



# SULFONAÇÃO / SULFATAÇÃO

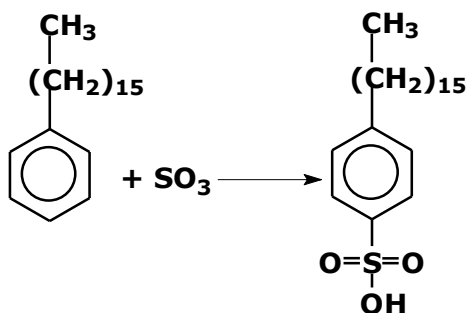
*Prof. Marcos Villela Barcza*

## Sulfonação e Sulfatação

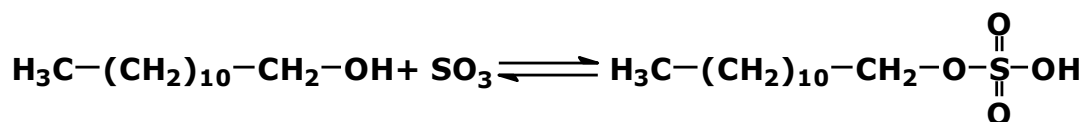
### 1- Introdução:

Sulfonação e sulfatação são processos empregados industrialmente para a produção de compostos orgânicos utilizados na produção de tintas, pigmentos e intermediários químicos. No entanto, o principal uso dos compostos sulfonados e sulfatados são como surfactantes aniônicos para obtenção de produtos destinados a limpeza doméstica e industrial e cuidados pessoais e na produção de cosméticos e elaboração de produtos farmacêuticos

Embora compostos sulfonados e sulfatados são similares, apresentam diferenças importantes. Trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) é introduzido em um composto orgânico através da formação de ligação carbono-enxofre, processo de sulfonação. Sua principal característica é a formação de compostos estáveis de ácidos alquil-sulfônicos:



Sulfatação por outro lado, envolve reação do trióxido de enxofre com álcoois, alifático ou aromático, obtendo compostos *instáveis*, chamados sulfatos ácidos através da formação de ligação oxigênio-enxofre:



Produtos sulfonados podem ser isolados, estocados e comercializados, compostos sulfatados somente estáveis se neutralizados. Esta diferença na estabilidade dos produtos traz impacto na escolha do processo utilizado para obtenção de compostos sulfonados ou sulfatado.

## **2- Agentes utilizados e características da reação de sulfonação/sulfatação:**

Trióxido de enxofre é o agente de sulfonação e sulfatação utilizado com qualquer composto orgânico, alquil ou aril. É um reagente eletrófilo agressivo, reage rapidamente com qualquer composto orgânico.

Sulfonação e sulfatação são processos de performance industrial difícil, as reações ocorrem de forma rápida e muita exotérmica. O aumento muito rápido da viscosidade do composto sulfonado e/ou sulfatado, se comparado ao composto orgânico inicial, da ordem de 15 a 300 vezes, dificulta a remoção do calor liberado (Tabela 01),

**Tabela 01** – Viscosidade de compostos orgânicos antes e após a sulfonação/sulfatação

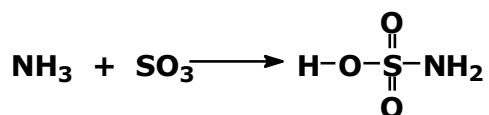
<i>Composto Orgânico</i>	<i>Viscosidade (cp)</i>	
	<i>Sulfonação/Sulfatação</i>	
	<i>Antes</i>	<i>Após</i>
Alquil benzeno linear	5	400
Alquil benzeno ramificado	15	1000
Álcool etoxilado	20	500
Álcool Graxo	10	150
Olefinas	3	1000

O resfriamento eficaz da reação é essencial, pois as altas temperaturas promovem reações paralelas formando subprodutos indesejáveis.

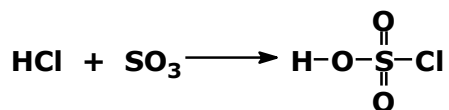
Além disso, o controle preciso da proporção molar de trióxido de enxofre e composto orgânico é essencial, qualquer excesso, devido à sua natureza reativa, também colabora para potencializar reações paralelas.

A solução para diminuir a reatividade do trióxido de enxofre, menor velocidade de reação e liberação de calor, é utilizá-lo na forma diluída ou conjugado a agentes complexantes. Comercialmente, agentes diluentes ou complexantes incluem amônia (ácido sulfâmico), ácido clorídrico (ácido cloro-sulfônico), água ou ácido sulfúrico (ácido sulfúrico ou oleum) e ar seco (ar/trióxido de enxofre). O controle da proporção trióxido de enxofre e composto orgânico é essencial para qualidade desejada do produto sulfonado ou sulfatado com o uso de qualquer um dos agentes.

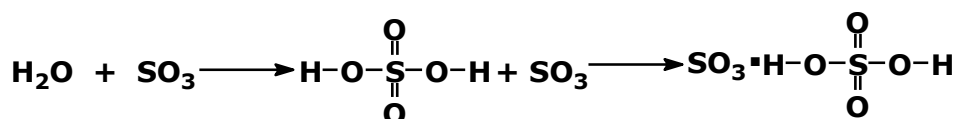
- Amônia: ácido sulfâmico



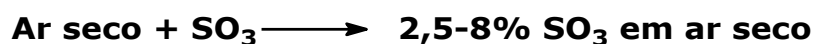
- Ácido clorídrico: ácido cloro-sulfônico



Água: ácido sulfúrico e óleum



Ar seco:

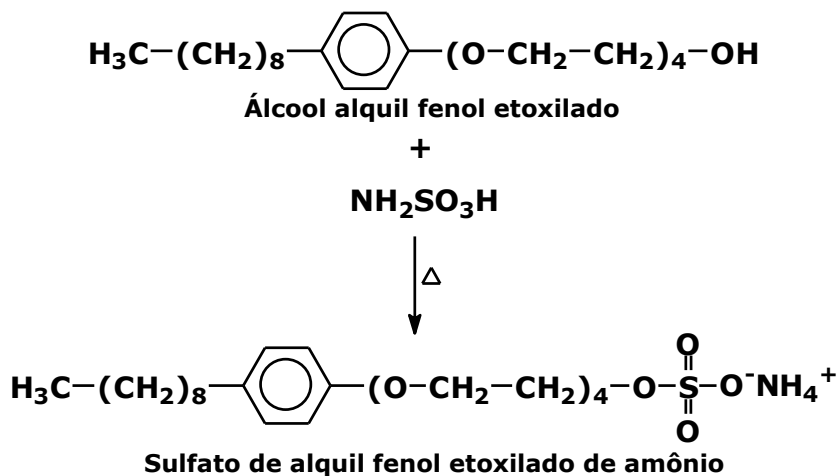


Algumas aplicações industriais utilizam catalisadores, especificamente quando material de partida inclui derivados aromáticos substituídos de naftaleno, necessários na orientação e/ou aceleração para a produção de isômero sulfonado/sulfatado específico. São eles:

- Mercúrio e seus sais;
- Vanádio: óxidos e bissulfatos;
- Carbonatos alcalinos e piridina;
- Ácido bórico e trifluoreto de boro.

### 3- Características dos processos industriais:

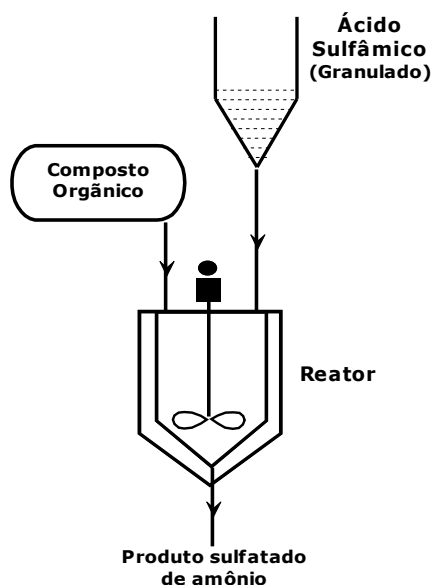
**Ácido sulfâmico** ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) é usado para sulfatar álcoois e álcoois etoxilados produzindo sais de amônio neutros:



Reagente caro, custa cerca de US\$ 1,00/Kg de  $\text{SO}_3$ , possui reatividade média se comparado ao trióxido puro e facilmente manipulado. Vantagem importante do ácido sulfâmico está relacionada às reações com álcoois aromáticos de forma seletiva, não reage no anel aromático. Sua principal utilização é em processos de sulfatação com alquil fenol etoxilados. Esta especificidade impede a formação de misturas de compostos sulfatados e sulfonados.

Muito utilizado em processos em que são operadas em plantas industriais de baixa produção, em batelada, utilizando equipamentos de baixo custo.

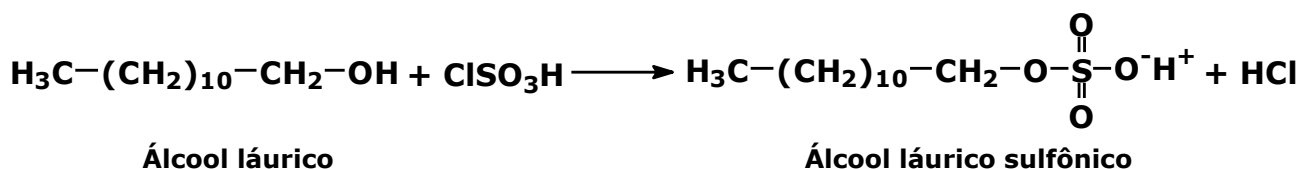
**Figura 01** – Instalação para sulfatação com ácido sulfâmico



A Figura 01 ilustra equipamento utilizado para sulfatação com ácido sulfâmico, executados em reatores encamisados de aço inoxidável, também revestidos com vidro borossilicato ou polímeros termoresistentes se assim necessário, sistemas de mistura, aquecimento e resfriamento. Sistema de purga para retirada de oxigênio e introdução de nitrogênio, processo em presença de gás inerte a fim de evitar reações por oxidação. É alimentado com o composto orgânico e ácido sulfâmico com excesso de no máximo 5% do valor estequiométrico.

Reagentes são aquecidos entre 110°C e 160°C, depende do composto orgânico e, mantida a esta temperatura durante aproximadamente 90 minutos. Em seguida, resfriado a 70°C e adicionados água ou álcool para diluir o produto. Como é formado sal de amônio neutro, não há a necessidade da etapa de neutralização do produto sulfatado.

Também utilizado em processos de sulfatação de álcool e álcool etoxilado, **ácido cloro-sulfônico** (ClSO<sub>3</sub>H) é importante na obtenção de corantes e seus intermediários. Forma como subproduto o ácido clorídrico, recuperado ou neutralizado:

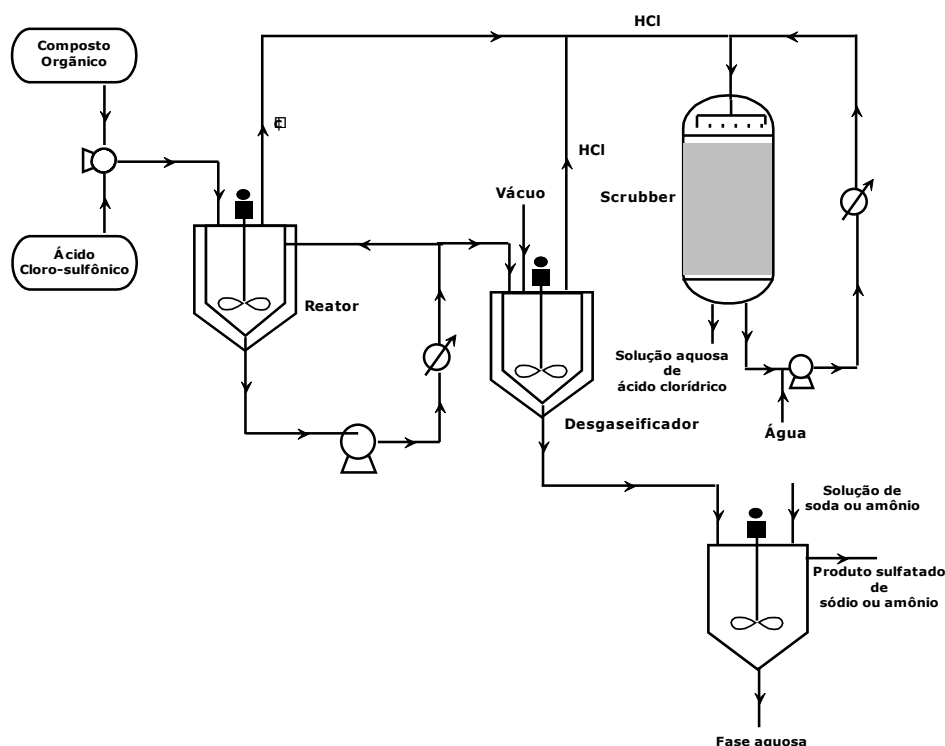


Apresenta um custo de US\$ 0,50/Kg de SO<sub>3</sub>, também considerado caro, mas próximo da metade do custo do ácido sulfâmico. Faz reação rápida e estequiométrica, difícil manuseio e o ácido clorídrico formado é muito corrosivo. Este ácido pode ser recuperado como solução aquosa ou neutralizado com solução aquosa de hidróxido de sódio. Em ambos os casos, são necessários equipamentos adicionais.

Pode ser utilizado em processos em batelada ou contínuo. Para o primeiro (Figura 02), é empregado reator encamisado, fechado, de aço inoxidável ou revestido com vidro borossilicato com sistemas de mistura, aquecimento e resfriamento. Conectado ao reator encontra-se um absorvedor para o ácido clorídrico gasoso formado; sistema de vácuo pode ser utilizado para auxiliar na

remoção deste gás. O ácido clorídrico liberado é absorvido em água para formar uma solução aquosa (32 a 36% em peso de HCl) ou neutralizado em scrubber.

**Figura 02** – Instalação para sulfatação com ácido cloro-sulfônico (Processo Batelada)



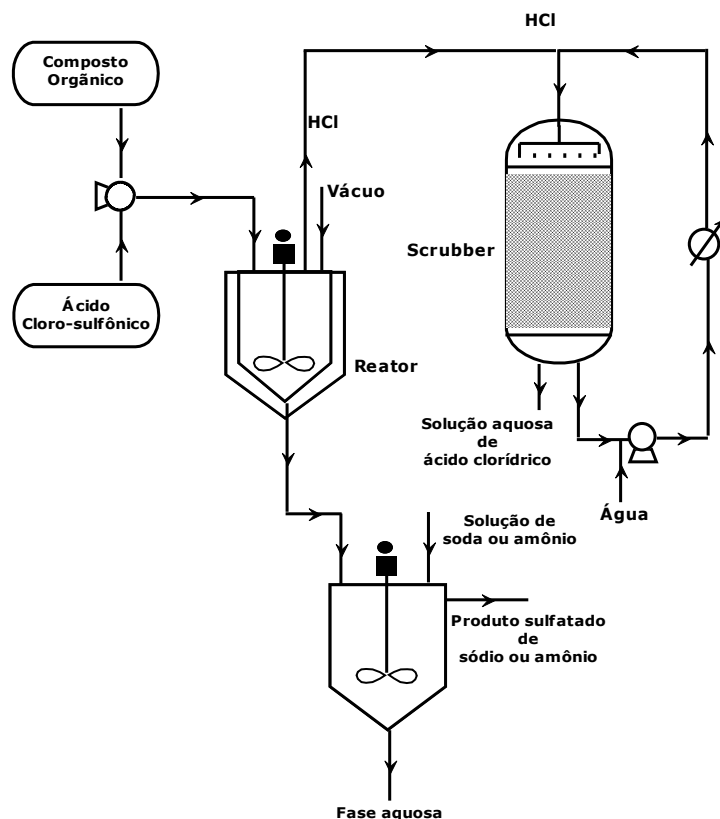
Em operação, o álcool ou álcool etoxilado é alimentado no reator e o ácido cloro-sulfônico, líquido, é adicionado gradualmente. Sistema de refrigeração eficiente para remover o calor gerado, temperatura da reação não deve exceder a 25°C para evitar reações paralelas, em especial processo de oxidação, que interfere, principalmente, na cor do produto. Ajustes na velocidade de adição do ácido cloro-sulfônico garantem a manutenção da temperatura do processo.

Ao contrário do processo anterior, com ácido sulfâmico, é necessário imediatamente após o término da reação, a neutralização do produto sulfatado com solução de hidróxido de sódio ou amônio.

Processo contínuo (Figura 03), composto orgânico e ácido cloro-sulfônico são continuamente misturados em um primeiro reator, semelhante ao apresentado no processo em batelada. Após, é enviado a um equipamento chamado desgaseificador, um leve vácuo é aplicado para favorecer a retirada do ácido clorídrico formado. As saídas de gás são enviadas a um absorvedor gasoso (scrubber) para absorção do ácido clorídrico em água. Este processo é exotérmico necessitando de refrigeração para retirada do calor gerado,

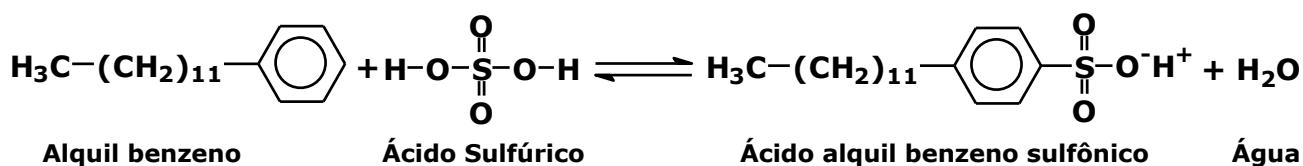
geralmente através de circulação da solução formada em um trocador de calor externo. A solução, quando atinge grau comercial (32 a 36% em peso de HCl) é retirada pelo fundo do scrubber.

**Figura 03** – Instalação para sulfatação com ácido cloro-sulfônico (Processo Contínuo)



O produto sulfatado ou sulfonado é enviado imediatamente para neutralização com solução de hidróxido de sódio ou de amônio. Este processo ocorre a temperatura ambiente em tanque agitado que atua como neutralizador e separador orgânico. Na porção superior do equipamento é retirada a fase orgânica, produto sulfatado na forma de sal neutro de sódio ou amônio e, pelo fundo do equipamento, fase aquosa, solução diluída de hidróxido de sódio ou amônio.

**Óleo** e **ácido sulfúrico** são muito utilizados em processos de sulfonação de derivados alquil benzeno e sulfatação de álcoois graxos:



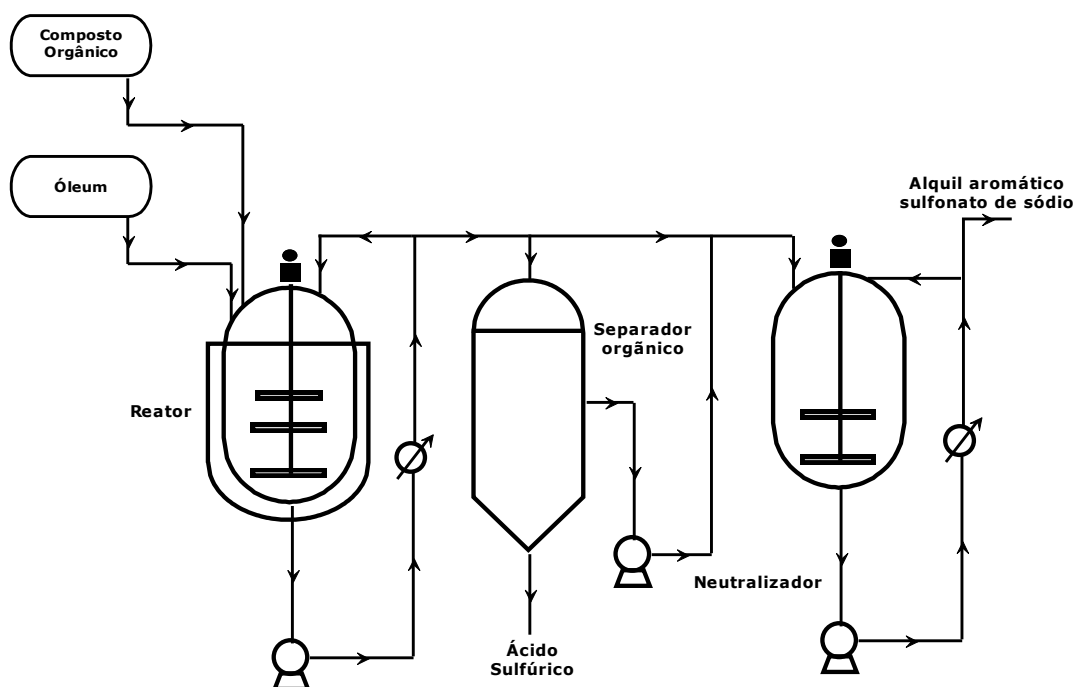


São reações de equilíbrio onde há formação de água, conseqüentemente ocorre diluição do óleo e/ou ácido sulfúrico. A reação para quando a concentração do ácido sulfúrico decresce para cerca de 90%. Este pode ser separado do produto orgânico, se neutralizado, possui entre 6 e 10% de sulfato de sódio. Quando álcoois graxos são sulfatados, ácido residual e produto sulfatado não são separados, são obtidos sulfatos de álcoois graxos de sódio com elevada concentração de sulfato de sódio.

Óleo é relativamente barato, por volta de US\$ 0,30 /Kg de  $\text{SO}_3$ , operam de modo contínuo ou batelada e equipamentos de baixo custo. É reação de equilíbrio e exige elevado excesso de óleo ou ácido sulfúrico, principal desvantagem deste processo.

Para alquil aromáticos, são exigidos equipamentos similares aos apresentados nos processos anteriores. Reator encamisado, fechado, de aço inoxidável ou revestido com vidro borossilicato com sistemas de mistura, aquecimento e resfriamento, também são necessários separador orgânico e neutralizador.

**Figura 04** – Instalação para sulfonação com ácido sulfúrico ou óleo (Processo Batelada)

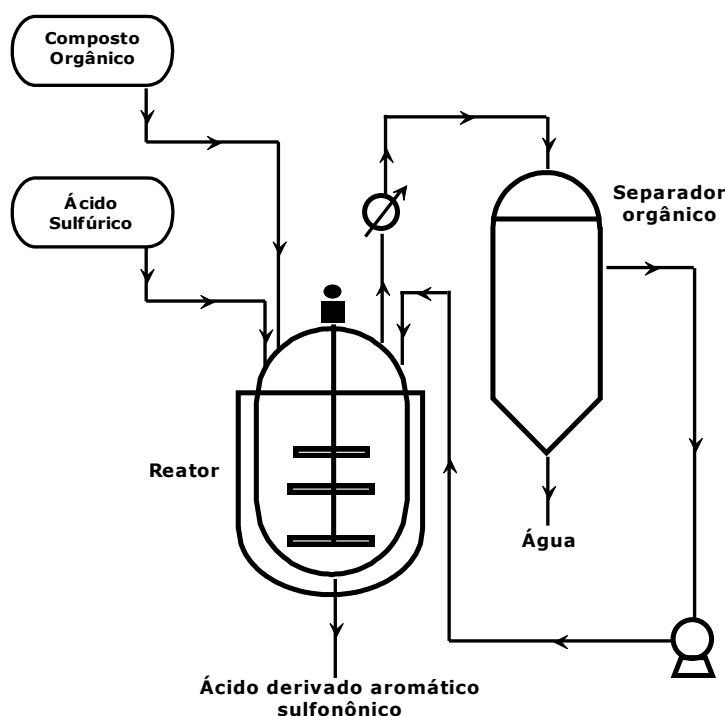


No processo em batelada (Figura 04), inicialmente é adicionado o composto orgânico no reator e após é inserido óleo, lentamente. A reação é muito exotérmica e a velocidade de adição do óleo é determinante na

remoção do calor gerado. A temperatura de reação é mantida constante próximo a 35°C para obtenção de produto sulfonado/sulfatado com pureza aceitável. Dependendo da reação, é necessário circular o meio reacional em trocadores de calor externos para remoção eficaz do calor gerado. Em função do equilíbrio da reação, há excesso de ácido sulfúrico no meio. Quando a reação é completada, ácido sulfúrico pode ser separado do produto sulfonado/sulfatado por adição de água, não excedendo a 10% em peso da mistura reacional. Em um separador orgânico são separados fase aquosa contendo ácido sulfúrico diluído e fase orgânica. Produto sulfonado/sulfatado é enviado para um tanque agitado onde será neutralizado com solução aquosa de hidróxido de sódio.

O produto final pode conter  $\cong 15\%$  de sulfato de sódio se houver separação de ácido residual e até 60% se não houver o processo de separação, neste caso, a utilização comercial do produto sulfonado/sulfatado é limitado.

**Figura 05** – Instalação para sulfonação com ácido sulfúrico ou óleo (Processo Contínuo)

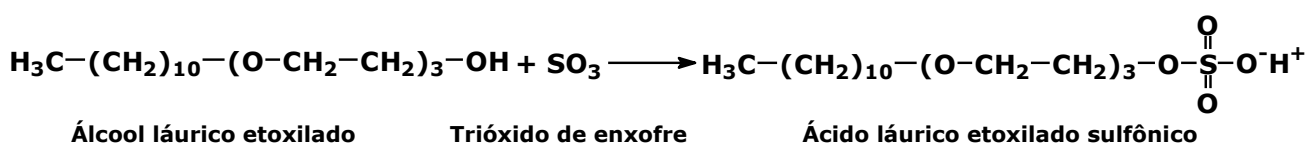


Processos de sulfonação/sulfatação com ácido sulfúrico ou óleo também são operados em modo contínuo (Figura 05), utilizando equipamentos análogos aos empregados em batelada com mínimas diferenças.

Sulfonação e/ou sulfatação direta com mistura ar/SO<sub>3</sub> é um processo onde o gás SO<sub>3</sub> é diluído em ar seco e reage diretamente com o composto orgânico. Trióxido de enxofre pode ser fornecido através de quatro fontes diferentes:

- Ácido sulfúrico convertido em gás SO<sub>3</sub>;
- Gás SO<sub>3</sub> obtido a partir do aquecimento de óleo;
- SO<sub>3</sub> líquido comercial (SULFAN);
- Queima direta do enxofre com oxigênio.

É uma reação rápida, exotérmica e estequiométrica:



É possível ocorrer reações paralelas e essencial um rigoroso controle da reação. O custo de SO<sub>3</sub> líquido (SULFAN) é de US\$ 0,18/Kg de produto e, a partir da queima do enxofre o custo passa para US\$ 0,04/Kg de SO<sub>3</sub>. Dentre todos os processos apresentados é o que apresenta o menor custo unitário de SO<sub>3</sub>, extremamente versátil, produz compostos sulfonados e/ou sulfatados com pureza elevada. No entanto, em modo contínuo, é o que melhor se adapta para produção em grande escala. Requer equipamentos caros e controle de processo eficiente.

Com exceção do processo de produção de gás SO<sub>3</sub> pela queima direta de enxofre, todos os demais apresentam alguns inconvenientes, principalmente relacionados a estocagem e mistura de ar (oxigênio) com o trióxido produzido. Além dos sérios problemas ocasionados pela corrosão de equipamentos relacionados com a alta concentração de ácido sulfúrico produzido pela umidade inerente do ar utilizado.

A escolha do processo de sulfonação/sulfatação depende de vários fatores. Um dos mais importantes é a qualidade desejada do produto sulfonado/sulfatado produzido. Alguns processos são muito versáteis, outros produzem somente alguns tipos de compostos. Por exemplo, processos que utilizam o ácido sulfâmico produzem somente álcoois etoxilados sulfonados de amônio. Alquil benzeno sulfonados obtidos a partir de óleo ou ácido sulfúrico concentrado

apresentam no mínimo 8% em peso de sulfato de sódio. Processo que emprega mistura  $\text{SO}_3/\text{ar}$  com diferentes compostos orgânicos geram produtos com excelente qualidade e pureza.

O custo do reagente tem o maior impacto na escolha do processo. A mistura  $\text{SO}_3/\text{ar}$  apresenta o menor custo e o ácido sulfâmico o maior. Para grande escala de produção e operando em modo contínuo,  $\text{SO}_3/\text{ar}$  é claramente o que apresenta o menor custo.

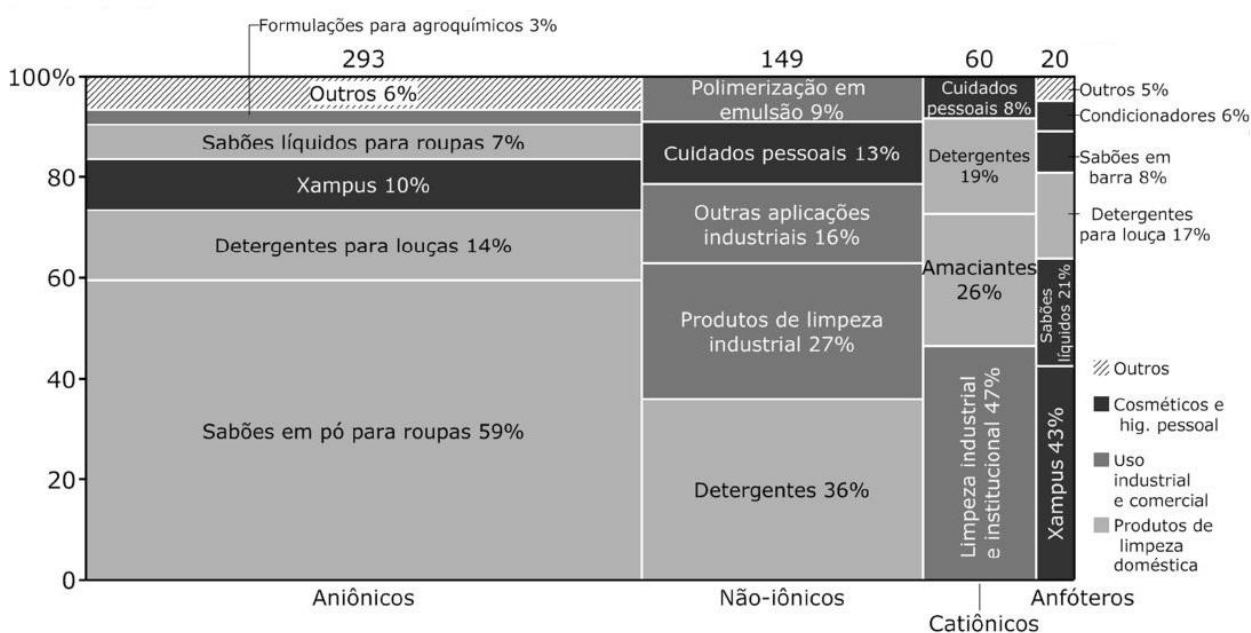
Equipamentos são também um dos fatores primordiais na escolha do processo de sulfonação e/ou sulfatação. Custos de instalação da planta, armazenamento de reagentes e produtos e de segurança exigidos são importantes. Este custo é aproximadamente inverso ao custo do reagente escolhido. Aqui, a mistura  $\text{SO}_3/\text{ar}$  é o processo que apresenta os maiores custos de instalação e manutenção, enquanto que com o ácido sulfâmico é o de menor custo total. Para os outros processos os custos de instalação e manutenção apresentam valores intermediários.

E, finalmente, um fator a ser considerado é o custo da eliminação dos subprodutos gerados. Processos de sulfonação/sulfatação que utilizam ácido cloro-sulfônico, óleo ou ácido sulfúrico produzem grande quantidade de subproduto, soluções aquosas de ácido clorídrico e ácido sulfúrico, respectivamente. Estes subprodutos devem ser recuperados e comercializados ou eliminados como resíduos. Esta eliminação pode ter um impacto significativo sobre a rentabilidade dos processos, custo do equipamento necessário e escolha do processo de eliminação podem ser elevados.

#### 4- Processos industriais:

O segmento de surfactantes ou tensoativos, especificamente aniônicos, é responsável pelo maior consumo de derivados sulfonados ou sulfatados. São utilizados como conciliadores de fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, suspensões, microemulsões ou propiciando a umectação, formação de filmes líquidos e detergência de superfícies. A Figura 06 mostra a demanda brasileira de tensoativos por grupos de produtos para cada grupo de subsegmento. Destaca-se os aniônicos com maior participação.

**Figura 06** – Demanda brasileira de tensoativos por grupos de produtos



\*"Outros" inclui produtos de cuidado infantil, cuidados pessoais, higiene bucal, produtos para casa, formulações para têxteis e para a indústria de óleo e gás

No subsegmento dos aniônicos, produtos que se destacam são ácido alquil benzeno sulfônico linear (LAS) e lauril éter sulfato de sódio (LESS), produzidos em larga escala através de sulfonação/sulfatação com trióxido de enxofre/ar seco ou óleo, quando em menor escala.

Apesar da presença de mais de 500 empresas fornecedoras de tensoativos no mundo, grandes players, como Akso Nobel, BASF, Cepsa, Clariant, Huntsman, Stepan e Sasol concentram o mercado em determinadas regiões.

No Brasil, aproximadamente 20 empresas atuam no mercado de tensoativos, dentre essas empresas, seis (Oxiten, Deten, Stepan, Clariant, Basf e Akso Nobel) representam 80% do mercado brasileiro. Embora empresas

atuarem nas diversas linhas de produtos tensoativos, Oxiteno tem a maior participação nos mercados aniônicos e não aniônicos, Deten, no mercado de aniônicos, Clariant, no de catiônicos e BASF, no de anfóteros.