

- polycyclic aromatic compounds"; *Anal. Chem.* (1986) 58, 1210.
- <sup>61</sup> Robbat Jr., A.; Corso, N.P.; Doherty, P.J.; Marshall, D.; "Multivariate relationship between GC retention index and molecular connectivity of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons"; *Anal. Chem.* (1986) 58, 2072.
- <sup>62</sup> Hall, G.L.; Whitehead, W.E.; Mourer, C.R.; Schibamoto, T.; "A new gas chromatographic retention index for pesticides and related compounds"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1986) 9, 266.
- <sup>63</sup> Rostad, C.E.; Pereira, W.E.; "Kovats and Lee retention indices determined by GC/MS of organic compounds of environmental interest"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1986) 9, 328.
- <sup>64</sup> Curvers, J.; Rijks, J.; Cramers, C.; Knauss, K.; Larson, P.; "Temperature programmed retention indices: calculation from isothermal data: Part 1: theory"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1985) 8, 607.
- <sup>65</sup> Godoy, R.L.O.; Aquino Neto, F.R.; Pinto, A.C.; "The organic geochemist's approach to the analyses of complex mixtures of natural products". Sandra P., ed.; "Proceedings of the 8th International Symposium on Capillary Chromatography", Huethig; Heidelberg (1987) p. 636.
- <sup>66</sup> Roeraade, J.; Enzell, C.R.; "Preparative g.c. with glass capillary columns"; *J.High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* (1979) 2, 123.
- <sup>67</sup> Aquino Neto, F.R.; Cardoso, J.N.; "Isolamento de geolipídeos por cromatografia com fase gasosa preparativa em colunas capilares"; *Ciênc. Cult.* (1984) 36, 566 (Supl.).

## ARTIGO

### A UTILIZAÇÃO DE ALCATRÃO VEGETAL NA PRODUÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS\*

Cláudio Gouvêa dos Santos, Delzi Alves Laranjeira e Fernando Carazza

Departamento de Química - ICEx - UFMG; 30.161 - Belo Horizonte (MG)

Recebido em 16/9/87  
Cópia revista em 16/3/88

#### ABSTRACT

##### UTILIZATION OF WOOD TAR IN PHENOLIC RESINS PRODUCTION

*Eucalyptus*. Fractions with high contents of phenolic components were obtained by distilling tar in the range of 120-270°C. Resins were obtained from two fractions: the 180-230°C fraction, which is rich in guaiacol and its derivatives, and the 230-270°C fraction, which is rich in 2,6-dimethoxyphenol and its derivatives. Both fractions were allowed to react with formaldehyde in presence of hydrochloric acid; novolaks so obtained were cured with hexamethylenetetramine (HMTA). Properties of these resins are reported and compared with those obtained from pure phenols.

#### RESUMO

Resinas fenólicas foram preparadas utilizando-se alcatrão de *Eucalyptus*. Frações com alto teor de componentes fenólicos foram obtidas destilando-se o alcatrão na faixa entre 120-270°C. Resinas foram obtidas a partir de duas frações: a fração entre 180-230°C, que é rica em guaiacol e seus de-

rivados, e a fração entre 230-270°C, que é rica em 2,6-dimetoxifenol e seus derivados. Reagiram-se ambas frações com formaldeído em presença de ácido clorídrico; as novolacas obtidas dessa forma foram curadas com hexametilenotetramina (HMTA). Determinaram-se as propriedades dessas resinas, as quais foram comparadas às de resinas obtidas a partir de fenóis puros.

#### 1. INTRODUÇÃO

A possibilidade de reação entre o fenol e o formaldeído já é conhecida desde 1870, quando A. Bayer<sup>1</sup> conseguiu um produto de reação entre essas duas substâncias, embora não tenha se interessado por ele uma vez que não tinha composição definida. Foi somente em 1907 que L. H. Baekeland<sup>2</sup> criou uma maneira de controlar a reação, ajustando as proporções de fenol e formaldeído e podendo, desta forma, interromper a reação no momento desejado, mesmo em etapas intermediárias.

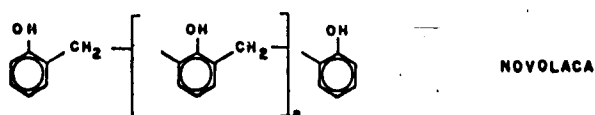
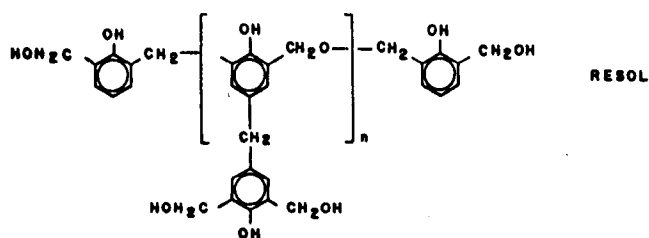
Os estudos de Baekeland contribuíram para o surgimento de uma nova indústria, a das resinas fenólicas, que rapidamente se desenvolveu devido à versatilidade das resinas e ao custo relativamente baixo das matérias-primas utilizadas em sua produção<sup>3</sup>.

\* Este artigo é parte do trabalho apresentado pelos autores, o qual recebeu o Prêmio Metanor/Capenor de Química de 1986.

A reação entre fenol e formaldeído na ausência de qualquer outro reagente é lenta e, portanto, catalisadores são quase sempre adicionados. A natureza dos produtos depende consideravelmente do tipo de catálise utilizada, ácida ou básica, e das proporções de fenol e formaldeído<sup>4</sup>.

Entre as várias propostas<sup>3,5,6</sup> que explicam o mecanismo de formação das resinas fenólicas observa-se que o grupo hidroxila do fenol ativa o anel benzênico de forma que um grupo metilol (-CH<sub>2</sub>OH) sempre se encontra ligado ao núcleo nas posições orto e para em relação ao grupo hidroxila. Quando uma ou mais das posições orto e para do fenol já estão ocupadas, a reação torna-se mais lenta e quando todas as posições acima estão ocupadas não ocorre reação. A presença de substituintes nas posições meta também tem um efeito pronunciado; grupos alquila ou hidroxila nestas posições tendem a acelerar a reação<sup>3</sup>.

Quando se utiliza catalisadores básicos, os produtos primários da reação são "fenol-álcoois", que são chamados resóis; quando se utiliza catalisadores ácidos, os produtos primários da reação provavelmente são também fenol-álcoois, mas estes dão origem a carbocátions que reagem rapidamente produzindo derivados de difenilmetano, que são chamados de novolacas<sup>7</sup>. Pode-se esquematizar os dois tipos de resina da seguinte maneira:



As resinas do tipo resol necessitam apenas de calor para se tornarem infusíveis e insolúveis, de forma que sua preparação é frequentemente referida como um processo de uma etapa. Já as novolacas necessitam de agentes de cura para se tornarem infusíveis e insolúveis, uma vez que não perdem seu caráter termoplástico nem pelo calor, nem pela ação dos ácidos<sup>8</sup>; assim a preparação de novolacas é referida como um processo em duas etapas.

Embora as novolacas possam ser curadas pela reação com uma quantidade adicional de formaldeído, ao invés deste utiliza-se a hexametenotetramina (HMTA), que possui a vantagem de não liberar água durante o processo de cura. Apesar do mecanismo de cura não estar de todo desvendado, sabe-se que a HMTA fornece grupos metileno, que aparecem como pontes entre as cadeias e libera amônia, que atua como catalisador no processo de cura<sup>9</sup>.

A adição de carga aos plásticos fenólicos foi uma das contribuições pioneiras de Baekeland. Carga é qualquer material, orgânico ou inorgânico, que se adiciona a uma resina

a fim de se produzir uma mistura heterogênea que possa ser moldada subsequentemente. O principal propósito da adição de cargas é melhorar as propriedades físicas do artigo a ser moldado. Entre os vários tipos de carga geralmente utilizados temos<sup>7</sup>: derivados de celulose, lignina, cargas proteicas, cargas minerais (incluindo carvão, asbestos, mica, terra diatomácea, sais e óxidos metálicos, e fibra de vidro), etc.

Alguns derivados do fenol, como cresóis e xilenóis são frequentemente utilizados na preparação de resinas fenólicas. Industrialmente, o fenol pode ser preparado por várias técnicas como sulfonação ou cloração do benzeno; oxidação do tolueno e a partir do cicloexano ou do cumeno. Além destas técnicas, o fenol pode ser também obtido a partir de fontes naturais; por exemplo, através da destilação do alcatrão. Seguida de extração da fração oleosa média com soda cáustica, que é posteriormente acidificada e submetida a destilação fracionada; outros fenóis como cresóis e xilenóis são também obtidos por este processo.

O trabalho ora apresentado consistiu na preparação de resinas fenólicas utilizando algumas frações obtidas pela destilação do alcatrão de *Eucalyptus*, bem como a comparação de algumas propriedades daquelas resinas com as de resinas preparadas diretamente do fenol e do m-cresol. Pretende-se com isto destacar as potencialidades do alcatrão como matéria-prima na produção de resinas fenólicas e da HMTA como agente de cura destas resinas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL E DISCUSSÃO

### 2.1. Obtenção das Frações de Alcatrão

O alcatrão bruto (2,0 kg) foi submetido a uma destilação simples, obtendo-se duas frações: uma que destilou até 120°C, (380 g) e outra entre 120-270°C (680 g). Esta última fração foi destilada novamente, utilizando-se uma coluna de Vigreux de 30 cm; quatro frações foram recolhidas nesta segunda destilação como mostra a Tabela 1.

*Análise das frações:* As frações A2 e A3 foram submetidas à análise por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian 1400, com temperatura programada (10°C/min) e utilizando-se uma coluna OV-101 a uma temperatura inicial de 90°C. A complexidade destas frações foi comprovada pelo grande número de picos registrados em seus cromatogramas; quatro constituintes foram identificados, como mostra a Tabela 2. Os cromatogramas mostraram que o corte na destilação não foi suficiente para separar componen-

Tabela 1. Frações recolhidas na segunda destilação do alcatrão

Fração	Faixa de temperatura/°C	Quantidade/%
Água	até 100	5,4
A1	100-180	5,7
A2	180-230	8,2
A3	230-270	9,5

**Tabela 2.** Componentes das frações A2 e A3 identificados por cromatografia gás-líquido

Pico	Tempo de Retenção/min	Componente	A2/%	A3/%
I	2,25	fenol	8,4	2,7
II	3,45	guaiacol + cresóis	21,5	8,4
III	5,70	2,6-dimetoxifenol	11,8	29,8
IV	6,35	4-metil-2,6-dimetoxifenol	0,6	1,2

tes, uma vez que os mesmos constituintes são encontrados em ambas as frações. Entretanto a fração A2 mostra-se rica em constituintes derivados do guaiacol e de cresóis, enquanto que a fração A3 mostra-se rica em 2,6-dimetoxifenol e seus homólogos superiores.

## 2.2. Preparação das Novolacas

Adicionou-se o paraformaldeído a 100 ml de água e 1 ml de HCl concentrado. Esta mistura foi aquecida e o vapor borbulhado sobre o material fenólico. Após toda a dissolução do paraformaldeído, a solução foi adicionada ao material fenólico e a mistura de reação foi mantida sob refluxo durante cerca de 15 minutos.

Após o refluxo procedeu-se à destilação da água da mistura, obtendo-se um material viscoso. Foram preparadas as novolacas do fenol, m-cresol e das frações A2 e A3 da destilação do alcatrão. A Tabela 3 mostra as quantidades dos materiais utilizados na preparação de cada uma das novolacas.

Na preparação das novolacas, quando se misturam os reagentes ocorre uma turvação após certo tempo de ebulição e a resina precipita da solução sob a forma de gotas. Em seguida formam-se duas camadas, a camada inferior sendo a resina e a superior consistindo não apenas da água, proveniente da solução de paraformaldeído e produzida na reação, mas também de substâncias fenólicas e formaldeído que não reagiram, além de uma pequena quantidade de resina solúvel em água. Mantendo-se o aquecimento por um tempo superior a 15 minutos é possível obter um pequeno aumento no rendimento.

**Análise das novolacas:** A Tabela 4 contém os dados de algumas propriedades determinadas para as novolacas. Apesar destas novolacas terem apresentado aspectos diferentes, os valores encontrados para os índices de refração são muito próximos, o mesmo ocorrendo para os valores de densidade.

**Tabela 3.** Quantidades de reagentes utilizados na preparação das novolacas

Massa de Fenóis/g	Massa de Paraformaldeído/g
fenol-241	25
m-cresol-270	25
fração A2-210	21
fração A3-230	23

**Tabela 4.** Propriedades físicas das novolacas obtidas

Novolaca	Índice de Refração (22°C)	Densidade (23°C)	Viscosidade (37,8°C) SSF
		g/cm <sup>3</sup>	
fenol	1,6052	1,223	1213
m-cresol	1,5652	1,090	76
A2	1,5238	1,130	15
A3	1,5565	1,067	328

de. Em relação à viscosidade foram encontrados valores bem distintos; o fato da novolaca de fenol ser muito mais viscosa sugere que esta apresenta um número de ligações cruzadas maior em relação às demais.

As novolacas obtidas são solúveis em etanol, clorofórmio e acetona; em tetracloreto de carbono as resinas se mostram pouco solúveis.

Além da determinação de propriedades físico-químicas, as novolacas também foram analisadas por espectroscopia no infravermelho (Perkin-Elmer 237B) e ressonância magnética nuclear protônica a 60 MHz (Varian EM-360A).

Embora diferentes tipos de compostos fenólicos tenham sido utilizados na preparação das novolacas, o espectro no infravermelho destas resinas são comparáveis em diversas regiões. Dentre as bandas comuns destacam-se: 3300, 1200 e 1100 cm<sup>-1</sup> (OH, fenólica); 1600 e 900-650 cm<sup>-1</sup> (núcleo benzênico substituído) e 1250 cm<sup>-1</sup> (C-O-aromática). Além destas bandas pode-se ainda observar nos espectros das novolacas de m-cresol, A2 e A3, bandas em 2910 e 1470 cm<sup>-1</sup> (CH, alifática)<sup>10</sup>.

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H (60 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) apresentam, em todos os casos multipletos (6, 4-7, 4 δ) característicos de prótons aromáticos. Os sinais na região 5,7-6,4 δ são devidos a prótons hidroxílicos, pois desaparecem após a adição de D<sub>2</sub>O e aqueles que aparecem na região 3, 6-4, 0 δ nos espectros das novolacas de fenol e m-cresol são devidos a prótons metilênicos das ligações cruzadas entre as posições orto e para dos núcleos fenólicos. O espectro de RMN<sup>1</sup>H da novolaca de m-cresol também mostra sinais em 2, 13 e 2,36 δ referentes a prótons de grupos metila ligados a anel aromático com diferentes vizinhanças. A presença de fenóis metoxilados nas frações de alcatrão, indicada na análise cromatográfica, é confirmada por singletos na região de 4,0 δ, que aparecem nos espectros de RMN<sup>1</sup>H das novolacas de A2 e A3; ainda nesses espectros aparecem sinais referentes a prótons não identificados provavelmente presentes em componentes do alcatrão.

## 2.3. Cura das Novolacas com HMTA

A HMTA foi dissolvida em clorofórmio (solubilidade: 0,1 g/ml) e adicionada às novolacas. Esta mistura foi colocada em um banho de óleo e mantida sob leve agitação, controlando-se rigorosamente a temperatura (120°C para as resinas de fenol e m-cresol, e 140°C para as de alcatrão). O clorofórmio foi destilado e percebeu-se um aumento gradual da viscosidade da mistura. Foram retiradas alíquotas da resina e resfriadas<sup>11</sup>; o ponto de cura é atingido.

quando a amostra se torna dura e quebradiça. A resina foi vertida em um molde e resfriada até a temperatura ambiente.

As proporções de HMTA utilizadas no processo de cura foram diferentes para cada novolaca (Tabela 5).

*Análise das resitas:* As resinas curadas (resitas) foram submetidas a determinações de densidade, testes mecânicos e elétricos e a análise por espectroscopia no infravermelho (Perkin-Elmer 2378).

As quantidades de HMTA indicadas na Tabela 5 produzem resinas duras e quebradiças. As resinas de alcatrão tanto antes como depois da cura são de cor preta. Contudo a cor tem pouca relação com as propriedades das resinas<sup>12</sup>.

Uma das proposições para justificar a cor<sup>13</sup> atribui esta a ligações azometina produzidas por possíveis benzilaminas que podem se formar quando se utiliza HMTA no processo de cura.

Os espectros no infravermelho das resitas apresentam características que as distinguem das novolacas correspondentes. De imediato percebe-se uma redução na intensidade da banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$  (OH, fenólica), provavelmente devido à variação na interação das pontes de hidrogênio. Além desta, observou-se duas outras bandas pronunciadas em  $2900$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das resitas de fenol e A3, que podem ser atribuídas à presença de HMTA livre<sup>15</sup>, enquanto que a banda em  $2900\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das resitas de m-cresol e A2 provavelmente se deve apenas ao grupo C-H-alifático, uma vez que nesses espectros não aparecem bandas pronunciadas a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . A banda intensa em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que aparece nos espectros das resitas (superpostas a outras bandas no caso de A2 e A3) é característica de deformação axial de C = N e pode ser atribuída à presença de ligações azometina, que também contribuem para a cor das resinas.

As resitas de A2 e A3 possuem densidade igual a  $1,22$  e  $1,25\text{ g/cm}^3$ , respectivamente. A densidade das resinas sem carga, em geral, varia dentro da faixa de  $1,27$ - $1,32\text{ g/cm}^3$ .<sup>12</sup>

Os testes mecânicos e elétricos permitiram apenas uma avaliação qualitativa das propriedades das resinas. O fato de não se ter adicionado carga às resinas teve influência nos resultados de ambos os testes. As resitas de alcatrão apresentam resistência ao impacto menor que  $0,01\text{ N.m}$ , o que significa que elas são pouco resistentes. Os ensaios para a determinação da tangente de perdas nas resitas de alcatrão não permitiram que se chegasse a valores definidos, estando fora da escala do equipamento de medição (ponte de Schering); este ensaio mostrou que a tangente de perdas é ele-

vada indicando que resitas de alcatrão sem carga não são isolantes eficientes. Resinas preparadas com adição de cargas apresentam melhores propriedades mecânicas e elétricas.

### 3. CONCLUSÃO

Os testes a que foram submetidas as resitas, se não permitiram que se chegasse a uma avaliação precisa de suas propriedades mecânicas e elétricas, pelo menos não foram desanimadores. Acreditamos que um estudo sobre a influência de cargas sobre essas propriedades possa conduzir a resultados que permitam concluir sobre a viabilidade de aplicação das resinas de alcatrão.

Uma das principais perspectivas apresentadas pelo trabalho é a possibilidade da utilização do alcatrão para fins mais nobres, uma vez que o mesmo tem sido empregado quase que exclusivamente como fonte de combustível. O baixo custo aliado ao alto teor de compostos fenólicos torna o alcatrão uma importante fonte de matéria prima na produção de resinas fenólicas.

Finalmente conclui-se que a HMTA atua com eficiência no processo de cura de resinas fenólicas preparadas a partir de fenol, m-cresol e frações da destilação do alcatrão.

### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Knop, A.; Pilato, L.A.; "Phenolic Resins", Springer-Verlag; Berlin (1985).
- Baekeland, L.H.: US-PS 942.699 (July 13, 1907).
- Miles, D.C.; Briston, J.H.; "Tecnologia dos Polímeros", Editora da Universidade de São Paulo; São Paulo (1975).
- Holmes, E.L.; Megson, N.J.L.; *J.Soc.Chem.Ind. (London)* (1933) 2AT-52, 415.
- Megson, N.J.L.; *J.Soc.Chem.Ind. (London)* (1933) 2AT-52, 420.
- Freeman, J.H.; Lewis, C.W.; *J.Am.Chem.Soc.* (1954) 76, 2080.
- Golding, B.; "Polymers and Resins", D. Van Nostrand Company, Inc.; Princeton (1985).
- Bayer, E.M.; "Química de las Materias Plásticas", Editorial Científico-Médica; Barcelona (1965).
- Saunders, K.J.; "Organic Polymer Chemistry", Chapman & Hall Ltd., London (1973).
- Welcher, F.J.; "Standard Methods of Chemical Analysis", Krieger Publishing Company, Inc.; Florida (1966).
- Campbell, T.W.; Soremsem, W.R.; "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc.; New York (1961).
- Tucker, W.J.; "Plásticos para Material Elétrico", Editorial Gustavo Gili, S.A.; Barcelona (1949).
- Zinke, A.; Pucher, St.; *Monatsh.* (1948) 79, 26.
- Haslam, J.; Willis, H.A.; "Identification and Analysis of Plastics", D. Van Nostrand Company, Inc.; New Jersey (1965).

**Tabela 5.** Proporções em massa de HMTA utilizadas nas curas

Novolaca	Relação resina : HMTA
fenol	1 : 0,6
m-cresol	1 : 0,1
A2	1 : 0,5
A3	1 : 0,6