

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Química de Araraquara

GUILHERME GUIMARÃES MOREIRA

PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ACETONA E FENOL

ARARAQUARA

2022

GUILHERME GUIMARÃES MOREIRA

PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ACETONA E FENOL

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Estadual Paulista, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ossamu Hojo

ARARAQUARA

2022

GUILHERME GUIMARÃES MOREIRA

PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ACETONA E FENOL

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) como requisito parcial para obtenção da conclusão do curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Araraquara, 31 de janeiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

ASSINATURA DIGITAL

Professor Dr. Ossamu Hojo
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

ASSINATURA DIGITAL

Professor Dr. Elias de Souza Monteiro Filho
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

ASSINATURA DIGITAL

Professor Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

ARARAQUARA

2022



Datas e horários baseados no fuso horário (GMT -3:00) em Brasília, Brasil
Sincronizado com o NTP.br e Observatório Nacional (ON)
Certificado de assinatura gerado em 29/01/2022 às 18:28:48 (GMT -3:00)

FOLHA DE APROVAÇÃO FINAL TCC.pdf

ID única do documento: #f5bade69-7eba-4a85-8951-6eddb08d4e04

Hash do documento original (SHA256): 17b60a47a9e7372d8dac54122ecf9168acafd10ef9fafa3b2b50d69a7b447e0a

Este Log é exclusivo ao documento número #f5bade69-7eba-4a85-8951-6eddb08d4e04 e deve ser considerado parte do mesmo, com os efeitos prescritos nos Termos de Uso.

Assinaturas (3)

- ✓ **Ossamu Hojo (Participante)**
Assinou em 30/01/2022 às 09:30:20 (GMT -3:00)
- ✓ **Gustavo Nakamura Alves Vieira (Participante)**
Assinou em 31/01/2022 às 08:52:01 (GMT -3:00)
- ✓ **Elias de Souza Monteiro Filho (Participante)**
Assinou em 31/01/2022 às 18:09:54 (GMT -3:00)

Histórico completo

Data e hora

31/01/2022 às 18:09:54
(GMT -3:00)

Evento

Elias de Souza Monteiro Filho (Autenticação: e-mail elias.monteiro@unesp.br; IP: 191.241.19.134) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

29/01/2022 às 18:28:50
(GMT -3:00)

Guilherme Guimarães Moreira solicitou as assinaturas.

Data e hora

30/01/2022 às 09:30:20
(GMT -3:00)

Evento

Ossamu Hojo (Autenticação: e-mail ossamu.hojo@unesp.br; IP: 187.66.90.140) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

31/01/2022 às 08:52:01
(GMT -3:00)

Gustavo Nakamura Alves Vieira (Autenticação: e-mail gustavo.vieira@unesp.br; IP: 45.6.149.205) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

31/01/2022 às 18:09:57
(GMT -3:00)

Documento assinado por todos os participantes.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Lúcia e Sebastião, pelo apoio durante todo decorrer de minha graduação.

Ao Prof. Dr. Ossamu Hojo, pela orientação, além deste trabalho, pessoal e profissional.

Ao meu ilustre amigo e engenheiro cartógrafo, Prof. MSc. Guilherme Zavatti Ceccato pelo apoio, orientação, suporte e amizade ao longo desses anos.

Aos amigos de coração Gabriel Ceccato e Wagner Sarmento pela parceria e amizade.

“A coragem não é a ausência de medo, mas o triunfo sobre ele. O homem corajoso não é aquele que não sente medo, mas aquele que conquista por cima do medo.”

(Nelson Mandela)

RESUMO

A indústria química, desde seus primórdios, proporcionou, a partir da inovação tecnológica, a produção e o aperfeiçoamento de diversos tipos de insumos que são fundamentais para a vida moderna mundial. Dentre estes, a acetona e o fenol se destacam como importantes matérias-primas, em face das mais variadas formas de aplicações e por serem uma opção viável do ponto de vista econômico. Este trabalho teve por objetivo apresentar um histórico bem como a descrição do processo industrial e a importância econômica de produção da acetona e fenol. Apesar da existência de outros processos industriais que visam a produção dessas matérias-primas, há uma que possui forte e relevante destaque na comunidade industrial: o processo Hock, cujo princípio é baseado na oxidação do cumeno, posteriormente ocorrendo a clivagem ácida, do hidroperóxido de cumeno, que por fim, gera a acetona, fenol e o alfa-metilestireno. Estes produtos possuem muitas aplicabilidades: a acetona, por exemplo, é um solvente orgânico utilizado na indústria de tintas, couro artificial, adesivos e farmacêutica, ao passo que o fenol tem grande aplicação na indústria de resinas e policarbonato, onde ambos estão intimamente ligados a indústria de alto valor agregado.

Palavras-chave: Reação de Oxidação. Acetona. Fenol. Cumeno. Processos.

ABSTRACT

The chemical industry, from its inception, provided, from technological innovation, the production and improvement of various types of inputs that are essential for modern world life. Among these, acetone and phenol stand out as important raw materials, given the most varied forms of applications and for being a viable option from an economic point of view. This work aimed to present a history as well as a description of the industrial process and the economic importance of the production of acetone and phenol. Despite the existence of other industrial processes aimed at the production of these raw materials, there is one that has a strong and relevant prominence in the industrial community: the Hock process, whose principle is based on the oxidation of the cumene, subsequently occurring the acidic cleavage of the hydroperoxide of cumene, which ultimately generates acetone, phenol, and alpha-methylstyrene. These products have many applicability: acetone, for example, is an organic solvent used in the paint, artificial leather, adhesive and pharmaceutical industries, while phenol has wide application in the resin and polycarbonate industry, where both are closely linked to high added value industry.

Keywords: Oxidation Reaction. Acetone. Phenol. Cumene. Process

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. HISTÓRICO DA ACETONA E FENOL	3
3. IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA ACETONA E DO FENOL	6
4. DADOS BRASILEIROS	9
5. EVOLUÇÃO DAS ROTAS	16
5.1 VIAS ALTERNATIVAS DO FENOL	16
a) SULFONAÇÃO DE BENZENO	16
b) OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO	16
c) OXIDAÇÃO DO TOLUENO	16
d) CLORAÇÃO DO BENZENO	17
e) OXICLORAÇÃO CATALÍTICA DO BENZENO	17
5.2 VIA ALTERNATIVA DA ACETONA	17
a) DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL	17
b) OXIDAÇÃO DO PROPENO.....	18
c) OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO ISOPROPANOL.....	18
5.3. OXIDAÇÃO DO CUMENO	18
6. ESTUDO DO PROCESSO HOCK	20
6.1 ETAPAS DO PROCESSO	20
a) OXIDAÇÃO DO CUMENO.....	20
b) CONCENTRAÇÃO DO HIDROPERÓXIDO DE CUMENO.....	23
c) DECOMPOSIÇÃO DO HIDROPERÓIDO DE CUMENO	24
d) NEUTRALIZAÇÃO.....	26
e) DESTILAÇÃO EM COLUNAS	27
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
8. SÍNTESE E INTEGRAÇÃO COM O CURSO.....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1. INTRODUÇÃO

Processos químicos correspondem a conjuntos de processos unitários e operações unitários que provocam transformações físicas ou químicas em um material ou misturas de materiais. O objetivo dos processos químicos é a obtenção de produtos com valor comercial agregado a partir de matérias primas selecionadas ou disponíveis.

Os processos químicos são, do ponto de vista de produção industrial, desenvolvidos dentro denominada indústria química que se ramifica em diversas áreas. A definição do termo “processo químico” é tão abrangente que engloba diversos setores industriais como os metalúrgicos, nucleares, farmacêuticos, petroquímicos, plásticos, cerâmicos, de síntese de produtos inorgânicos, orgânicos, ou bioquímicos etc.

Embora a maioria das transformações englobe conversões químicas (ou bioquímicas), em alguns processos ocorrem apenas transformações físicas da matéria. A destilação do petróleo para obtenção de algumas frações, a obtenção do açúcar da cana e a extração de óleos vegetais, são exemplos típicos de processos químicos onde não ocorrem conversões químicas.

Além disso, mesmo naqueles processos em que a conversão química é a operação principal, uma série de operações físicas preliminares são necessárias para a preparação da matéria prima (aquecimento ou resfriamento, por exemplo) e seu transporte até o equipamento de reação (reator) bem como para o tratamento, purificação e transporte do subproduto do reator para a obtenção do produto (um ou mais (SHREVE e BRINK, 1980; OLIVEIRA, 2015).

A indústria química gera alguns produtos, tais como a acetona e o fenol, no qual a primeira é muito usada como um solvente orgânico, sobretudo na geração de tintas e vernizes, além de ser aplicada em variados processos da indústria como reagente.

Além disso, um dos principais e mais comuns usos da acetona, assim como o fenol, é na fabricação do Bisfenol-A (BPA), cuja principal utilização se concentra na produção de policarbonato e resinas epóxi. Já o fenol é um objeto de grande relevância na indústria de polímeros, visto suas amplas aplicações em materiais como o nylon, resinas fenólicas e plásticos. Ainda neste contexto, há aplicações do fenol em

diversos tipos de sínteses orgânicas, envolvendo, sobretudo, reações de nitração que são muito úteis e visto em processos agrícolas e farmacêuticos (OLIVEIRA, 2015).

Neste sentido, dados mostram que o consumo, tanto a acetona quanto o fenol, vêm aumentando durante os últimos anos, fornecendo fortes expectativas de uma expansão ainda maior na sua demanda. No continente asiático, há um maior destaque no mercado do uso do fenol e acetona, visto que apresentou um grande crescimento na sua demanda e com tendências de que este crescimento seja contínuo e mantido nos próximos anos (ICIS, 2010).

Com o passar do tempo e o advento da tecnologia do processo Hock, se tornou possível a produção de acetona e fenol como produtos de um único processo, por meio de reagentes relativamente mais baratos tais como o benzeno, o propeno e o ar. Em face disto, o referido processo substituiu até mesmo os antigos processos cujo objetivo era produzir acetona, como a desidrogenação do isopropanol ou a oxidação do propileno (CARDOSO, 2006).

Este trabalho teve por objetivo efetuar uma análise histórica e econômica da produção de acetona e fenol do processo Hock, bem como detalhamento do processo industrial.

2. HISTÓRICO DA ACETONA E FENOL

A produção industrial da acetona iniciou-se na Primeira Guerra Mundial, e foi possível apenas com o desenvolvimento de um processo fermentativo a partir de carboidrato, realizado por Chaim Weizmann, um químico russo. Neste processo, Weizmann utilizou uma bactéria, inicialmente desconhecida, que depois foi identificada como sendo a *Clostridium acetobutylicum* (WEIZMANN e HAMLYN, 1920).

Os primeiros processos de geração do fenol datam do século 19, quando o mesmo era derivado, principalmente de alcatrão de carvão e aplicado na produção de desinfetantes e ácido salicílico. Já, no início século 20, o fenol foi produzido a partir do benzeno, tecnologias de cloração e sulfonação com o objetivo de sustentar a crescente expansão da indústria de resina fenólica, sobretudo após a Primeira Guerra Mundial (SCHMIDT, 2004).

Em meados da década de 40, mais especificamente, em 1942, quando o russo Rudolf Yur'evich Udris foi o primeiro do cientista a isolar o hidroxiperoxido de cumeno (HPC), a partir da oxidação do cumeno, descobrindo assim a reação de catálise ácida para conversão de HPC em fenol e acetona (ZAKOSHANSKY, 2007).

O autor supracitado mencionou ainda que, em 1943, Mark Semyonovich Nemtsov e colaboradores desenvolveram um processo industrial a fim de oxidar o cumeno para a obtenção do HPC, e degradar este, por ácido, para gerar acetona e fenol. No início de 1944, Hoch, de forma independente, descobriu a reação catalisada por ácido de decomposição do HPC e cinco anos depois duas unidades industriais de produção de acetona e fenol foram comissionadas pela primeira vez.

Nos anos de 1960, o desenvolvimento do cumeno, no processo de peroxidação, começou a se estabelecer de modo que, no fim dos anos 80 e inícios dos 90, mais de 90% da demanda mundial de fenol foi satisfeita pela rota cumeno. O refinamento do processo foi conduzido por várias forças de mercado, tais como: o crescente mercado de bisfenol-A que foi impulsionado pela demanda das indústrias eletrônica e automotiva para resinas epóxi e policarbonato e o crescimento mercado de resinas fenólicas (TYMAN, 1996; SCHMIDT, 2005).

Neste sentido, Zakoshansky (2007) cita ainda que o processo, por meio do cumeno, de produção de acetona e fenol é um dos únicos que possuem de alto volume petroquímico e que gera, simultaneamente, dois produtos a partir de único reagente. Logo, a eficiência do processo do cumeno e sua grande aplicabilidade norteou os estudos de cientistas por décadas, mesmo se tratando de um processo altamente complexo e perigoso.

De acordo com Schmidt (2004), atualmente o mercado de fenol se expande a partir de muitas tecnologias desenvolvidas ao longo do tempo e da produção e aplicações em diversos tipos de outros produtos. Neste contexto, a competição por melhores produtos e preço tornou-se tão evidentes que, os fornecedores dessa tecnologia têm sido orientados a melhorar o rendimento da produção, a segurança do processo e a qualidade do produto (fenol / acetona) para permanecer competitivo.

A acetona é um reagente extremamente útil e, industrialmente, uma das suas principais aplicações é na síntese do bisfenol A, uma importante matéria-prima para obtenção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi, presentes na constituição desde garrafas plásticas até automóveis. Também é utilizada como solvente na fabricação de tintas e vernizes

Sua capacidade na realização de condensações aldólicas da acetona também é explorada para obter derivados da dibenzilidenoacetona, eficazes como agentes de imagem para diagnosticar a doença de Alzheimer graças a sua afinidade pelas placas β -amilóides, característicos da doença (CUI et al., 2011)

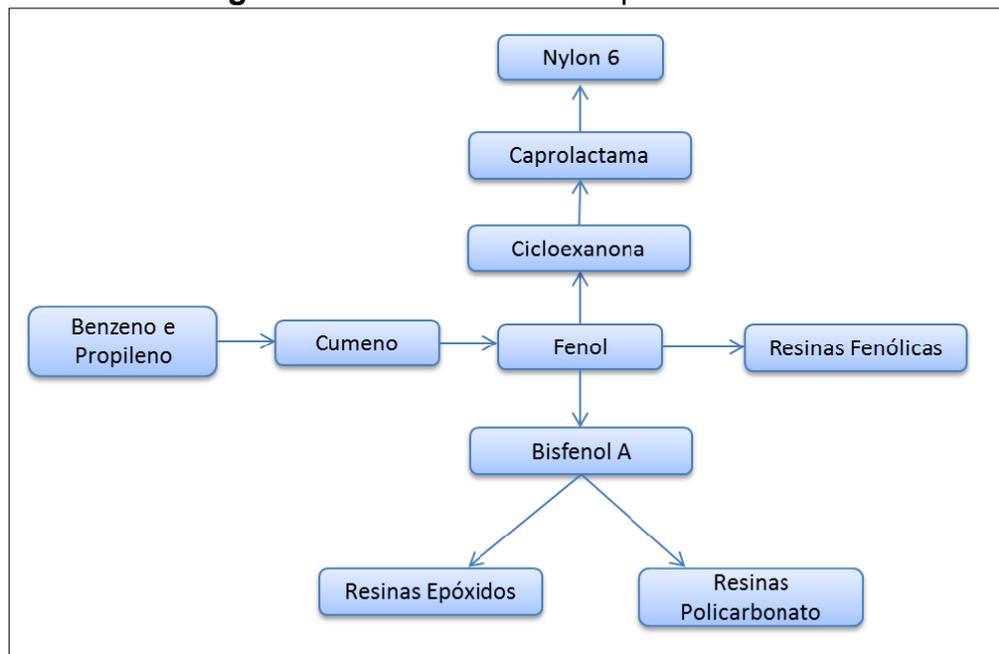
O fenol é uma matéria-prima de grande importância industrial. Suas aplicações primordiais são: fabricação de resinas fenólicas, do bisfenol A, um intermediário sintético para fabricação de resinas epóxi e policarbonato (WITTCOFF, REUBEN e PLOTKIN., 2004; HUANG et al., 2012).

Uma de suas maiores aplicações na fabricação de resinas a base de fenol-formaldeído. As resinas fenólicas são dotadas de grande resistência térmica, resistência química a água e produtos químicos, também possuem notáveis propriedades dielétricas, uma superfície rígida e grande ductibilidade. Podendo ser formuladas para demandas das indústrias elétricas, automotiva, de equipamentos e

adesiva, o custo de produção dessas resinas é relativamente baixo (HAUPT, 1994; WITTCOFF, REUBEN e PLOTKIN., 2004).

O consumo mundial de fenol vem ao longo dos últimos anos. Em 2020, esperava-se que sua demanda chegue a mais de 11 milhões de toneladas por ano (CARVALHO, 2006). A Figura 1 exemplifica os principais produtos obtidos a partir do fenol.

Figura 1: Produtos obtidos a partir do fenol



Fonte: Oliveira (2015)

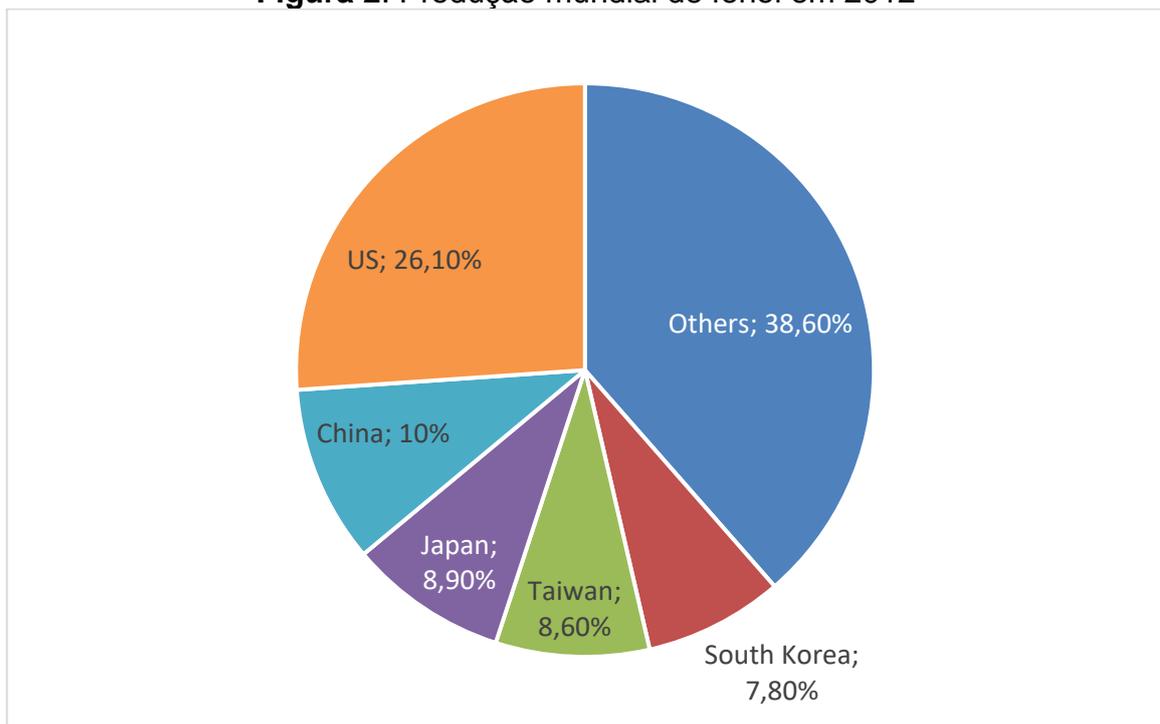
Thomas e Raja (2005) mostraram em seu trabalho que também é um intermediário imprescindível na produção do nylon 6, um dos muitos tipos de fibras sintéticas. Sendo a primeira fibra sintética produzida, o Nylon é uma poliamida que despertou grande interesse comercial devido a suas propriedades.

3. IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA ACETONA E DO FENOL

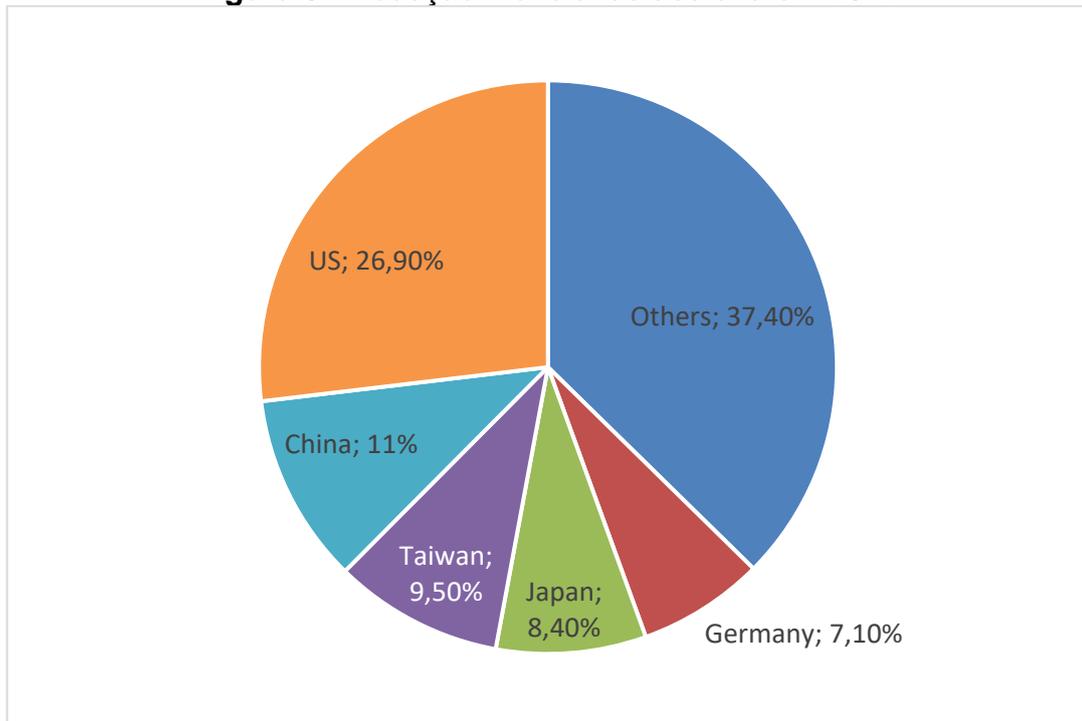
Em 2010, estimava-se que a capacidade limite do mercado para a acetona era de 6,7 milhões de toneladas/ano, os quais as empresas de maior destaque são a INEOS Phenol e a Shell. Neste sentido, o mercado deste produto no mundo é crescente e bastante promissor, sobretudo, em função da grande aplicabilidade e também pelo alto valor econômico do fenol, o subproduto da fabricação de acetona (ICIS, 2010).

As Figuras 2 e 3 mostram que os gráficos da produção mundial de fenol e acetona respectivamente, cuja preponderância é de países que possuem sólidos parques de industriais químicos que transformam as matérias primas em produtos de altíssimo valor agregado.

Figura 2: Produção mundial de fenol em 2012



Fonte: Merchant Research & Consulting LTD (2012)

Figura 3: Produção mundial de acetona em 2012

Fonte: Merchant Research & Consulting LTD (2012)

Neste sentido, uma das demandas que mais cresce no mercado de acetona é na indústria de eletrônicos, devido a utilização de MMA (metil metacrilato) na produção de telas LCD's no crescente uso de bisfenol-A na indústria de plásticos e antioxidantes (ICIS, 2010). As Figuras 4 e 5 mostram que, a maior parte do fenol produzido no mundo é usado na síntese de BPA e na indústria de resinas fenólicas.

Os países asiáticos mostram ser o mercado com maior crescimento da demanda por fenol, ao passo que na Europa e América do Norte têm permanecido estagnada. As tendências indicam que a Ásia continuará tendo o maior crescimento e que Europa e América do Norte crescerão moderadamente (ICIS, 2016).

Figura 4: Demanda mundial de acetona em 2016



Fonte: Merchant Research & Consulting LTD (2016)

Figura 5: Demanda mundial de acetona em 2016



Fonte: Merchant Research & Consulting LTD (2016)

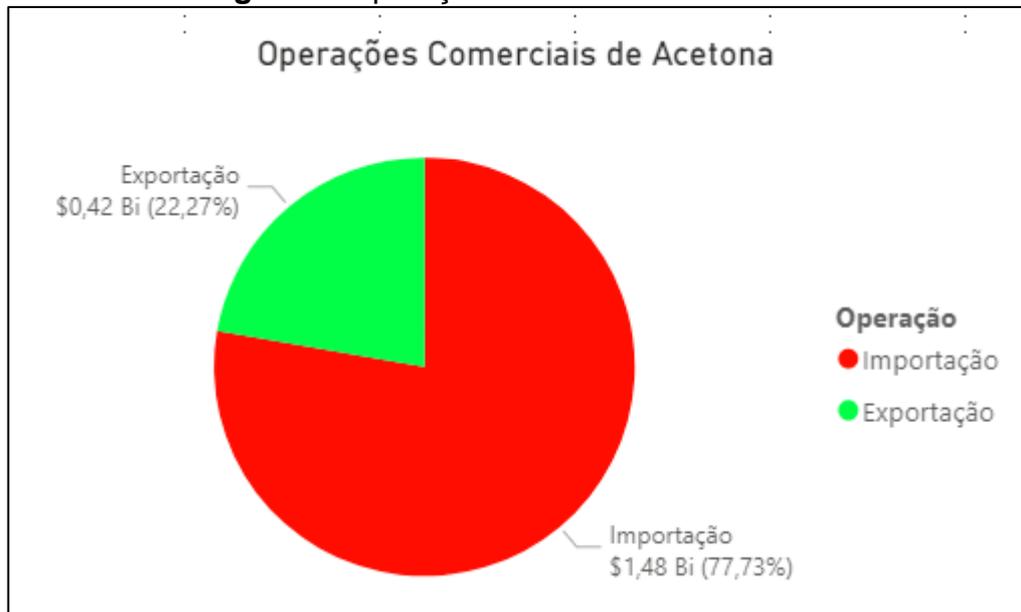
O mercado de acetona está intimamente ligado ao mercado do fenol, pois a maior parte da produção de Acetona atualmente é na forma de coproduto oriundo da produção de fenol (ICIS, 2016).

De acordo com um relatório da Expert Market Research, a demanda global de fenol foi de 11,4 milhões de toneladas em 2016 e há expectativas de que essa quantidade atinja 14,2 milhões de tonelada até 2022.

4. DADOS BRASILEIROS

Segundo dados do Comex Stat (2021), no período de 2010 a 2021, o Brasil teve déficit nas operações com acetona, importando cerca de 616 milhões de quilos de acetona enquanto exportou apenas 307 milhões de quilos. Essa diferença representou um valor de US\$ 1,06 bilhão de dólares no qual, em média, o valor da acetona exportada pelo Brasil foi de 1,379 dólares/kg de acetona e o valor da acetona importada pelo Brasil foi de 2,396 dólares/kg de acetona (Figura 6).

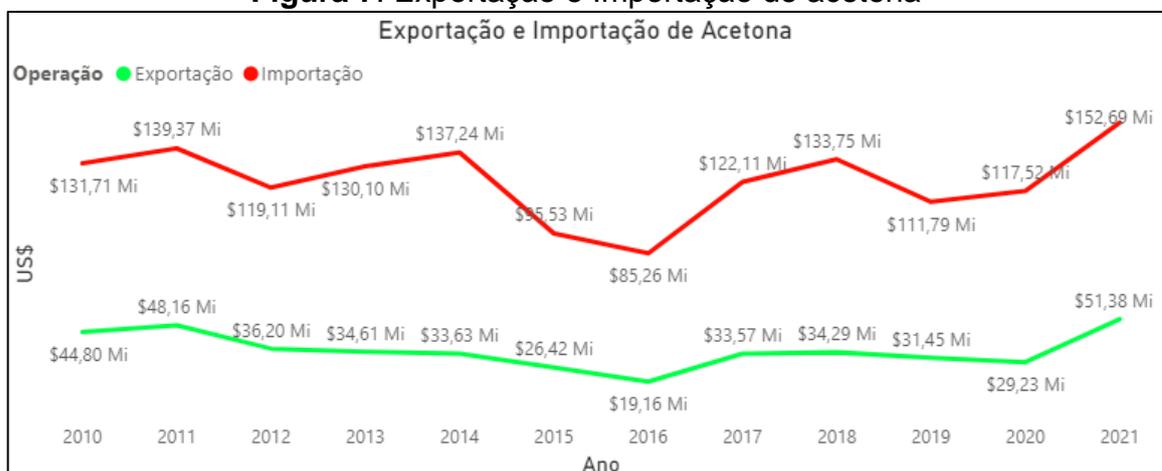
Figura 6: Operações comerciais de acetona



Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

Nesse período, observou-se um aumento de cerca de 16% na importação de acetona e de 14% em sua exportação (Figura 7).

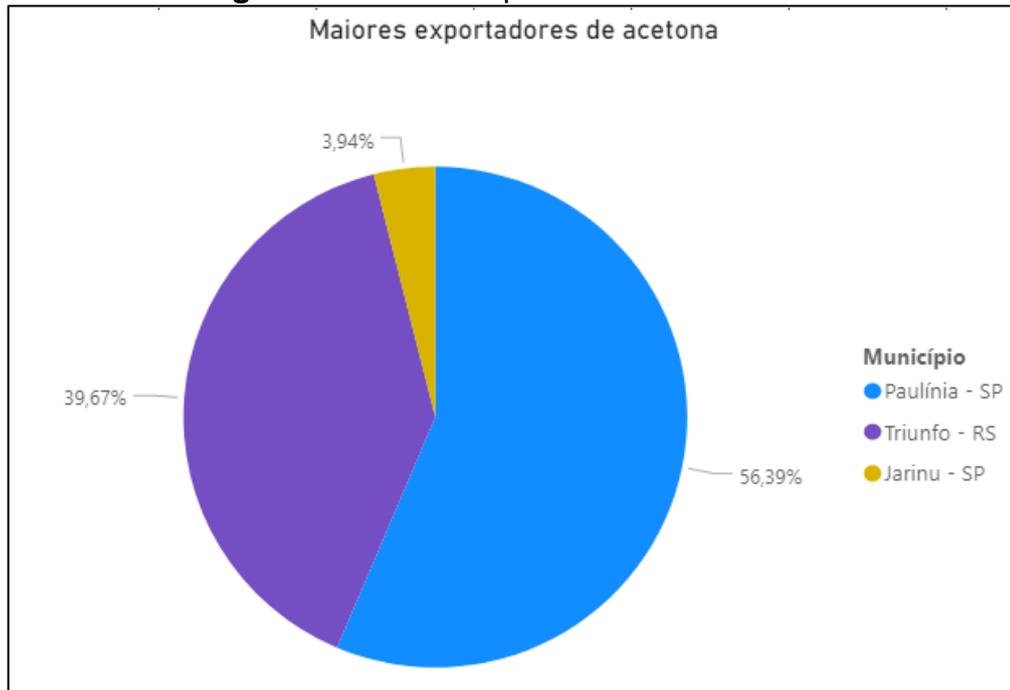
Figura 7: Exportação e Importação de acetona



Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

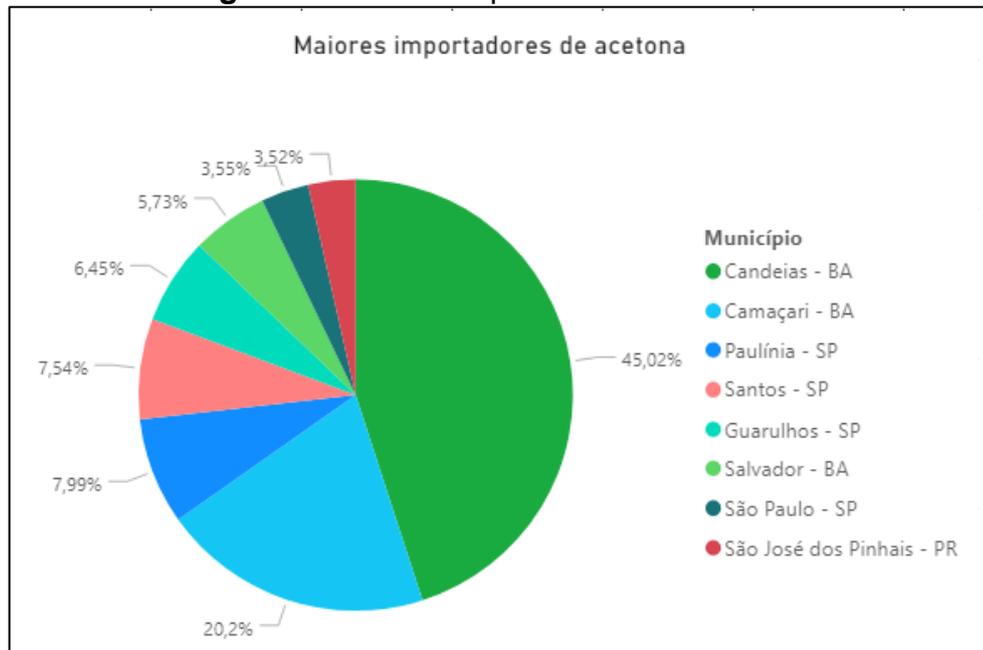
O Polo Industrial de Paulínia-SP, com forte participação da Rhodia Solvay, teve destaque como maior exportador de acetona, respondendo por 56,39% da exportação nacional. Em seguida, veio o polo industrial de Triunfo-RS, representado pela Braskem e Oxiteno respondendo por 39,67% da exportação nacional podendo ser observado na Figura 8 (REVISTA EXAME, 2010).

Figura 8: Maiores exportadores de acetona



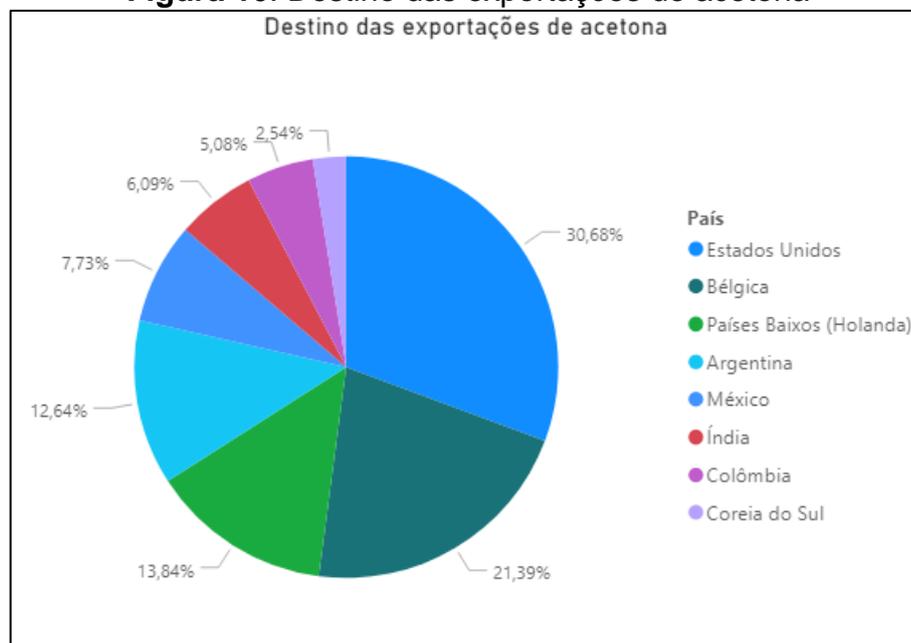
Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

De acordo com Prefeitura Municipal de Candeias (2020), o município Candeias-BA se destacou como maior importador nacional de acetona, respondendo por 61,49% da importação nacional. Seu polo industrial é representado por exemplo pela Dow Brasil e pela Refinaria Landulpho Alves, seguido respectivamente pelos Polos industriais de Camaçari e Paulínia (Figura 9).

Figura 9: Maiores importadores de acetona

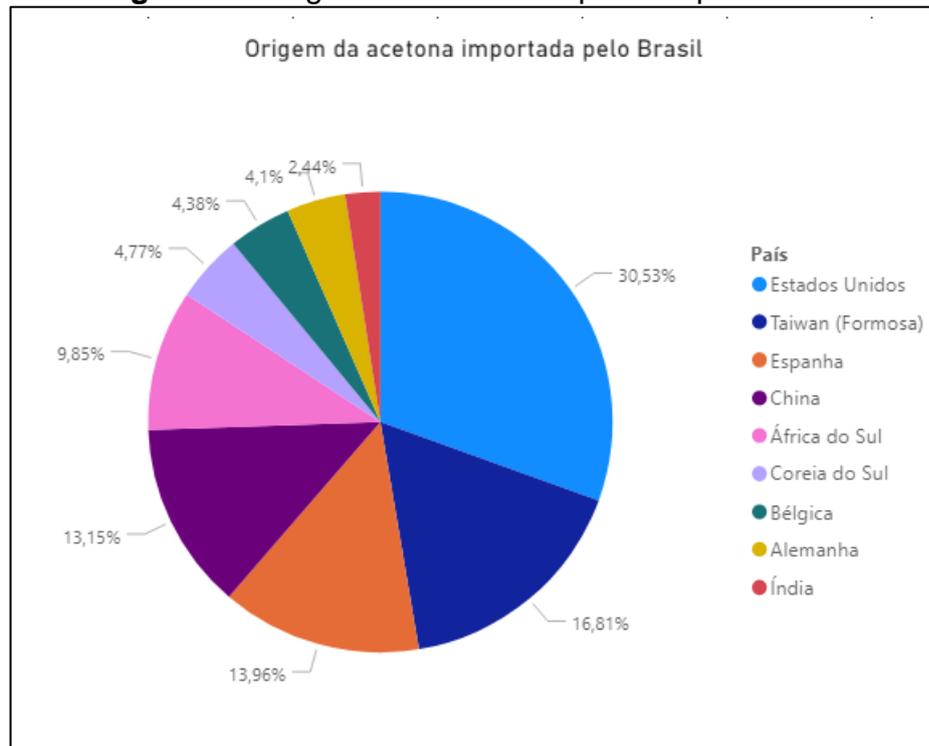
Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

No âmbito internacional, o destino das exportações de acetona são, principalmente os Estados Unidos, Bélgica, Holanda e Argentina (Figura 10) (COMEX STAT, 2021).

Figura 10: Destino das exportações de acetona

Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

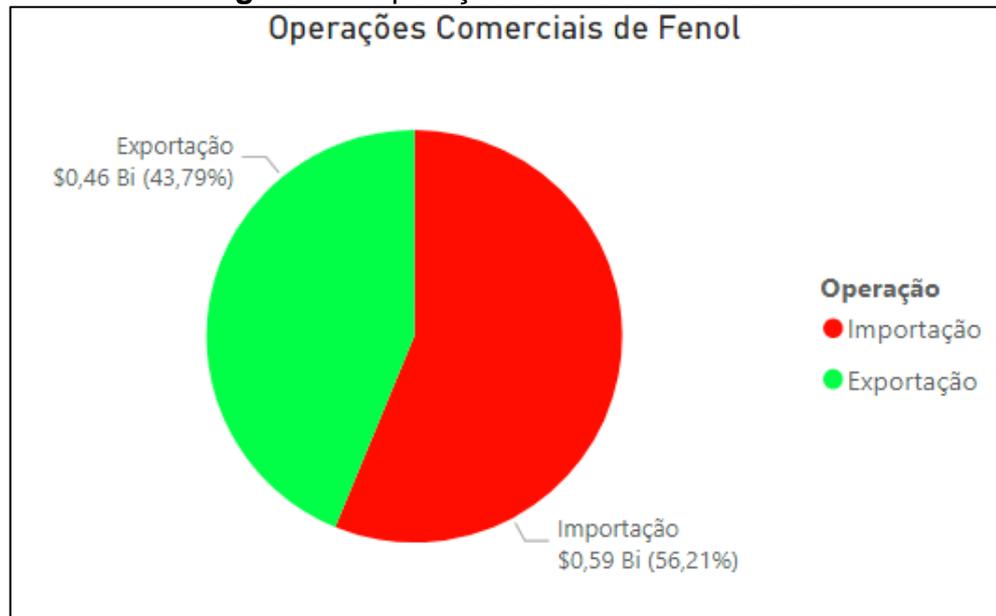
Já os países nos quais o Brasil importa acetona, estão, principalmente, EUA, Taiwan, Espanha, China e África do Sul (Figura 11) (COMEX STAT, 2021).

Figura 11: Origem da acetona importada pelo Brasil

Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

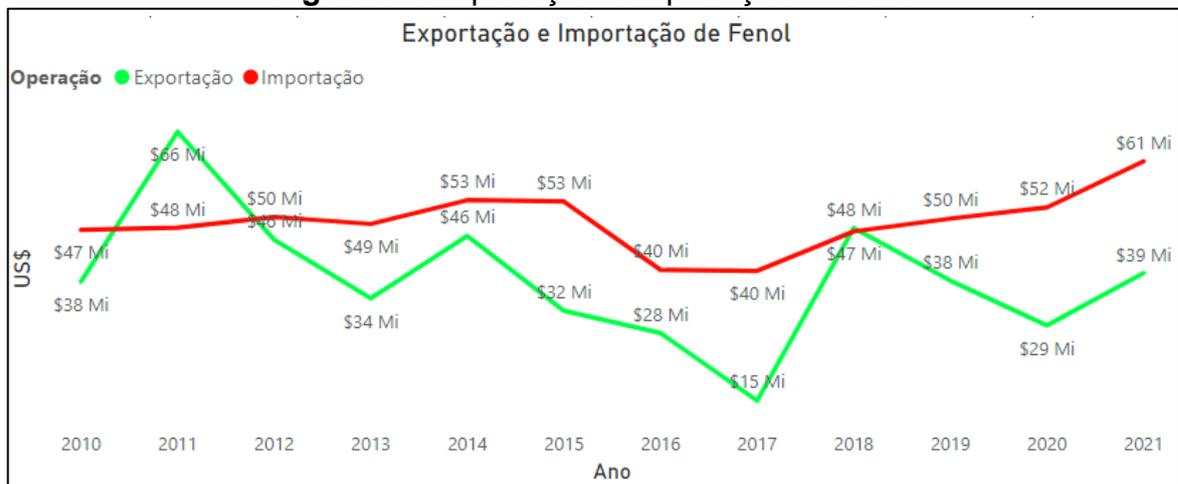
Com relação ao fenol, o Brasil também apresentou déficits nas operações comerciais. Apesar de ter exportado cerca 369 milhões de quilos de fenol e importado 189 milhões de quilos, houve um déficit de 0,13 bilhão de dólares (COMEX STAT, 2021).

Essa diferença se deve aos valores médios do fenol nas operações de exportação e importação que foram, nesse período, de 1,242 dólares/kg de fenol exportado pelo Brasil e 3,109 dólares/kg de fenol importado pelo Brasil (Figura 12) (COMEX STAT, 2021).

Figura 12: Operações comerciais de fenol

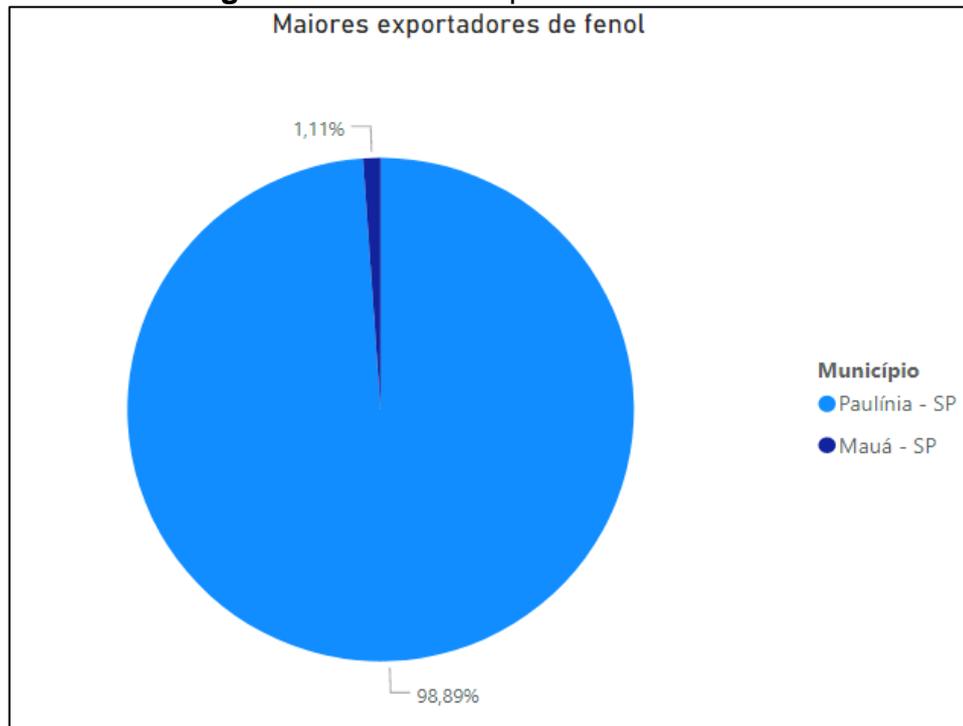
Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

Nesse período, observou-se um aumento de 29% das importações de fenol e um aumento de 2% das exportações (Figura 13) (COMEX STAT, 2021).

Figura 13: Exportação e importação de fenol

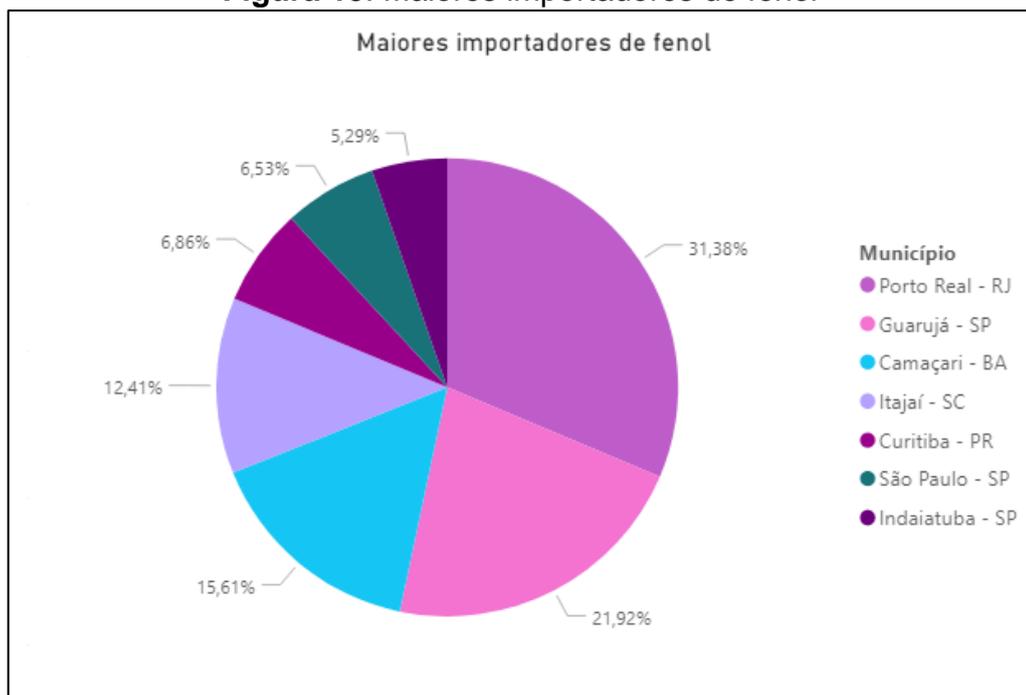
Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

O polo de Paulínia respondeu por quase totalidade das exportações de fenol no Brasil, com cerca de 99% do total (Figura 14) (COMEX STAT, 2021).

Figura 14: Maiores exportadores de fenol

Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

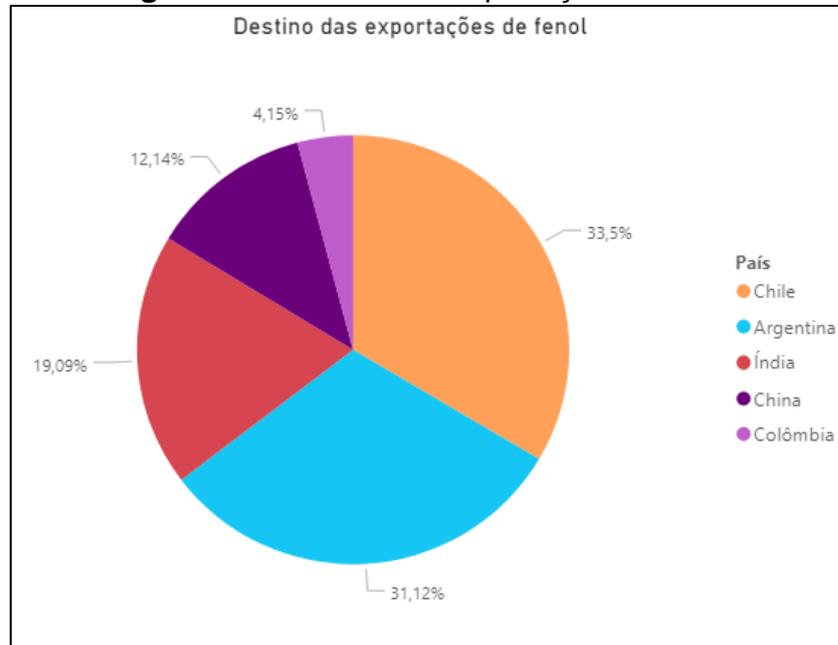
Como maiores importadores de fenol estiveram os municípios de Porto Real-RJ, Guarujá-SP, Camaçari-BA e Itajaí-SC, regiões de alta atividade industrial (Figura 15) (COMEX STAT, 2021).

Figura 15: Maiores importadores de fenol

Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

Como principais destinos do fenol exportado pelo Brasil, estiveram países do Mercosul (Chile e Argentina), Índia e China, importantes parceiros comerciais brasileiros (Figura 16) (COMEX STAT, 2021).

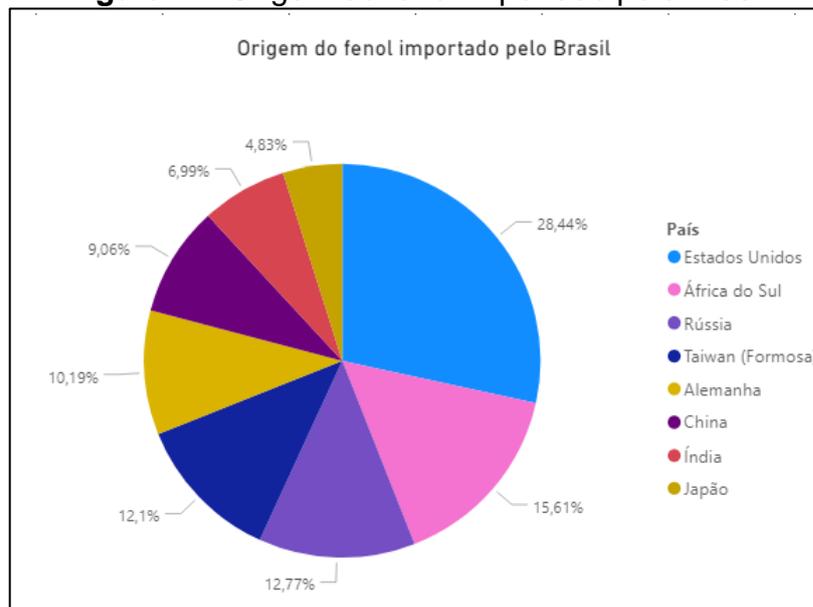
Figura 16: Destino das exportações de fenol



Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

Já entre os países nos quais o Brasil importa fenol, estão principalmente, EUA, África de Sul, Rússia, Taiwan, Alemanha, China, Índia e Japão (Figura 17) (COMEX STAT, 2021).

Figura 17: Origem do fenol importado pelo Brasil



Fonte: Adaptado de Comex Stat (2021)

5. EVOLUÇÃO DAS ROTAS

No cenário atual, mais de 90% do fenol produzido pela indústria é obtido por meio da oxidação do cumeno. Já a acetona é produzida como produto lateral na produção do fenol a partir da oxidação do cumeno, outras, porém, existem vias que foram descritas nos tópicos subsequentes (5.1 a 5.2) que foram descritas no Manual Econômico da Indústria Química – MEIQ (CARVALHO, 2006).

5.1 VIAS ALTERNATIVAS DO FENOL

a) SULFONAÇÃO DE BENZENO

Esse processo ocorre por meio de óleo (ácido sulfúrico fumegante), formando ácido benzenossulfônico, que é neutralizado com sulfito de sódio e fundido com soda cáustica, produzindo fenóxido de sódio. O fenóxido de sódio é acidificado por meio de dióxido de enxofre, o que provoca produção do fenol (CARVALHO, 2006).

b) OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO

Usualmente, parte-se da hidrogenação do benzeno para obtenção do cicloexano. Posteriormente, o cicloexano é oxidado cataliticamente em uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, que por sua vez, é desidrogenada em presença de catalisador gerando o fenol. A oxidação do cicloexano pode ocorrer em fase líquida a temperatura de 165° e pressão entre 8 e 10 atm, catalisado por cobalto ou, a 155 – 175°C sob pressão de 8 a 10 atm e catalisado por boro (CARVALHO, 2006).

c) OXIDAÇÃO DO TOLUENO

A Técnica desenvolvida pela Dow Chemical Co. se dá pela oxidação do tolueno por meio de ar realizada em duas fases. Na primeira fase, o tolueno é oxidado com excesso de ar em fase líquida a 130 – 140° e é catalisada com um sal de cobalto. A oxidação leva a formação de ácido benzoico que, na segunda etapa, é purificado por destilação fracionada. Posteriormente o ácido benzoico é transformado cataliticamente em benzeno dicarboxifenato, e então, em benzoato de fenila. Finalmente, o benzoato é hidrolisado em fenol e ácido benzoico, que é reciclado no processo (CARVALHO, 2006).

d) CLORAÇÃO DO BENZENO

Desenvolvido por Dow Chemical, o processo envolve a cloração, em presença de catalisador, do benzeno em fase líquida através do cloreto férrico, resultado em clorobenzeno. Posteriormente o clorobenzeno é purificado por destilação fracionada e por meio da reação com hidróxido de sódio é convertido a fenóxido de sódio. Com posterior reação com ácido clorídrico é formado então o fenol (CARVALHO, 2006).

e) OXICLORAÇÃO CATALÍTICA DO BENZENO

Idealizado pela Hooker-Raschig, a via envolve a mistura de benzeno, ácido clorídrico gasoso e cloro a 170- 230°C catalisada por cloreto de cobre e ferro sob suporte inerte. Dessa reação, resulta o clorobenzeno que é então purificado por destilação e em seguida hidrolisado, em presença de catalisador, com vapor d'água na presença de fosfato tricálcico ou sílica gel, resultando no fenol (CARVALHO, 2006).

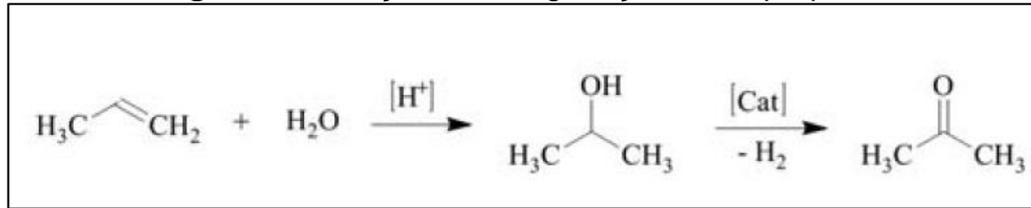
5.2 VIA ALTERNATIVA DA ACETONA

Atualmente, a rota dominante de produção de acetona é a rota do cumeno, responsável por de 6.10^6 toneladas de acetona por ano. A produção por meio de outras rotas tem contribuição de menos de 5% na capacidade mundial (WEBER et al., 2014).

a) DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL

Segundo Carvalho (2006), o processo, que pode ser realizado em fase líquida ou vapor, consiste na transformação do álcool secundário em sua cetona correspondente por meio de desidrogenação a 150°C sob pressão atmosférica e catalisada por níquel. O efluente do reator é então fracionado para que o álcool não convertido seja reciclado.

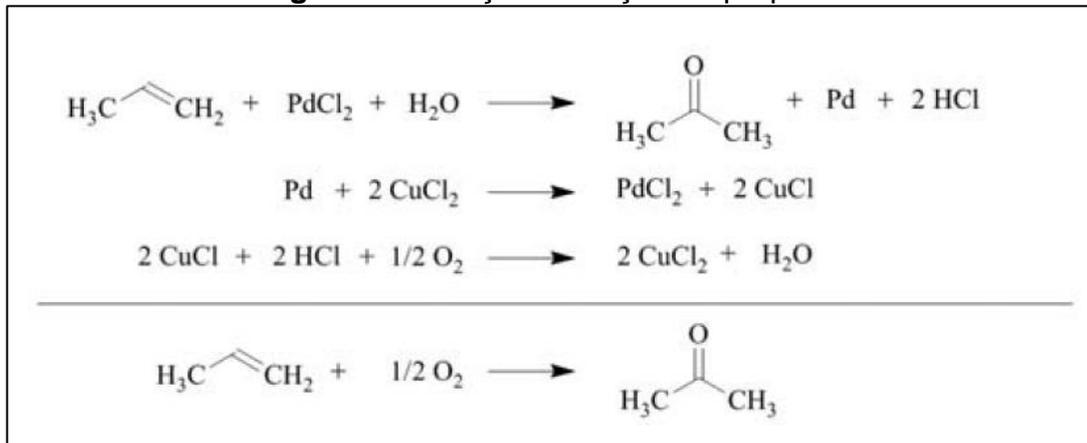
Por fim, Carvalho (2006) cita ainda que a destilação da fração cetônica permite obter acetona com 99,5% de pureza em massa. O processo em fase vapor ocorre a 300 – 400°C, catalisado por óxido de zinco em um leito catalítico onde ocorre a conversão do isopropanol em acetona (Figura 18).

Figura 18: Reação desidrogenação do isopropanol

Fonte: Weber et al. (2013)

b) OXIDAÇÃO DO PROPENO

Esse processo idealizado pela Hoechst-Wacker faz uso da oxidação do propeno em fase líquida em presença dos cloretos de paládio e cobre. A operação é efetuada a temperatura de 100°C e pressão entre 9 e 12 atm (CARVALHO, 2006).

Figura 18: Reação oxidação do propeno

Fonte: Weber et al. (2013)

c) OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO ISOPROPANOL

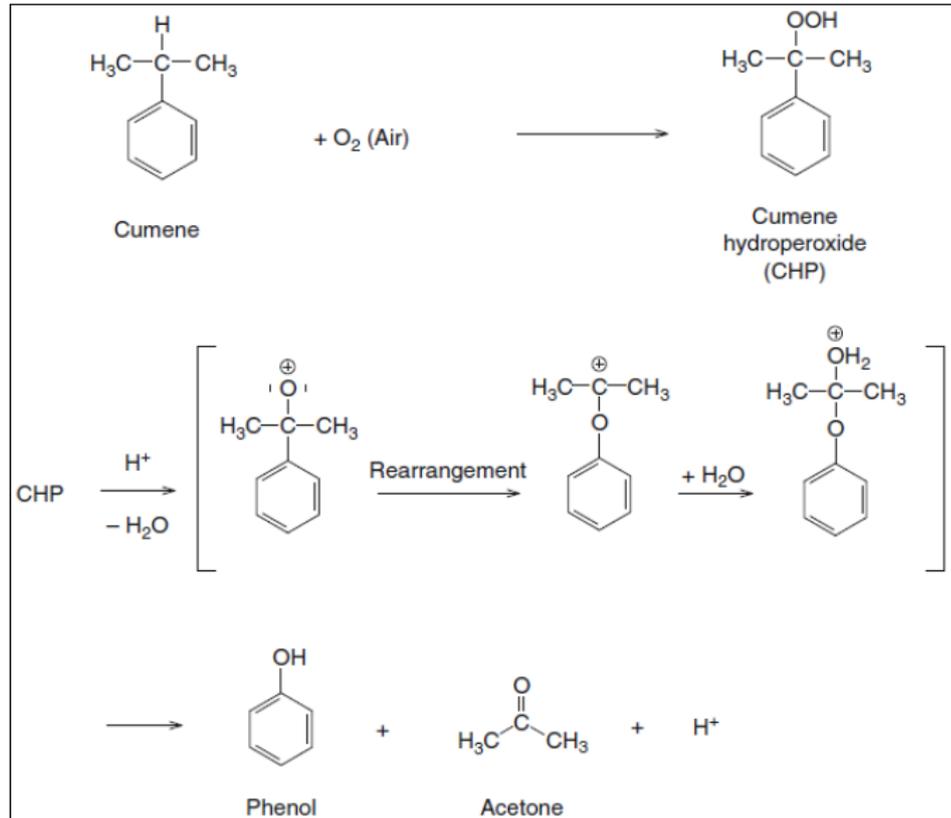
No processo desenvolvido pela Shell Chemical Co. se processa a oxidação catalítica e decomposição do peróxido formado, em água, peróxido de hidrogênio e acetona. A reação de oxidação do isopropanol é realizada em fase líquida a 70 – 160°C e pressão de 10 atm em meio ligeiramente ácido e saturado de oxigênio (CARVALHO, 2006).

5.3. OXIDAÇÃO DO CUMENO

A partir dos anos de 1950, vias de fermentação e destilação para obtenção da acetona foram substituídas pela via de oxidação do cumeno. Nessa via, o cumeno sofre oxidação para hidroperóxido de cumeno, e ao reagir com o oxigênio atmosférico, produzindo o hidroperóxido de cumeno (CARVALHO, 2006).

Esse produto intermediário formado, é então, decomposto em meio ácido para dar origem a acetona e fenol. Esse processo pode alcançar rendimento na proporção de 0,6:1 de acetona para fenol e está representado na Figura 19 (MYERS, 2007).

Figura 19: Reação de obtenção de fenol e acetona a partir da oxidação do cumeno



Fonte: Weber et al. (2013)

Em 1944, Hock e Lang idealizaram um processo para produzir fenol a partir de insumos de baixo custo. O fenol produzido apresenta pureza de 99,99% em peso (HEIL, 2008)

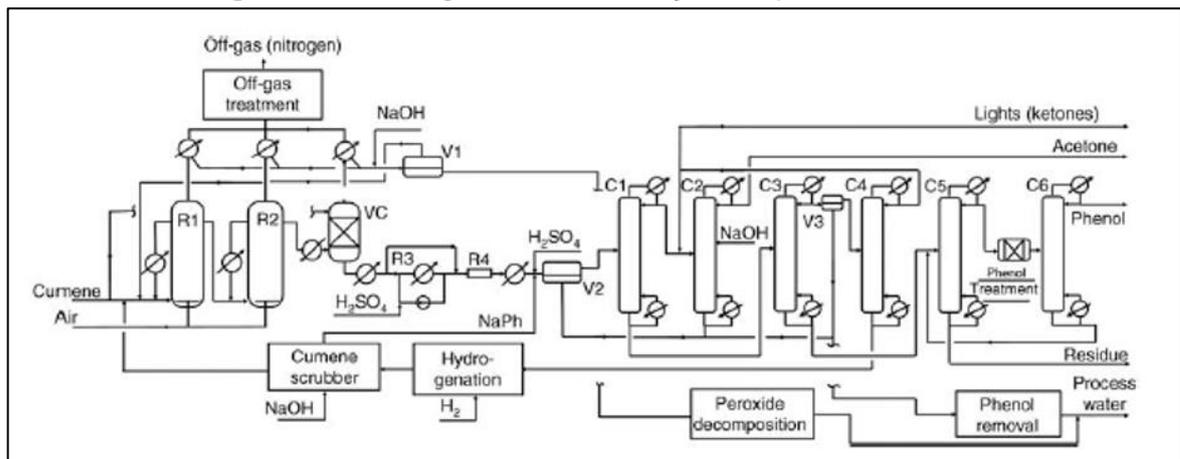
A idealização desse novo processo fez necessário uma elucidação minuciosa sobre as principais reações envolvidas na produção de acetona e fenol (FORTUIN e WATERMAN, 1958).

Segundo Carvalho (2006), o cumeno sobre oxidação cataliticamente pelo ar atmosférico, em fase líquida e meio básico, a temperatura de 100 – 130°C. Uma vez formado, o hidropéroxido de cumeno é concentrado a vácuo e dissociado cataliticamente em fenol e acetona por ação do ácido sulfúrico. Uma vez formados, pode-se proceder etapas para separação e purificação dos produtos formados.

6. ESTUDO DO PROCESSO HOCK

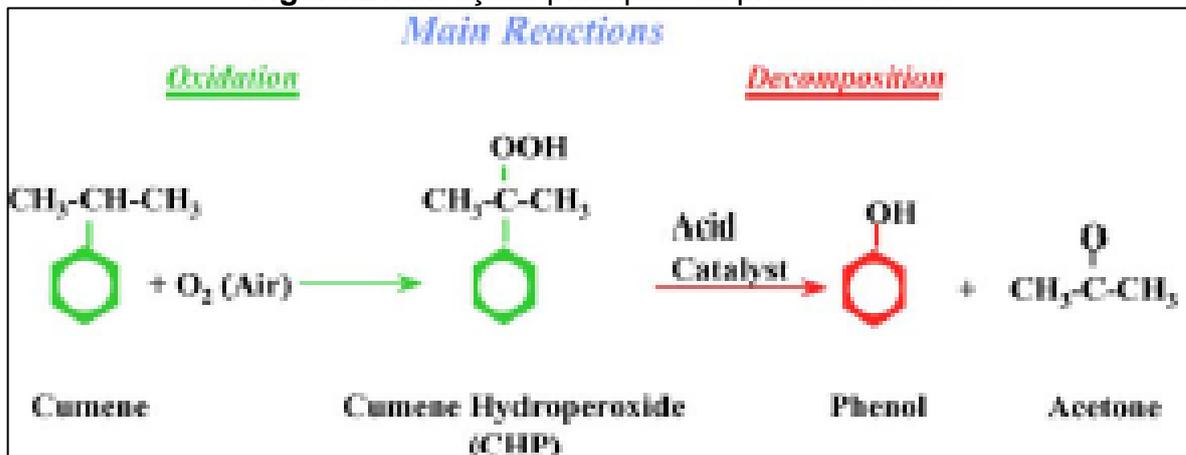
De acordo com Weber (2010), no processo Hock, o cumeno é inicialmente oxidado com oxigênio atmosférico à hidroperóxido de cumeno, este por sua vez é clivado à acetona e fenol por ação de ácido mineral forte como catalisador. O diagrama de processo do processo Hock é representado pelas Figura 20 e as principais reações pela Figura 21 e será detalhado posteriormente:

Figura 20: Fluxograma de execução do processo Hock



Fonte: Weber et al. (2013)

Figura 21: Reações principais do processo Hock



Fonte: Schimdt (2005)

6.1 ETAPAS DO PROCESSO

a) OXIDAÇÃO DO CUMENO

A etapa de oxidação ocorre via radical livre e a taxa de consumo de oxigênio é dada pela Equação 1.

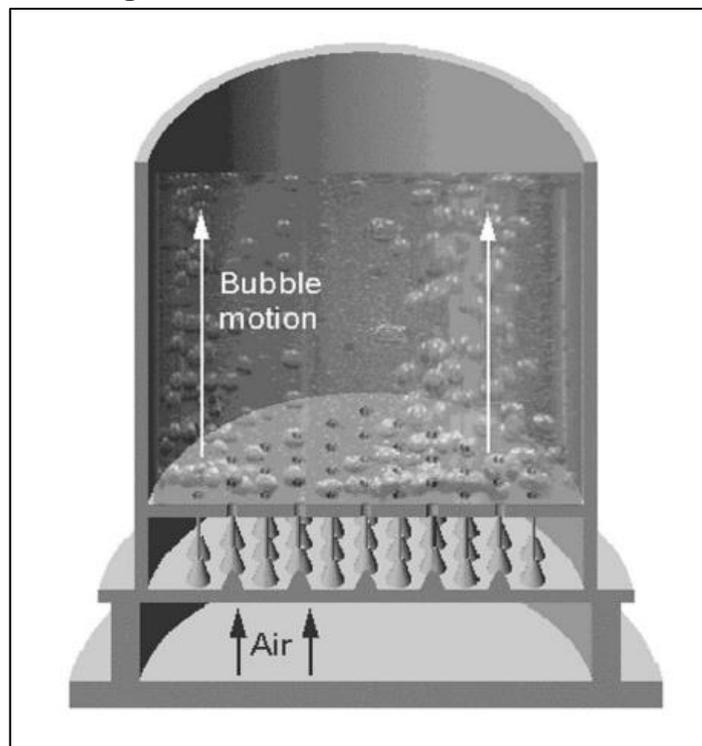
Equação (1)

$$-\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_p \cdot C_{RH} \cdot \sqrt{\frac{2k_i C_{ROOH}}{k_t}}$$

Onde CRH e CROOH denotam, respectivamente, a concentrações de cumeno e hidroperóxido de cumeno. As constantes k_i , k_p e k_t são as constantes de velocidade para iniciação, propagação e término da cadeia (WEBER et al., 2013).

A reação se processa em reatores de colunas de bolhas, em série, com o escopo de aumentar a conversão de hidroperóxido de cumeno e diminuir o tempo de processo (JORDAN et al., 1991). Um exemplo deste reator é apresentado na Figura 22.

Figura 22: Reator de coluna de bolha



Fonte: Santos (2005)

Cumeno com 99,9% de pureza é alimentado pela base do primeiro reator em conjunto com uma corrente de reciclo de cumeno advindo das etapas de oxidação, condensação e destilação. A etapa de oxidação do cumeno ocorre em fase líquida e é exotérmica, liberando 117 kJ/mol de cumeno. Parte desse calor é removida com uso de trocadores de calor e outra parte é utilizada na condensação de vapores orgânicos. (WEBER, 2010).

Na base dos reatores, oxigênio advindo da atmosfera é alimentado em excesso para facilitar sua absorção dentro do reator que é desfavorecida pela baixa solubilidade de gases em líquidos (BURDICK e LEFFER, 2001)

A reação de oxidação é catalisada pela própria formação de hidroperóxido de cumeno (HPC) em altas concentrações. Porém há formação de produtos laterais como acetofenona (ACF), dimetil-benzil-álcool (DMBA) por degradação do grupo metila e ácidos orgânicos. Devido a formação desses subprodutos faz-se necessário trabalhar com concentrações limites de HPC, porém, pequenas quantidades formadas e posteriormente são eliminadas ou passam por clivagem durante o processo. (BURDICK e LEFFER, 2001).

Conforme Fortuin e Waterman (1958), os reatores operam com seletividade entre 8 e 12% para HPC em relação ao cumeno consumido. A cada reator adicionado ao processo pode-se aumentar de 4 a 8% a conversão sendo limitado pelo último reator da série cuja conversão máxima fica entre 20-40%.

Outra abordagem para bloquear a formação dos subprodutos é por meio do controle de temperatura já que a energia de ativação para a reação secundária é maior do que para a reação principal.

Fenol é um inibidor forte na reação de oxidação. Portanto, todas as correntes de reciclo de cumeno devem ser purificadas para evitar traços de fenol. A penetração de ácidos orgânicos na unidade de oxidação deve ser limitada para minimizar a formação de fenol catalisada decomposição do HPC. Para isso, todas as correntes de reciclo de cumeno devem ser tratadas com soda caustica para extrair esses ácidos orgânicos (WEBER et al., 2013).

Apesar da relativa estabilidade, a decomposição térmica do HPC é uma importante questão na segurança do processo de oxidação. Em grandes reatores de oxidação, a decomposição exotérmica do HPC deve ser levada em conta durante um desligamento, quando os reatores não estão resfriados. O reator deve ser resfriado a uma temperatura abaixo da temperatura de decomposição autoacelerada (do inglês SADT). Em temperaturas abaixo do SADT a remoção de calor por perdas de calor é maior do que a produção de calor por decomposição térmica, de modo que o reator não irá aquecer (WEBER, 1999 e WEBER, 2002).

Visando economia e maior integração energética, o calor de reação dos reatores de oxidação pode ser integrado com a seção de concentração. O fluxo de líquido circulante do oxidante quente é usado para fornecer aquecimento ao vaporizador superior da coluna de pré-flash (SCHMIDT, 2005).

Antes do lançamento na atmosfera, os subprodutos são separados, condensados e passam por um adsorvedor onde são tratados com carvão ativo visando mitigar as emissões nocivas ao ambiente, ao passo que traços de cumeno são reciclados no processo. (BURDICK e LEFFER, 2001).

Recentes melhorias na etapa de oxidação, visando atender legislações ambientais, incluem o uso de carvão ativado de alta eficiência ou até mesmo zeólitas para recuperar traços dos produtos na corrente a ser tratada antes de emitido para a atmosfera (SCHMIDT, 2005).

b) CONCENTRAÇÃO DO HIDROPERÓXIDO DE CUMENO

De acordo com Weber (2013), o Hidroperóxido de cumeno (HPC) oriundo do último reator de oxidação ainda possui uma concentração baixa, em torno de 25%-40%, acompanhados de subprodutos e cumeno não reagido. Para aumentar sua concentração para 65-90%, faz-se uso de uma coluna de destilação a vácuo, sendo representada pelo CV da Figura 20. Na Figura 23 é apresentada uma coluna de destilação a vácuo.

Para a separação do cumeno do HPC usam-se temperaturas abaixo de 100°C para minimizar a decomposição térmica do peróxido orgânico e para minimizar a decomposição do HPC provocada por eventual catálise ácida, uma corrente de cumeno puro é alimentado na coluna de destilação e em seguida reciclado. Entretanto, antes de ser reciclado, o cumeno passa por uma lavagem com bases (absorção reativa) evitando carregar resquícios ácidos para o primeiro reator (WEBER, 2010).

Recentes melhorias no processo incluem utilizar um sistema de concentração de duas colunas, no qual o calor de reação dos reatores de oxidação e vapor de baixíssima pressão são usados para vaporizar o cumeno na primeira coluna (pré-flash), reduzindo o tamanho da coluna flash principal. O tambor pré-flash e a coluna

flash operam sob vácuo para minimizar a temperatura necessária para concentrar o HPC (SCHMIDT, 2005).

Figura 23: Coluna de destilação a vácuo



Fonte: Stringfixer (2000)

c) DECOMPOSIÇÃO DO HIDROPERÓIDO DE CUMENO

A etapa em questão é a clivagem do HPC por meio do emprego de ácido sulfúrico como catalisador. A decomposição percorre um circuito de trocadores de calor com circulação afim de conter a grande quantidade de calor liberado, aproximadamente 252 kJ/mol de HPC. (HOCK e LANG, 1944).

A clivagem pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea, a depender da quantidade de catalisador utilizada no processo. Na clivagem heterogênea a proporção entre o HPC e o ácido sulfúrico deve ser de 1:4; já na clivagem homogênea apenas um pequeno fluxo de ácido é adicionado de forma contínua ao sistema (WEBER et al., 2013).

A clivagem homogênea, que foi considerada neste trabalho, é de primeira ordem para o HPC e para o ácido, segundo a seguinte relação apresentada pela reação abaixo (WEBER et al., 2013).

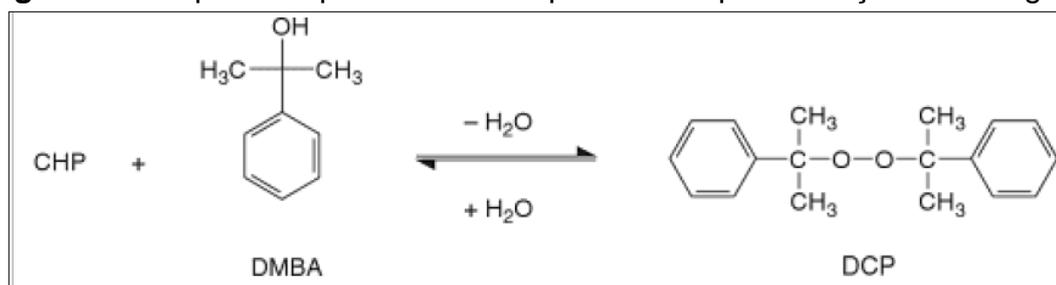
$$v = k[HPC][H_2SO_4]$$

A atividade do ácido na decomposição é dependente do meio solvente e da quantidade de água dissolvida, proveniente da desidratação do DMBA formado na etapa anterior de oxidação (WEBER et al., 2013).

A fim de aumentar a diluição e atividade do ácido, pequena quantidade de DMBA e ACF pode ser adicionada ao sistema juntamente com o HPC. O circuito é formado por três trocadores de calor arranjados em série e associados a uma bomba que propicia a circulação dos reagentes e produtos. O fluxo de HPC e ácido adentram em dois trocadores de calor em série, com temperaturas setada entre 40 e 80°C e pressão atmosférica dando origem a uma corrente de produto com fenol, acetona, HPC, cumeno e produtos laterais (JORDAN et al., 1991).

Na primeira etapa da clivagem, o HPC não reagido condensa parcialmente com o DMBA originando peróxido de dicumilo (DPC) e água, conforme a reação apresentada na Figura 24 (WEBER et al., 2013).

Figura 24: Esquema representativo da primeira etapa da reação de clivagem

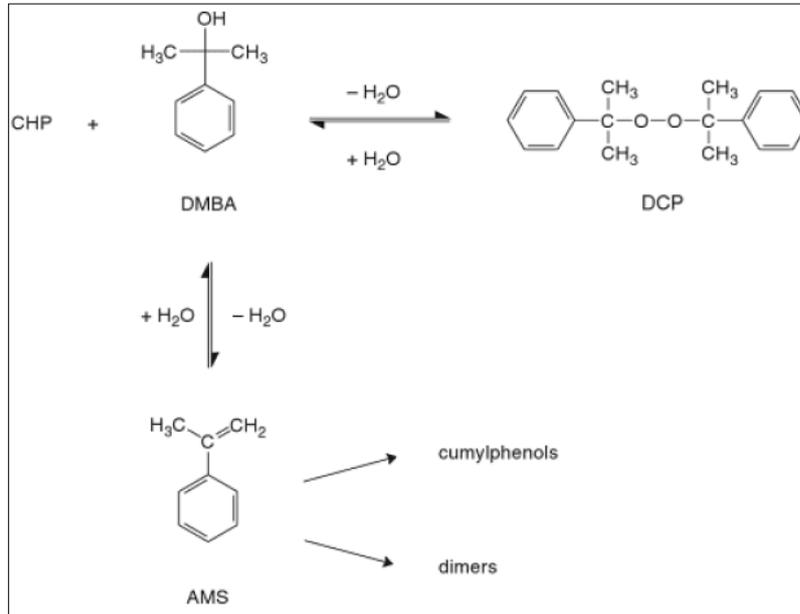


Fonte: Adaptador de Weber (2010).

Sendo assim, o produto da primeira clivagem tem em sua composição quantidades residuais de HPC, DMBA e DPC (BURDICK e LEFFER, 2001). Esse produto é aquecido acima dos 100°C favorecendo a desidratação do DPC e o HPC, então é clivado espontaneamente para fenol e acetona, e o DMBA é desidratado para alfa-metilestirero (alfa-MS) e resíduos de água conforme a reação. A corrente final do processo possui composição de aproximadamente 60% de fenol, 35% de acetona e

restando sendo subprodutos, sendo este representado pela Figura 25 (WEBER et al., 2013).

Figura 25: Esquema representativo da segunda etapa da reação de clivagem



Fonte: Weber (2010).

De acordo com Schmidt (2005) emprega-se um processo de clivagem de cocatalisador usando uma mistura muito precisa de amônia (NH₃) e H₂SO₄ para controlar a acidez no nível ideal para o máximo rendimento. No entanto, o uso de tal mistura ácida pré-neutralizada pode reduzir muito a taxa de reação; resultando em tempos de residência do decompositor muito mais altos (por exemplo, maior volume do reator).

d) NEUTRALIZAÇÃO

Os ácidos orgânicos e inorgânicos devem ser extraídos da mistura do produto de clivagem para evitar reações secundárias ou corrosão do equipamento de destilação. Fenato de sódio (NaPh) pode ser usado como base para neutralizar esses ácidos. Ácido sulfúrico adicional pode ser necessário se o excesso de NaPh do purificador de cumeno precisar ser neutralizado para recuperar o fenol. No decantador (V2 na Figura 20), a fase aquosa contendo sal é separada do produto de clivagem neutralizado (WEBER et al., 2013).

É importante ter uma boa separação de fases no decantador. Qualquer arrastamento da água contendo sal causará incrustação e entupimento dos evaporadores durante a destilação (WEBER et al., 2013).

Outras opções para neutralizar o produto de clivagem são usar resina de troca iônica sulfônica com troca cáustica (ANTHONY e McKETTA, 2002) ou injetar quantidades estequiométricas de uma diamina (SCHIMDT, 2005).

A diamina forma sais que são solúveis no produto orgânico e são finalmente separados com o resíduo na destilação. Em termos ambientais, o sal de diamina não contribui significativamente para emissões de SO_x ou NO_x quando o resíduo é usado como combustível de caldeira (SCHIMDT, 2005).

e) DESTILAÇÃO EM COLUNAS

O produto da unidade de neutralização é enviado para a unidade de destilação. Existem várias opções para a sequência de separação na unidade de destilação. Uma sequência típica é separar a acetona bruta como o produto de topo na primeira coluna C1 (na Figura 20). A acetona pura é recuperada na segunda coluna C2 (WEBER et al., 2013).

A soda cáustica é adicionada a esta coluna para converter aldeídos em componentes de alto ponto de ebulição. A coluna é operada a baixa pressão para melhorar a separação da água. O produto de fundo desta coluna, que é principalmente água, é tratado na unidade de remoção de fenol para remover os componentes orgânicos (BONACCI, 1980).

O produto de fundo da coluna de acetona bruta (C1) é alimentado na primeira coluna de cumeno (C3). O cumeno com alfa-metilestireno e algum fenol, bem como a água, é separado como produto de topo. A água é separada no decantador (V3) e tratada na remoção do fenol para recuperação do fenol. A Figura 26 ilustra tal processo (WEBER et al., 2013).

Figura 26: Uma ilustração didática do processo supracitado.



Fonte: Engenharia Química Santista (2009)

Na segunda coluna de cumeno (C4), o cumeno com vários percentuais em peso de alfa-metilestireno é separado de componentes baixo ponto de ebulição, principalmente acetona e água. Alfa-metilestireno é hidrogenado a cumeno na unidade de hidrogenação subsequente. Para a reação, um catalisador de paládio altamente seletivo é usado em reatores de leito gotejante (BONACCI, 1980).

O fenol residual é separado do cumeno em um purificador de cumeno usando soda cáustica diluída (NaOH) como solvente de extração. O NaPh é enviado para a unidade de neutralização para recuperar o fenol. O cumeno do purificador de cumeno com uma concentração de fenol residual de apenas várias partes por milhão é reciclado de volta para a unidade de oxidação (VAN BARNEVELD et al., 1999).

O produto de fundo da primeira coluna de cumeno (C3) é ainda tratado na coluna de resíduos (C5). Componentes de alto ponto de ebulição, incluindo acetofenona, cumilfenóis e alfa-metilestireno dimerizado, são separados na parte inferior. O resíduo pode ser usado, por exemplo, como combustível para produzir vapor (VAN BARNEVELD et al., 1999).

O fenol bruto é separado como produto de topo da coluna (C5). Traços residuais de impurezas são convertidos em produtos de alto ponto de ebulição na

unidade de tratamento de fenol por reação com resinas de troca iônica ácidas em reatores de leito fixo (VAN BARNEVELD et al., 1999).

Esses produtos de alto ponto de ebulição são separadas do fenol puro na coluna de fenol puro (C6) e recicladas de volta para a coluna de resíduos (C5) (SCHIMDT, 2005).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A indústria química está presente em grande parte das atividades antrópicas, tais como: o tratamento de água e esgoto, na produção e distribuição de alimentos, medicamentos e farmacêuticos, em defensivos agrícolas, na geração de componentes utilizados na construção civil, fertilizantes e na indústria do petróleo e gás.

Com o expressivo e célere avanço da ciência e das tecnologias de criação, produção e distribuição de produtos químicos ao longo dos séculos, a indústria química se tornou, de modo geral, um setor de extrema essencialidade para o desenvolvimento econômico dos países. Isso decorre, da forte conectividade e intercambialidade com outros setores industriais, que muitas vezes se tornam dependentes dos processos químicos industriais e dos produtos que são gerados por ela.

A acetona e o fenol como insumos estratégicos da indústria de tecnologia de alto valor agregado destacam a importância de processos eficientes e viáveis economicamente para produção desses insumos. O processo Hock, devido a sua eficiência e aplicabilidade prática é uma opção viável e interessante na síntese desses insumos. A importância desse processo será acompanhada da importância e, conseqüente aumento de demanda da acetona e do fenol, visto que uma vasta gama de aplicações para desafios do dia a dia da sociedade moderna.

8. SÍNTESE E INTEGRAÇÃO COM O CURSO

O estudo de processos químicos industriais é a base e o foco do curso de Engenharia Química. Para se compreender a relevância de um processo industrial, deve-se conhecer os aspectos teóricos fundamentais, tais como: as reações e os mecanismos do processo, as operações unitárias e equipamentos envolvidos e as condições operacionais.

O presente trabalho reforçou a importância do profissional engenheiro químico e de seus conhecimentos acerca de operações unitárias, transferência de calor e massa, mecânica dos fluídos, dentre outras disciplinas para que este seja capaz de interpretar e atuar em projetos das mais variadas aplicações a fim de auxiliá-lo nas tomadas de decisão que impactarão em todas as variáveis do processo.

O estudo do Processo Hock permitiu concluir que devido aos estudos e grandes avanços tecnológicos, os processos industriais geradores de insumos são imprescindíveis para produção de bens e serviços. Eles foram possíveis graças a décadas de estudos e experimentos para que, nos tempos atuais, tais processos consigam suprir de forma eficiente a demanda crescente por novos materiais que tragam maior qualidade de vida a sociedade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Anuário da indústria química brasileira**. 2020.

ANTHONY, R.; MCKETTA, J. **Encyclopedia of chemical processing and design**, Volume 69 (Supplement 1). CRC Press, 2002.

BOLTON, E. K. Chemical Industry Medal. **Development of Nylon Industrial and Engineering Chemistry** 1942, 34, 53. Disponível em <
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50385a011>>. Acesso em 8 de abril de 2020.

BONACCI, J. C.; HECK, R.M. ; MAHENDROO, R.K. ; PATEL, G.R. ; ALLAN, E.D. **Hydrocarbon process**. 1980, 179 p.

BRITO, A. C. F.; PONTES, D. L. **A evolução da indústria química**. 16 nov. 2009. Disponível em: <http://docente.ifrn.edu.br/albinonunes/disciplinas/quimica-experimental/industria-quimica-1>. Acesso em: 10 abr. 2020.

BURDICK, D. L.; LEFFER, W. L. **Petrochemicals in Nontechnical language**. 3^aed. Tulsa: Sue Rhodes Dodd, 2001. 120 p.

CANDEIAS, Prefeitura Municipal de. **Dados sobre a economia**. 2019. Disponível em: <https://prefeitura.candeias.ba.gov.br/economia>. Acesso em: 29 de janeiro de 2022.

CARVALHO, M. E. **Manual econômico da indústria química: MEIQ, a química dos negócios**. 8. ed. Camaçari: CEPED, 2006. 4v.

COMEX STAT. **Portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil**. 2021. Disponível em: <https://exame.com/negocios/rhodia-investe-us-10-milhoes-na-ampliacao-da-planta-de-paulinia-m0068885/>. Acesso em: 29 de janeiro de 2022.

CONSELHO INTERNACIONAL DE ASSOCIAÇÕES DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS. **A Indústria Química Global: Catalisando o Crescimento e Enfrentando os Desafios de Sustentabilidade do Mundo**, 2019. Disponível em: <https://exame.com/negocios/releases/industria-quimica-contribui-com-57-trilhoes-para-o-pib-global-e-mantem-120-milhoes-de-empregos-mostra-novo-relatorio/>. Acesso em: 20 mai. 2021.

CREMASCO, M. **Vale a pena estudar Engenharia Química**. 2ª. Ed. São Paulo: Bluncher, 2010.

CUI, M.; ONO, M.; KIMURA, H.; LIU, B.; SAJI, H. J. **Med. Chem.** 2011, 54, 2225. Disponível em <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm101404k>> e <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21417461>> Acesso em 15 de março de 2020.

FORTUIN, J. P.; WATERMAN, H. I. Production of phenol from cumene. **Chemical Engineering Science**, Delft, v. 2, p. 182-192, 1958.

HAUPT, R. A.; Jr, T. S. Characterizations of Phenol-Formaldehyde Resol Resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 1994, 33, 693. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00027a030>>. Acesso em 30 de março de 2020.

HEIL, C. FT-NIR analysis of the Hock process for the production of phenol and acetone. **Thermo Fisher Scientific**. Madison, Wisconsin, 2008.

HOCK, H. LANG, S. Von Autoxydation Kohlenwasserstoffen, IX. Mitteil:.. **Über peroxyde von Benzol-Derivaten Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A e Série B)**, 77: 257-264. (1944).

HUANG, Y. Q.; WONG, C. K. C.; ZHENG, J. S.; BOUWMAN, H.; BARRA, R.; WAHSLTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M. H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health health impacts. **Enviromental International** 2012, 42, 91.

JORDAN, W.; VAN BARNEVELD, H.; GERLICH, O.; KLEINE-BOYMANN, M.; ULLRICH, J. (1991) Phenol. In: **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 5th edn, VCH, Weinheim.

MYERS, R. S. **The 100 most importante chemical compounds: a reference guide**. Westport: Greenwood Press, 2007, 355 p.

OLIVEIRA, P. H. R. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Rev Virtual Quim**, v. 7, p. 1579-1593, 2015.

REVISTA EXAME. **Rhodia investe US\$ 10 milhões na ampliação da planta de Paulínia**. 2010. Acesso Disponível em: <https://exame.com/negocios/rhodia-investe->

us-10-milhoes-na-ampliacao-da-planta-de-paulinia-m0068885/. Acesso em: 29 de janeiro de 2022.

SCHMIDT, R. J. **Industrial catalytic processes-phenol production. Applied**

Catalysis. A General 2004, 280, 89. Disponível em <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X04007562?via%3Dihub>> Acesso em 20 de março de 2020.

SCHMIDT, R. J. Industrial catalytic processes—phenol production. **Applied**

Catalysis A: General, v. 280, n. 1, p. 89-103, 2005.

SITE BISPHENOL-A. Disponível em <<http://www.bisphenol-a.org/>>. Acesso em 10 de março de 2020.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**, Ed.

Guanabara: Rio de Janeiro, 1980. Selinger, B, p. 240, 2021.

SRI Consulting. Disponível em

<<http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/acetone>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2020.

THOMAS, J. M.; RAJA, R. Design of a “green” one-step catalytic production of ϵ -caprolactam (precursor of nylon-6). **Proceedings of the National Academy of**

Sciences 2005, 102, 13732. Disponível em:

<<https://www.pnas.org/content/102/39/13732>> Acesso em 3 de abril de 2020.

TYMAN, J. H. P.; **Studies in Organic Chemistry 52, Synthetic and natural**

phenols, 1^a. Ed., Elsevier: Amsterdam, 1996.

VAN BARNEVELD, H. ; JORDAN, W. ; SCHNURR, O. ; GERLICH, O. ;LIEFOOGHE, O. **INEOS PHENOL - DE19951373**, 1999.

WEBER, M. **The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry**. DGMK-Conference, Oct. 13–15, 1999, Erlangen, Germany.

WEBER, M.. **Chem. Eng. Technol.** B25 (2002) 553.

WEBER, M.; WEBER, M. **Phenolic resins: a century of progress**. (Phenol). Nova Iorque: Louis Pilato, 2010, 545 p.

WEBER, M.; POMPETZKI, P.; BONMANN, R.; WEBER, M. **Acetone**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, 2013, 19 p.

WEIZMANN, C.; HAMLIN, A. **U.S. Pat.** 1,329,214, 1920. Disponível em <<http://www.freepatentsonline.com/1329214.html>>. Acesso em 11 de fevereiro de 2020

WILLIAM, F. A indústria química e seu desenvolvimento no âmbito da engenharia. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, São Paulo, v.30, p. 6-7, mar. 2014

WITTCOFF, H. A, REUBEN, B. G, PLOTKIN, J. S.; **Industrial Organic Chemicals**, 2ª ed., Wiley-interscience: New Jersey, 2004

WONGTSCHOWSKI, P. **Indústria química: riscos e oportunidades**. Editora Blucher, 2011.

ZAKOSHANSKY, V. M. The cumene process for phenol-acetone production. **Petroleum Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 273-284, 2007.