

Formaldeído (CAS 50-00-0)

por Caroline dos Santos Moreira

Data de publicação na Web: 8 de maio de 2015

Recebido em 26 de fevereiro de 2015

Aceito para publicação 8 de maio de 2015

O formaldeído (CH_2O), também chamado de metanal e aldeído fórmico, é o composto mais simples da família dos aldeídos, sendo o primeiro da série alifática. O formaldeído foi descoberto por A. Butlerov em 1859 e identificado por A.W. Hofmann em 1867, através da passagem de uma corrente de ar carregada de metanol sobre uma espiral de platina.¹

A produção industrial do formaldeído se iniciou em 1882, quando B. Tollens e O. Loew aperfeiçoaram o processo de Hofmann, sintetizando o este aldeído com bons rendimentos. O formaldeído passou a ser vendido sete anos depois, em 1889, pela empresa alemã Mercklin & Lösekann.¹

A oxidação catalítica do metanol desenvolvida por Hofmann, com algumas modificações como a utilização de outros catalisadores, é ainda o método mais utilizado para síntese industrial do formaldeído.

Propriedades físico-químicas

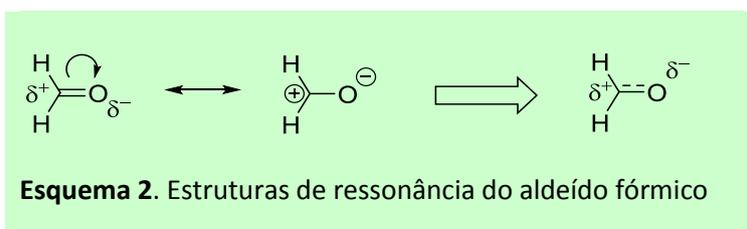
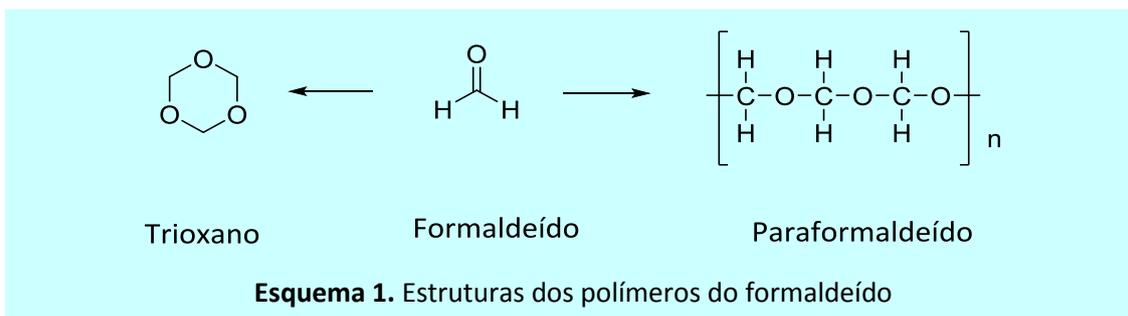
O formaldeído se apresenta na forma gasosa à temperatura ambiente, (p.e.: -21 - $-19,1$ °C) e com odor característico irritante. É inflamável, solúvel em água, reativo e se polimeriza lentamente a temperaturas abaixo de 100 °C.¹

O formaldeído se decompõe facilmente em metanol (MeOH) e gás carbônico (CO_2). Devido à sua instabilidade química, o formaldeído gasoso não é comercializado, sendo, portanto vendido na forma de solução ou sólido polimérico. A solução aquosa de formaldeído, conhecida como formol ou formalina, é comercializada contendo de 30 % a 50 % de formaldeído e metanol numa faixa de 8 a 15 %. Este último é adicionado como agente estabilizante para evitar a formação de polímeros, já que esta é uma tendência deste aldeído.²

O formaldeído é também comercializado nas formas poliméricas sólidas de

paraformaldeído e do trioxano. O paraformaldeído é um polímero vendido sob a forma de um sólido branco com ponto de fusão de 120 - 170 °C,³ contendo uma mistura de glicóis de polioximetileno lineares com 90 - 99 % de formaldeído. Este polímero é preparado através de soluções concentradas de formaldeído em vácuo na presença de pequenas porções de ácido fórmico e metal.⁴ O trioxano é um trímero do formaldeído, comercializado como um sólido cristalino e incolor com ponto de fusão de 59 - 62 °C,⁵ que é obtido industrialmente através da condensação do formaldeído com ácido forte.⁴ As estruturas dos produtos estão descritos no Esquema 1.

Uma característica marcante deste aldeído é a sua alta reatividade. Este fato pode ser explicado pela estrutura deste composto. A carbonila do formaldeído é polarizada, de forma que o oxigênio, elemento mais eletronegativo desta molécula, atraia para si os



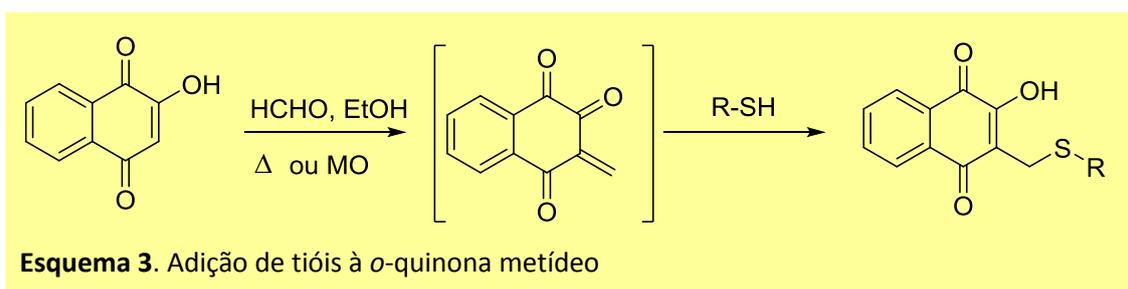
elétrons da ligação (C=O) gerando um dipolo permanente de modo que o carbono apresente carga parcial positiva, reagindo facilmente frente a nucleófilos. A representação do híbrido de ressonância também auxilia na compreensão das distribuições dessas cargas na molécula do formaldeído (Esquema 2).

Esta reatividade é ampliada, pelo fato do hidrogênio ser um grupo pouco volumoso, que não dificulta o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila. Além disso, à ausência de grupos que estabilizem a carga por efeito indutivo ou de ressonância tornam a

carbonila do formaldeído bem reativa se comparada com substâncias similares, sendo um dos motivos da sua vasta utilização em síntese orgânica.⁶

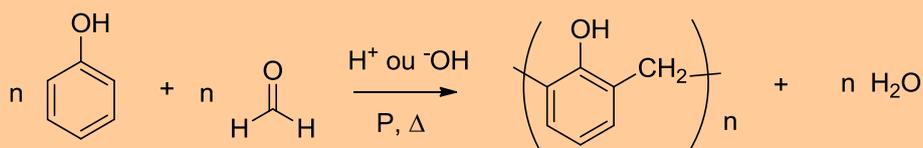
Uma dessas reações foi descrita por da Rocha e colaboradores (Esquema 3). Nesta síntese o formaldeído, na sua forma polimérica, reage com uma naftoquinona, a lausona, por uma condensação de Knoevenagel gerando um intermediário conhecido como *o*-quinona metídeo, que em seguida sofrerá o ataque nucleofílico do grupamento tiol, por meio de uma reação de adição-1,4.⁷

Alguns compostos



formados por essa série apresentaram atividade biológica promissora contra o *Plasmodium falciparum*, que é o causador da malária em humanos.⁷

Além da reação de adição, o formaldeído também é descrito na literatura participando de outras reações como polimerização, formação de resinas, oxidação e redução.⁸ Entre essas reações, algumas têm também importância histórica para a ciência, como é o caso da formação de baquelite, o primeiro polímero totalmente sintético. Este polímero foi sintetizado em 1907 pelo químico belga Leo Baekland através de uma reação de condensação entre o formaldeído e o fenol. Após ser descoberta, a baquelite passou a ser usada em diversos ramos da indústria,



Esquema 4. Reação de formação de baquelite

como na produção de telefones, discos musicais e câmeras fotográficas. Atualmente, a baquelite também é utilizada na indústria automobilística, na fabricação de cabos de painel, peças elétricas e entre outros (Esquema 4).⁹

Síntese industrial

A principal metodologia para a síntese do formaldeído consiste na oxidação catalítica do metanol utilizando reator de leito fixo. Outros processos estão sendo estudados como é o caso da oxidação do metano com O_2 , porém os rendimentos encontrados são baixos, inviabilizando sua

produção industrial.¹⁰

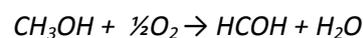
O formaldeído é produzido mundialmente através do metanol e ar na presença de catalisador à base de óxidos de metais (Formox) ou de prata (dehidrogenação oxidativa do metanol). Além do catalisador utilizado, as quantidades de metanol e ar também são diferentes nos dois processos.

Processo Formox

O processo Formox resulta de uma única reação do metanol com gás oxigênio. O diagrama de blocos da Figura 1 ilustra simplificada este processo de produção.

Uma corrente contendo

ar em excesso e metanol é levada para um vaporizador, com o objetivo de vaporizar o álcool. Em seguida, a carga segue para o reator de leito fixo. O catalisador utilizado para esta síntese é composto por uma mistura de óxidos de molibdênio e ferro e a temperatura ótima para este catalisador está entre 300 e 400°C. A reação que ocorre no reator é a equação (1).



$$\Delta H^0 = -156 \text{ KJ (Eq. 1)}$$

O calor liberado na reação é utilizado para evaporar o fluido de transferência de calor, então este é condensado a fim de gerar

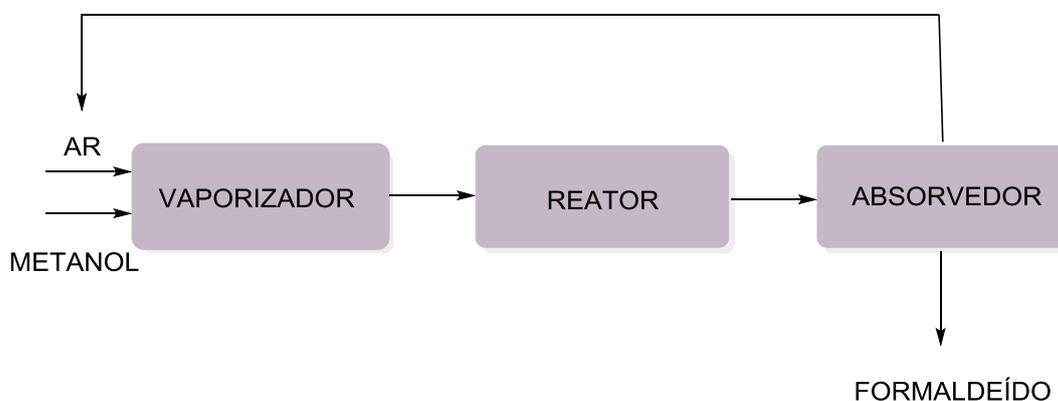


Figura 1. Diagrama de blocos do processo Formox

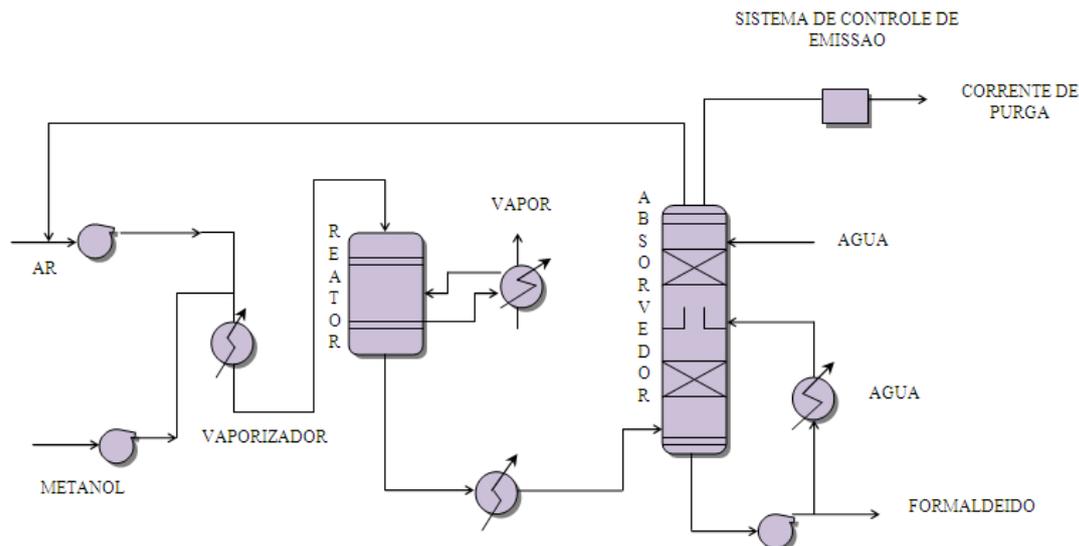


Figura 2. Diagrama de processo da síntese do formaldeído pelo processo com catalisador de óxidos de metais (adaptado da referência 11)

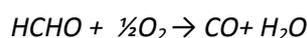
vapor, controlando a temperatura do reator.¹¹

Após sair do reator, a carga é resfriada para então seguir para o absorvedor, onde ocorrerá a absorção em água. Como este processo é bastante exotérmico, é necessário um sistema de resfriamento. A concentração final de formaldeído no produto é controlada pelo fluxo de água que entra na parte superior da torre de absorção. O formaldeído produzido também sai da torre de absorção em uma temperatura elevada, sendo necessário passar por um sistema de arrefecimento para evitar a decomposição do produto formado.¹²

O diagrama de processo da Figura 2 explica mais detalhadamente o caminho

que as correntes de ar, metanol, formaldeído e purga percorrem em um sistema industrial.

Parte do formaldeído produzido se oxida gerando monóxido de carbono (CO) e água (Equação 2).



(Eq. 2)

Os produtos gerados por essa oxidação parcial além de contribuem para a diminuição do rendimento do processo, também prejudicam o catalisador de Fe-Mo, $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]$, reduzindo sua eficiência. Isso porque, acredita-se que eles possivelmente competem com o metanol pelos

mesmos sítios ativos do catalisador.¹³

Por fim, parte da corrente de topo do absorvedor é levada para um sistema de controle de emissão, que reduz a concentração dos gases para níveis permitidos ambientalmente. O restante da corrente compõe o reciclo.¹²

Processo de Dehidrogenação

O processo com catalisador de prata produz o formaldeído por meio de duas reações simultâneas, oxidação (1) e dehidrogenação do álcool metílico (3), segundo as equações 1 e 3.^{14,15}



Entre os subprodutos gerados por reações paralelas, estão o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e ácido fórmico (HCOOH). Este processo é exemplificado simplificada pelo diagrama de blocos (Figura 3).¹⁶

Uma das diferenças deste processo para o Formox consiste na alimentação, sendo o metanol o reagente em excesso. Os dois processos ocorrem à pressão atmosférica, porém o catalisador de prata necessita de uma temperatura maior, em torno de 600 °C.

Além disso, após a saída do absorvedor é necessário que a corrente passe por um sistema de destilação fracionada para recuperar o metanol, já que este está em

excesso, e o utilizar novamente no processo.^{14,15}

Entre as vantagens do processo Formox em comparação com o do catalisador de prata estão o fato dele não possuir uma coluna de destilação para separar o metanol não reagido do formaldeído e da temperatura do reator ser mais baixa, gerando menores gastos energéticos. Além disso, o catalisador à base de óxidos de metais possui uma vida útil maior que o catalisador de prata. A principal desvantagem é que os equipamentos utilizados no processo Formox necessitam ser significativamente grandes para acomodar o aumento do fluxo de gases. Outra vantagem do processo do catalisador de prata está na produção de gás hidrogênio

(H₂), que pode ser recuperado no topo da torre absorvedora e utilizado para outros fins, como o aproveitamento do calor gerado pela sua oxidação e sua utilização como combustível.¹⁴

Formol no cabelo

A principal proteína presente no cabelo é a queratina. Esta macromolécula é composta em grande quantidade pelo aminoácido cisteína, que pode se ligar a cadeias polipeptídicas paralelas através do átomo de enxofre, formando a ligação conhecida como ponte de dissulfeto (-S-S).¹⁷ A Figura 4 ilustra essa ligação.

São essas ligações que são rompidas com o alisamento capilar com formol. Este processo consiste, basicamente, na quebra das

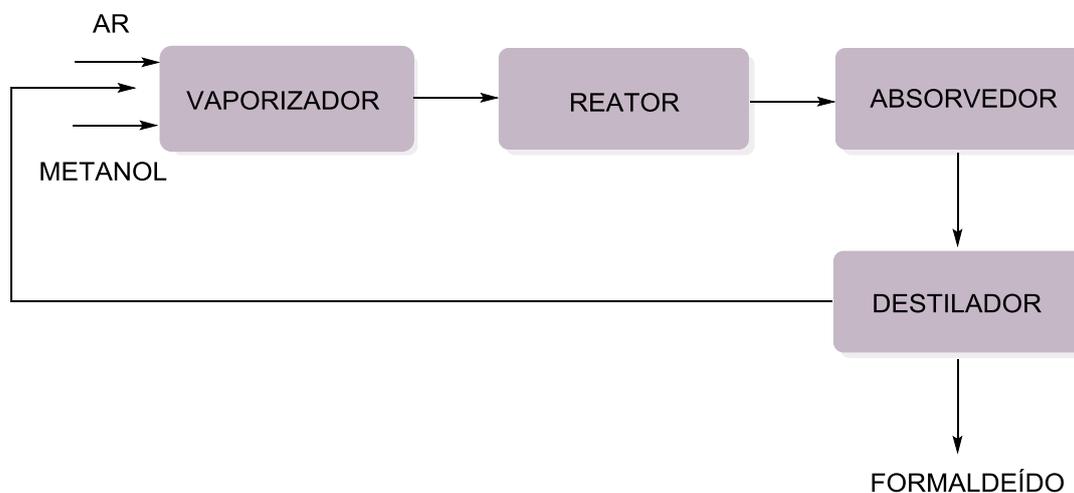
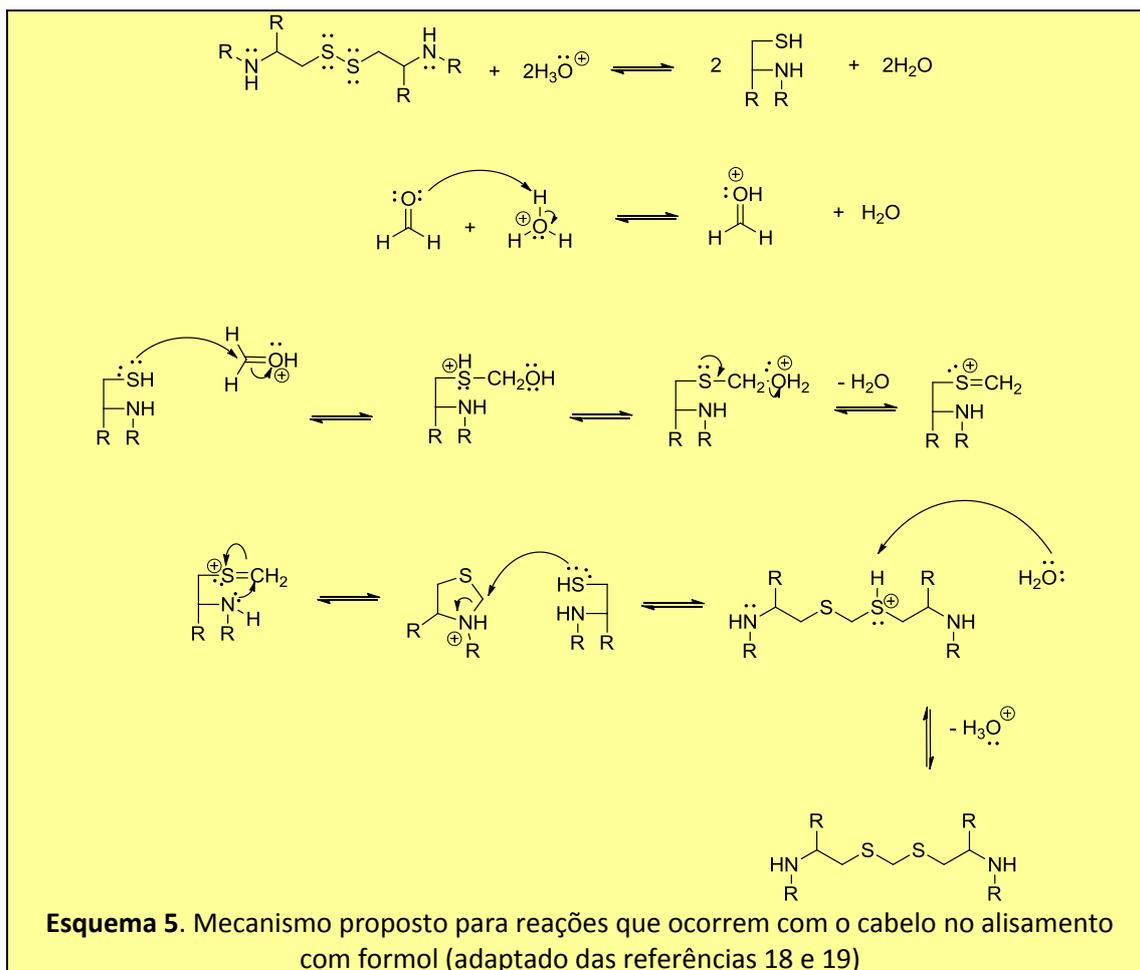


Figura 3. Diagrama de blocos da síntese do formaldeído no processo com catalisador de prata



pontes de dissulfeto, seguida da reestruturação através da formação de uma nova ligação, a ponte metilênica, fixando o cabelo na forma desejada.

A primeira etapa do alisamento capilar consiste na aplicação de um produto que é a mistura de queratina líquida (aminoácidos carregados positivamente e creme condicionador) com o formol. A reação que ocorre no cabelo é a redução seletiva das ligações dissulfídicas. Acredita-se que essa função seja desempenhada por agentes redutores presentes na queratina líquida, que

quebram as ligações dissulfídicas da queratina do cabelo.¹⁸ Posteriormente, ocorre a reação de adição nucleofílica do grupamento tiol (-SH) à carbonila do formaldeído. Após a liberação de água, há a formação de um intermediário cíclico de cinco membros, conhecido como tiazolidina, que em seguida sofrerá o ataque de outra molécula de cisteína reduzida.¹⁹ Com isso, a estrutura capilar passa a ter um grupo metilênico entre os átomos de enxofre, caracterizando a ponte metilênica.^{18,20} Nesta etapa é essencial a utilização de

secador e “chapinha”, fontes de calor que modulam o cabelo. O formol se liga às proteínas da cutícula formando um filme endurecedor ao longo do fio, impermeabilizando-o e mantendo-o rígido e liso (Esquema 5).²¹

Uma das grandes problemáticas relacionadas ao formaldeído está no fato dele ser nocivo à saúde, sendo considerado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) um produto cancerígeno. Devido a sua alta volatilidade, após o aquecimento serem liberados vapores de formaldeído. Segundo a

ANVISA, esses vapores são altamente tóxicos, sendo agressivos às mucosas, aparelhos respiratórios e olhos. Os efeitos mais comuns são coceira, queimadura, queda do cabelo, vermelhidão na pele, ardência nos olhos e nariz, falta de ar e dor de cabeça, em caso de inalação e contato com a pele. Em casos mais graves, devido à alta exposição, pode causar até mesmo câncer no aparelho respiratório, graves ferimentos nas vias respiratórias, levando ao edema pulmonar e pneumonia.²²

Outras Aplicações

O formaldeído é um dos produtos químicos mais utilizados industrialmente. O ramo de produção de resinas é o que mais consome este produto. As resinas de ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, poliactal e pentaeritriol podem ser utilizadas para mais diversas aplicações, como na fabricação de adesivos, fibras sintéticas, madeira prensada, pinturas, recobrimentos para proteção à corrosão, moldes plásticos, aditivos para resistência à umidade, e ainda na indústria de construção e de automóveis.²³

Além disso, o formaldeído também é muito utilizado no ramo médico, com uma função desinfetante, anti-séptica, e conservante para embalsamar cadáveres. Na indústria de cosméticos seu uso só é permitido na função de conservante (limite máximo 0,2 %) e como agente endurecedor de unhas (limite máximo 5 %), seu uso como alisante é proibido por causar danos à saúde tanto do cliente quanto do profissional.²²

Referências bibliográficas

- 1 Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. O.; Hilt, A. Formaldehyde in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5a. ed., VHC: New York, 1994.
- 2 Sítio da Elekeiroz. Manual Técnico de Produtos – Formaldeído. Disponível em: <<http://www.elekeiroz.com.br/PT/produtos/Documents/Manual%20Completo.pdf>>. Acesso em: 10 dezembro 2014.
- 3 Sítio da Sigma Aldrich. Disponível em: <<http://goo.gl/cDuzDV>>. Acesso em: 3 fevereiro 2015.
- 4 Gerberich, H. R.; Seaman, G. C. Formaldehyde. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons: New York, 2004.
- 5 Sítio da Sigma Aldrich. Disponível em:

<<http://goo.gl/3ucqtb>>.

Acesso em: 3 fevereiro 2015.

⁶ Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica* – V. 2, 8a. ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.

⁷ Sharma, A.; Santos, I. O.; Gaur, P.; Ferreira, V. F.; Garcia, C. R. S.; da Rocha, D. R. Addition of Thiols to *O*-Quinone Methide: New 2-hydroxy-3-phenylsulfanyl methyl[1,4]naphthoquinones and their Activity against the Human Malaria Parasite *Plasmodium Falciparum* (3D7). *European Journal of Medicinal Chemistry* **2013**, *59*, 48. [CrossRef] [PubMed]

⁸ Kitchens, J. F.; Casner, R. E.; Edwards, G. S.; Harward, W. E.; Macri, B. J. U.S. Environmental Protection Agency Page. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/le/formal.pdf>>. Acesso em: 24 janeiro 2015.

⁹ Feltre, R.; *Química* – V. 3, 5a. ed. Editora Moderna: São Paulo, 2000.

¹⁰ Liu, H.; Cheung, P.; Iglesia, E. Zirconia-Supported MoO_x Catalysts for the Selective Oxidation of Dimethyl Ether to Formaldehyde: Structure, Redox Properties, and Reaction Pathways. *The Journal of Physical Chemistry*

- B. **2003**, *107*, 4118. [CrossRef]
- ¹¹ Fair, J. R. Formaldehyde em: *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*; McKetta, J. ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1987.
- ¹² Handdeland, G. E.; Chang, G. K., Formaldehyde in: *A private report by the Process Economics Program - V.23*, Stanford Research Institute, Menlo Park, CA, 1967.
- ¹³ Pernicone, N.; Lazzerin, F.; Liberti, G.; Lanzavecchia, G. On the Mechanism of CH₃OH Oxidation to CH₂O over MoO₃-Fe₂(MoO₄)₃ Catalyst. *Journal of Catalysis* **1969**, *14*, 293. [CrossRef]
- ¹⁴ Lovell, R. J., U.S. Environmental Protection Agency Page. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/9101OOM8.PDF?Dockey=9101OOM8.PDF>>. Acesso em: 24 janeiro 2015.
- ¹⁵ Gerberich, H. R.; Smith, E. T, *US pat 4,420,641* **1983**.
- ¹⁶ Sanhoob M. A.; Al-Sulami, A.; Al-Shehri, F.; Al-Rasheedi, S.; *Relatório Final de Projeto*, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Saudi Arabia, 2012. [Link]
- ¹⁷ Snyder, C. H.; *The Extraordinary chemistry of ordinary things*, 2a. ed., Wiley: New York, 1995.
- ¹⁸ Coppola, P.; Bucario, V. C.; *US pat 021,1593* **2009**.
- ¹⁹ Kallen, R. G. The Mechanism of Reactions Involving Schiff Base Intermediates, Thiazolidine Formation from L-Cysteine and Formaldehyde. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 23. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁰ Pinheiro, A. O Formol no Processo de Alisamento dos Cabelos. *Cosmetics & Toiletries* **2004**, *16*, 40.
- ²¹ Abraham, L. S.; Moreira, A. M.; Moura, L. H.; Dias, M. F. R. G.; Addor, F. A. S. Hair care: a medical overview (part 2). *Surgical & Cosmetic Dermatology* **2009**, *4*, 178. [Link]
- ²² Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/alisantes/alisante_formol.htm>. Acesso em: 3 fevereiro 2015.
- ²³ Tejada, P. V.; *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996. [Link]

Formaldehyde (CAS 50-00-0)

Abstract: This article presents a review of different methods for the industrial synthesis of formaldehyde, through the oxidation of methanol using catalyst based on metal oxides or dehydrogenation of methanol with silver catalyst. It also presents a brief history, data on physicochemical properties, toxicity, chemistry involved in hair straightening with formaldehyde other applications.

Keywords: Formaldehyde; formalin; oxidation of methanol; hair straightening.

Resumo: Este artigo apresenta uma revisão dos diferentes métodos para a síntese industrial do formaldeído, sendo eles a oxidação do metanol utilizando catalisador à base de óxidos de metais e dehidrogenação do metanol com catalisador de prata. Também é apresentado um breve histórico, dados sobre propriedades físico-químicas, toxicidade, a química envolvida no alisamento capilar com formol e outras aplicações do aldeído fórmico.

palavras-chave: Formaldeído; formol; oxidação do metanol; alisamento capilar.

DOI: [10.5935/1984-6835.20150088](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150088)



✉ carolmoreira13@gmail.com

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Outeiro de São João Batista, s/nº Campus Valonguinho, Centro, 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

Caroline dos Santos Moreira é bolsista de iniciação científica do CNPq e está se graduando em Química Industrial pela Universidade Federal Fluminense. Atualmente é aluna de Iniciação Científica dos professores David Rodrigues da Rocha (IQ-UFF) e Vitor Francisco Ferreira (IQ-UFF). Seu trabalho consiste no estudo de reações via formação dos intermediários Quinona-Metídeos.