos, onde extraem-se alcatrão, óleo leve, licor amoniacal e gás de carvão. Parte do alcatrão pode ser aproveitado como combustível complementar, dentro da própria usina, passando a outra parte pelo processo de destilação fracionada na Usina de Alcatrão, para recuperação de algumas frações. Em alguns casos, pequena parte da produção é vendida a terceiros.

Algumas frações não conseguem as garantias de colocação no mercado. Nesses casos, a usina procura aproveitá-las de alguma forma, o que normalmente ocorre com a queima do produto nos alto-fornos ou em outros setores da fábrica.

Este trabalho apresenta uma rota para o aproveitamento da fração de óleo fenólico para obtenção da resina fenólica, visando o seu aproveitamento na indústria de tintas.

Uma composição típica da distribuição dos produtos da pirólise do carvão da COSIPA é a seguinte (% em peso):

Piche	48
Óleo leve	2
Óleo naftênico	13
Óleo fenólico	2
Wash oil	12
Óleo antracênico	20
Resíduos mais perdas	3

A fase fenólica contém 30% da mistura fenol + cresol. A produção média das frações obtidas da Usina de Alcatrão é mostrada na Figura 1, seguinte.

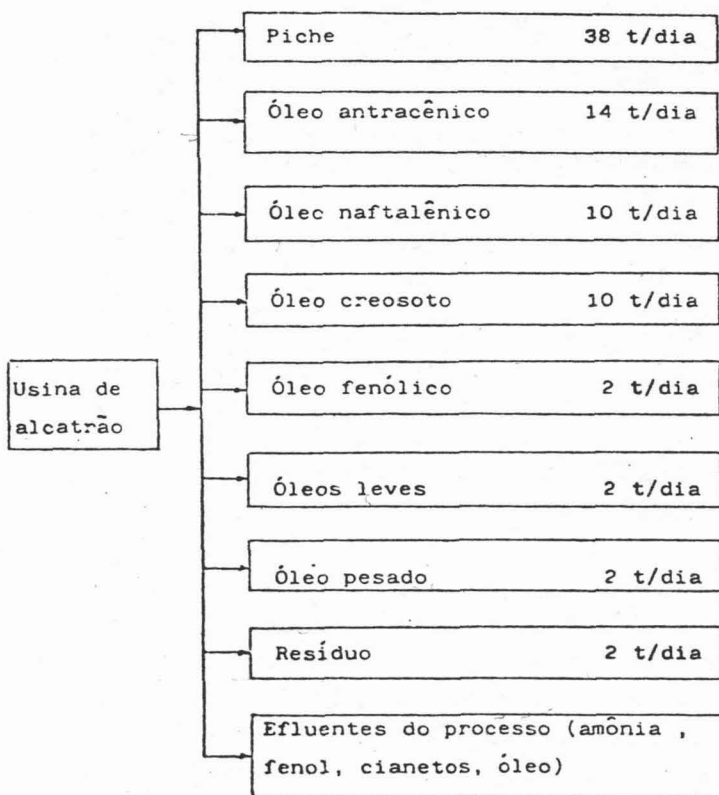


Figura 1. Frações obtidas na Usina de Alcatrão da COSIPA.

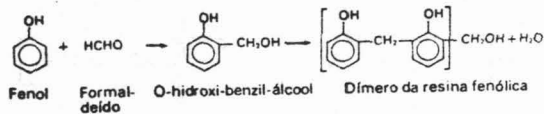
Resinas fenólicas

As resinas fenólicas foram os primeiros materiais genuinamente sintéticos conhecidos e, desde a sua produção inicial (1912), desenvolveram-se rapidamente e alcançaram importância industrial em todos os países, para um grande número de aplicações, tais como isolamentos elétricos, plásticos, adesivos, laminados e tintas.

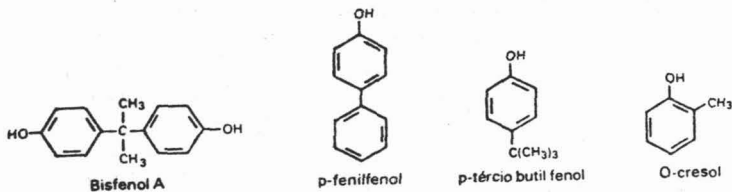
As resinas fenólicas são processadas principalmente a partir do fenol ou fenol substituído que, reagindo com o formaldeído, forma grupos metilol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) no anel fenólico, nas posições orto e para. Esses grupos metilol reagem entre si e formam pontes de metileno que unem as mo-

léculas de fenol umas às outras, formando polímeros maiores.

Processo de reação:



Alguns fenóis mais utilizados são os seguintes:



Relação fenol/formaldeído e condições de reação

A relação molar fenol formaldeído pode variar de 1/0,5-4, sendo que mais comumente utiliza-se a relação 1/0,75-2. A relação fenol/formaldeído e as condições de reação vão reger a velocidade da reação de metilolação e os estágios de polimerização. Geralmente $\text{pH} < 7$ e relação molar fenol/formaldeído > 1 favorece a metilolação e diminui a polimerização; a relação fenol/formaldeído < 1 e $\text{pH} > 7$, favorece a polimerização. A relação molar fenol/formaldeído determinará qual das duas resinas básicas será formulada.

Resol - um estágio ou termofixa - Preparadas com excesso de formaldeído em relação ao fenol, sob condições alcalinas. Não requerem agente de cura. A relação fenol/formaldeído é menor que 1.

Novolaca - dois estágios ou termoplástica - Preparadas com excesso de fenol em relação ao formaldeído e sob condições ácidas. requerem agente de cura (HMTA, hexametilenotetramina, por exemplo). A relação molar fenol/formaldeído é maior que 1.

São apresentadas a seguir algumas características físico-químicas de algumas resinas (Tabela 1) e seus usos (Tabela 2).

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUMAS RESINAS

PROPRIEDADES	RESINAS				
	ALQUÍDICA	VINÍLICA	EPOXI	FENÓLICA	POLIURETÂNICA
Aderência	MB	R	E	B	B
Dureza	B	B	MB	MB	E
Flexibilidade	B	E	E	B	MB
Resistência a:					
Abrasão	B	MB	MB	MB	E
Ácidos	R	E	B	MB	E
Alcalis	R	E	E	B	MB
Detergente	R	E	E	MB	MB
Calor	B	P	B	B	B
Solventes Fortes	R	R	E	MB	E
Água	B	E	B	E	MB

FORTE David Litter Laboratories

SIGLAS USADAS: E - Excelente; MB - Muito Bom; B - Bom; R - Razoável; P - Péssimo; NR - Não recomendável

TABELA 2: USOS E APLICAÇÕES DE ALGUMAS RESINAS

PARA APLICAÇÃO EM	RESINAS				
	ALQUÍDICA	VINÍLICA	EPOXI	FENÓLICA	POLIURETÂNICA
Madeira	B	NR	B	B	B
Concreto	NR	MB	MB	NR	B
Metal	MB	MB	MB	MB	B
Interior:	B	B	B	B	B
Exterior:					
Rural	B	MB	B	B	B
Orla Marítima	B	E	MB	MB	MB
Áreas Industriais	R	E	E	MB	MB
Resistência:					
Intemperismo	MB	E	B	B	R
Risco	B	E	R	B	R

FORTE David Litter Laboratories

SIGLAS USADAS: E - Excelente; MB - Muito Bom; B - Bom; R - Razoável; P - Péssimo; NR - Não recomendável

A principais propriedades que possibilitam a utilização da resina fenólica como revestimento superficial são: rápida cura, facilidade de conformação, elevada resistência à umidade, água sistêmica e soluções fortemente alcalinas, sendo decomposta por álcalis a quente. Os filmes curados ("baked") não são afetados pela longa exposição aos solventes usuais como cetonas, ésteres, álcoois e hidrocarbonetos. Possuem grande resistência a ácidos orgânicos diluídos e ácidos minerais. Os filmes também apresentam baixa permeabilidade e alta aderência a substratos metálicos.

Os filmes podem ser usados puros ou pigmentados quando em acabamentos de alta resistência química; esta resistência, porém, incluindo absorção de água, é função dos tipos de pigmentos e/ou cargas utilizadas na sua composição.

Uma das aplicações mais comuns dessa resina é como revestimento de equipamentos e vasos de transporte da indústria alimentícia, pois o filme não é atacado pela maioria dos produtos processados na mesma. Além disso, não apresenta toxidez, sendo também resistente a microrganismos.

A principal desvantagem é sua flexibilidade limitada. Por esta razão, os revestimentos são aplicados sobre metais rígidos, como no interior de tanques, vasos e equipamentos químicos em geral. O uso de agentes plastificantes apresenta bons resultados quanto à flexibilidade, mas geralmente diminui a resistência química.

2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Uma massa de 133,2g do resíduo (óleo fenólico da COSIPA) foi transferida para um becker. Essa massa apresentou coloração marrom-avermelhada, indicando uma viscosidade maior que a da água, sendo mantida em ambiente fresco, com temperaturas ambientes da ordem de 20°C.

Pesou-se 72g de formaldeído (granel) estabilizado, produzido pela empresa Metanor-Copenor e adicionou-se ao resíduo do bécker e mais 150 ml de água destilada.

Sendo a reação realizada em meio alcalino, juntou-se 1,3g de NaOH desidratado, em lentilhas.

O aspecto inicial da solução foi de coloração marrom-claro e pôde-se observar que, com o tempo, o formaldeído se depositou na solução quando em temperatura ambiente, parecendo não ocorrer nenhuma reação.

A seguir, colocou-se a solução do bécker sob a ação de um agitador a 100 rpm e ligou-se a resistência de aquecimento de uma placa metálica. Foi-se registrando a temperatura e, após atingir o valor de 110°C, esse valor foi mantido constante, observando-se evaporação turbulenta e formação de bolhas. O aquecimento foi conduzido a 110°C du-

rante 45 minutos. Deixou-se então o bécker, sem agitação, resfriar-se até a temperatura ambiente.

Pôde ser verificada a formação de três camadas (fases). Duas fases líquidas, com coloração alaranjada e constituída por óleo na parte superior do bécker, uma camada intermediária aquosa e a terceira fase, mais densa, da resina fenólica, depositada no fundo do recipiente.

Por se tratar de fases com significativa diferença de densidade, a separação da resina fenólica das duas outras camadas líquidas foi simples, bastando entornar-se o bécker para separá-las.

Quantificação dos resultados

A notação admitida é a seguir relacionada.

m_R = massa de resíduo da pirólise do carvão (g)

m_{FC} = massa de fenol + cresol no resíduo da pirólise (g)

f_R = fração mássica de fenol + cresol no resíduo da pirólise

m_{FA} = massa de formaldeído (g)

V_{H_2O} = volume de água (ml)

ρ_{H_2O} = massa específica da água (g/ml)

m_{H_2O} = massa de água (g)

m_{NaOH} = massa de hidróxido de sódio (g)

F = frequência de rotação na agitação (rpm)

m_S = massa de solução aquosa (g)

M_D = massa molecular do dímero da resina (g/mol)

M_F = massa molecular do fenol (g/mol)

η = rendimento da reação de síntese da resina (%)

θ = temperatura da reação ($^{\circ}C$)

Dados experimentais

A massa de óleo fenólico proveniente da pirólise do carvão foi de $m_R = 133,2g$ e, como a fração mássica de fenol + cresol foi 0,30, tem-se:

$$f_R = 0,30 \text{ e } m_{FC} = f_R \cdot m_R, \text{ logo:}$$

$$m_{FC} = 0,30 \cdot 133,2 = 39,96g$$

A massa de formaldeído usada foi de $m_{FA} = 72\text{g}$ (formaldeído estabilizado).

O volume de água usado foi $V_{H_2O} = 150\text{ ml}$, logo:

$$m_{H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O} = 150\text{g}$$

Para conduzir a reação em meio básico e obter-se uma resina fenólica tipo resol, usou-se:

$$m_{NaOH} = 1,3\text{g} . \text{Então, } m_S = m_R + m_{FC} + m_{FA} + m_{H_2O} + m_{NaOH} , \text{ ou seja,}$$

$$m_S = 356,5\text{g}.$$

O agitador foi posto em operação com a rotação $F = 100\text{ rpm}$ e temperatura $\theta = 110^\circ\text{C}$.

Conduziu-se a reação por 45 minutos, finda a qual foi o sistema resfriado até temperatura ambiente (em torno de 20°C).

A massa final total, após a reação e resfriamento, foi de

$$m_{SF} = 309,5\text{g}$$

A massa encontrada de resina fenólica (camada mais densa), após a separação, foi de:

$$m_{RF} = 53\text{g}.$$

Para um cálculo de rendimento, considerou-se um dímero obtido na reação do fenol com o formaldeído e, assim:

$$M_D = 230\text{ g/mol}$$

$$M_F = 166\text{g/mol}$$

Logo, $m_F = 53.166/230 = 38,25\text{g}$ e o rendimento obtido foi de

$$\eta = 38,25.100/39,96 = 95,7\%.$$

Desta forma, nas condições experimentais deste trabalho e com a hipótese feita, foi obtido um rendimento significativo na obtenção da resina fenólica.

Caracterização do óleo fenólico e da resina produzidaÓleo fenólico proveniente da pirólise do carvão da COSIPA

Composição: 30% de fenol + cresol

Cor: escuro-avermelhada

pH: 6,8 a 6,9

Intervalos de destilação:

% destilada	Temperatura (°C)
PI	170
20	175
30	177,5
40	179
50	180,5
60	189,5
70	194
80	210

Resina fenólica

Aspecto	Líquido viscoso, transparente
Cor	Marrom
Viscosidade(25°C)	200 a 500 cP
pH	7,2 a 7,9
Teor de sólidos	58 ± 2% em peso
Massa específica	1,060 a 25°C
Solvente	Alcool etílico

3. CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados obtidos neste trabalho, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- 1ª) Em se tratando do aproveitamento de um resíduo industrial (óleo fenólico da COSIPA) e considerando que o rendimento da reação ultrapassou a 95% em peso, o processo é economicamente viável, principalmente levando em conta serem altos os atuais preços do fenol no mercado nacional.
- 2ª) O teor de fenol + cresol no resíduo é relativamente alto (30%). Nestas condições, considerando que a produção média de óleo fenólico é de 2t/dia e admitindo uma produção de 200 dias/ano, a produção total de óleo fenólico seria de 400 t/ano. Em escala de laboratório, obteve-se

53g de resina fenólica para 133,2g de óleo fenólico, o que, nas condições anteriores, resultaria em uma produção de 159 t/ano de resina fenólica, a partir do óleo fenólico da COSIPA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Alfrey, T., Gurnee, E.F., Polímeros Orgânicos, Editora da Universidade de São Paulo, 1971.
- (2) METANOR S.A. - Metanol do Nordeste S.A., COPENOR - Companhia Petroquímica do Nordeste, Tintas, 1985.
- (3) Miles, D.C., Briston, J.H. Tecnologia dos Polímeros, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.
- (4) Sá, L.V., Formulação de revestimento fenólico com vistas à proteção anticorrosiva de substrato metálico, Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP, orientada por Gastão Rúbio de Sá Weyne, São Paulo, 1986.
- (5) Saunders, K.J., Organic Polymer Chemistry, Chapman and Hall , Londres, 1973.