

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Síntese do álcool salicílico para resinas fenólicas
Bolsista: Bárbara Arboleia Correa de Freitas
Orientador(a): Luiz Cláudio Pardini
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2014 a julho de 2015

Resumo

O presente relatório final descreve a produção de intermediário de síntese (álcool salicílico – 2-HBA) destinado a uso em resinas fenólicas modificadas, para aplicação em materiais ablativos e compósitos Carbono Reforçado com Fibras de Carbono, dando continuidade ao projeto 010-500000/2010-Síntese da resina fenólica borada de Tecnologias Associadas a Veículos Lançadores de Foguete. O trabalho foi desenvolvido entre agosto/2014-julho/2015. A fase inicial do trabalho concentrou-se no estudo de resinas de base fenólica (fenol/formaldeído) e suas aplicações na área de compósitos, considerando que é a matriz polimérica mais utilizada em compósitos ablativos. Foram avaliadas as sínteses do álcool salicílico disponíveis em literatura que é um intermediário da síntese da resina fenólica borada. A segunda etapa do trabalho consistiu na implementação de sínteses segundo as condições adotadas por planejamento de experimento. Dentre as síntese empreendidas é descrita a que apresentou melhores resultados próximos ao do álcool salicílico.

1. Introdução

Como abordado no Relatório parcial referente ao período de Ago-Dez/2014, veículos espaciais necessitam de um adequado sistema de proteção térmica, pois estão sujeitos a um ambiente térmico severo que pode comprometer o sucesso da missão, e possibilitam impedir que estes sofram danos ao retornar à atmosfera terrestre. Dentre os sistemas de proteção térmica, os materiais ablativos são os mais utilizados, O fenômeno de ablação é complexo envolvendo fenômenos termoquímicos de transferência de calor, massa e reações químicas. A ablação consiste de uma evaporação ou uma pirólise na superfície do material que foi submetido a um elevado fluxo de calor [1]. O material ablativo é vaporizado, transformando-se em carbono poroso, se mistura com o gás da camada limite, ocasionando a redução na

transferência de calor por convecção e aumentando a espessura da camada limite. As resinas fenólicas são intrinsecamente materiais ablativos que possuem excelentes propriedades nesse quesito e integridade estrutural, sendo corriqueiramente utilizadas em sistemas de proteção térmica de foguetes [2].

A literatura indica que resinas fenólica modificadas com heteroátomos, como boro, silício e fósforo, podem ser obtidas por meio de rotas de síntese orgânica, com um desempenho termomecânico-oxidativo superior às resinas fenólicas comerciais utilizados atualmente [2].

Em recentes estudos de síntese de uma resina fenólica modificada com boro, através da reação do álcool salicílico com o ácido bórico, atestou-se o desempenho térmico superior da resina fenólica borada em comparação a resinas fenólicas utilizadas até o momento no Programa Espacial Brasileiro (Projeto 010-500000/2010-Síntese da resina fenólica borada de Tecnologias Associadas a Veículos Lançadores de Foguete). O álcool salicílico é um produto não disponível no mercado brasileiro e de alto custo (USD 71 para 100g do produto), o que inviabilizaria o uso de uma resina fenólica modificada por boro em materiais ablativos aeroespaciais.

2. Material e métodos

Após extensa revisão da literatura elaborada preliminarmente na primeira etapa do trabalho para avaliar a melhor estratégia de síntese, realizou-se um planejamento de experimento.

Tabela 1- Parâmetros para o planejamento de experimento

Parâmetros	-1,0	0,0	+1,0
Catalisador	NaOH	CaO	KOH
Temperatura (°C)	25	55	70
Tempo (h)	0,5	5,0	144,0

Neste método, adotamos os valores -1,0, 0,0 e +1,0 como parâmetros para identificar qual das opções de uma variável será usada em um experimento. Por exemplo, um experimento utilizará Catalisador -1,0, Temperatura 0,0 e Tempo +1,0, isso significa que o experimento utilizará NaOH, a reação deve ocorrer a 55 °C durante 144,0 horas.

Variável de Resposta: A variável 0,0 (CaO, 55 °C e 2,5 h) é a variável utilizada para calcular o desvio padrão do experimento.

- Modelo 2^k Fatorial.

Sendo k o numero de variáveis utilizadas no processo.

$$K=3$$

$$2^k = 2^3 = 8$$

Tabela 2- Planejamento fatorial 2^k para síntese do 2-HBA

Experimento	Catalisador	Temperatura	Tempo
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1
5	+1	-1	+1
6	-1	+1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
Experimento para Cálculo de desvio padrão:			
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0

Na tabela acima estão listadas as reações que podem ocorrer de acordo com o planejamento 2^k fatorial. A síntese escolhida para ser testada foi a número 4.

Optou-se inicialmente, realizar o experimento pela síntese de Lederer-Manasse, que consiste na reação entre fenol e formaldeído com hidróxido de sódio, como catalisador, em temperatura ambiente [3]. O mecanismo proposto dessa reação é mostrado na Figura 1.

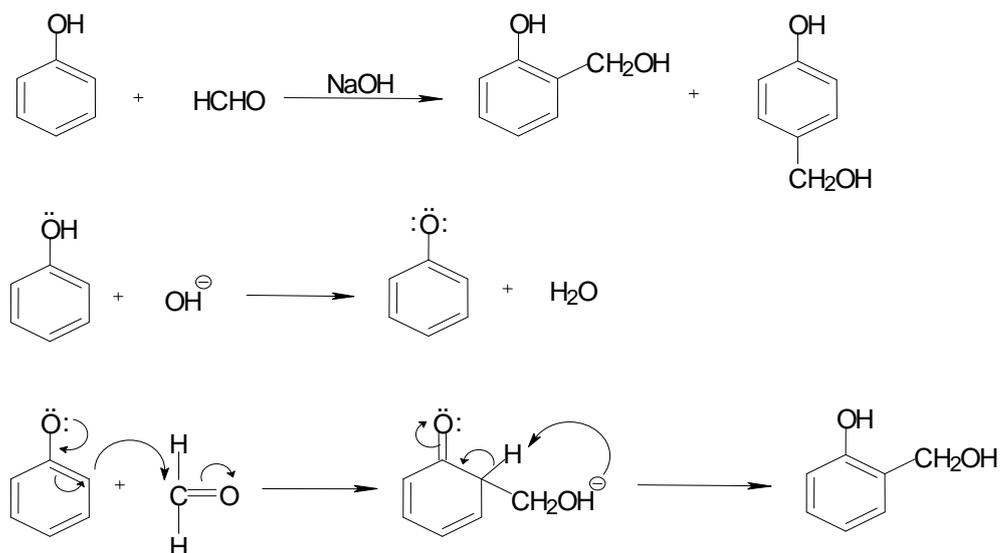


Figura 1 - Mecanismo da reação entre fenol e formaldeído para formação do álcool salicílico [3]

Primeiramente foram efetuadas preliminarmente, para efeito de comparação com o material a ser sintetizado, o Espectro Infravermelho (FT-IR) e análise de DSC. O FT-IR, espectroscopia no infravermelho, se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia molecular (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. A análise DSC permitiu obter, em varredura dinâmica, o ponto de fusão do material. Análises semelhantes foram efetuadas para o material sintetizado em melhores condições. [4] Algumas sínteses foram realizadas visando obter álcool 2- hidroxibenzílico: Em alguns casos ocorreu a gelificação do produto final. As melhores condições experimentais de síntese atingidas segundo descrição a seguir.

Em um frasco cônico de 125 mL, dissolveu-se 10 g de fenol em 55 mL de solução de hidróxido de sódio a 10% e, em seguida, adicionou-se 30 mL de solução de formaldeído a 40%. O balão foi vedado e a mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente durante seis dias. A Figura 2 mostra a solução reacional no início do processo e após o período de 6 dias decorridos. Uma coloração amarela característica evidencia a proximidade de finalização da reação.

Para a separação do álcool, primeiramente, neutralizou-se a mistura de reação por adição de ácido clorídrico. À solução resultante foram então adicionados 20 mL de éter, o funil foi agitado cuidadosamente e removeu-se a camada etérea. O processo foi repetido por mais duas vezes utilizando de cada vez 20 mL de éter. As três camadas orgânicas foram reunidas e destilou-se o éter em banho de vapor, utilizando o sistema mostrado na Figura 3. Após o aquecimento, o éter que está na solução do primeiro balão volumétrico é vaporizado, e em seguida condensado, passando para o segundo balão volumétrico. O resíduo da destilação, que continuou no primeiro balão, foi dissolvido em benzeno e filtrado.

O filtrado foi resfriado e o isômero para foi precipitado em primeiro lugar e recolhido, pois possui ponto de fusão de 112 °C. A água mãe foi aquecida para que ficasse concentrada e logo após a solução foi resfriada para recolher o isômero orto, que tem como ponto de fusão 82 °C.



Figura 2 – Solução de fenol e formaldeído no primeiro dia e após seis dias de reação



Figura 3 – Aparelhagem utilizada para a destilação e separação do éter.

3. Resultados

Nas melhores condições de síntese, obteve-se um produto na forma de um pó branco similar a amostra do álcool 2-hidroxibenzílico comercial, oriundo da empresa Sigma Aldrich, ambos foram mandados para a análise e posterior comparação.

I. Resultado de DSC

A partir da análise de DSC, mostrada na Figura 4, podemos comparar os pontos de fusão das duas substâncias. O ponto de fusão do álcool 2-hidroxibenzílico encontrado na literatura é de 82 °C. Na análise, o ponto de fusão do álcool comprado da Sigma Aldrich foi de aproximadamente 85 °C, e o do produto obtido em laboratório foi de aproximadamente 98 °C. Este valor está entre ponto de fusão, da literatura, do álcool 2-hidroxibenzílico e do álcool 4-hidroxibenzílico (112 °C). Isso indica que, possa haver ainda algum resíduo do isômero (álcool 4-hidroxibenzílico) no produto final.

Abaixo vemos o gráfico com a comparação dos resultados obtidos através da análise térmica dos dois produtos:

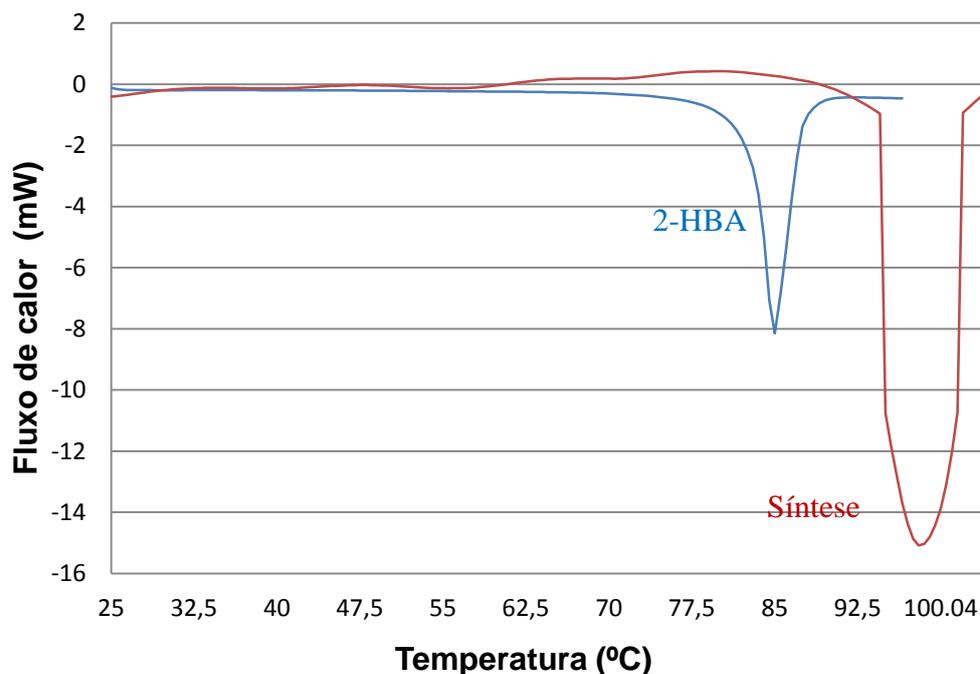


Figura 4 – Análise DSC do produto 2-HBA e da síntese conduzido segundo o planejamento de experimento .

II. Análise de Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho do álcool 2-hidroxi benzílico adquirido da Sigma Aldrich, é mostrada na Figura 5.

São Observadas as bandas:

Tabela 3- Grupo funcional referente ao número da onda para o 2-HBA padrão

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3.600 - 3.200	OH (associado)
1.600, 1.580, 1.500 e 1.450	C=C de aromáticos
1.200 - 1.050	C-O de alcoóis e fenóis
970 - 960	-CH=CH-
810 - 750 e 710 - 690	Anel aromático

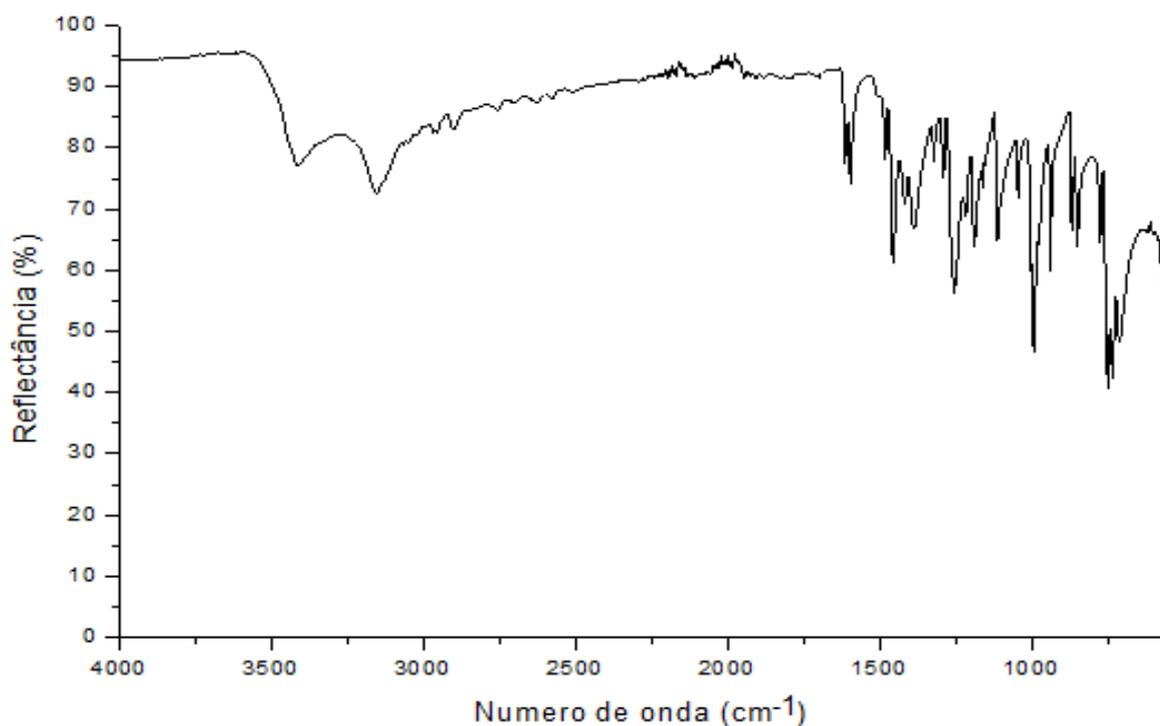


Figura 5 – Espectrograma de infravermelho do álcool 2-hidroxi-benzílico oriundo da Sigma Aldrich.

A análise de espectroscopia no infravermelho do produto obtivo a partir da melhor síntese é mostrada na Figura 6.

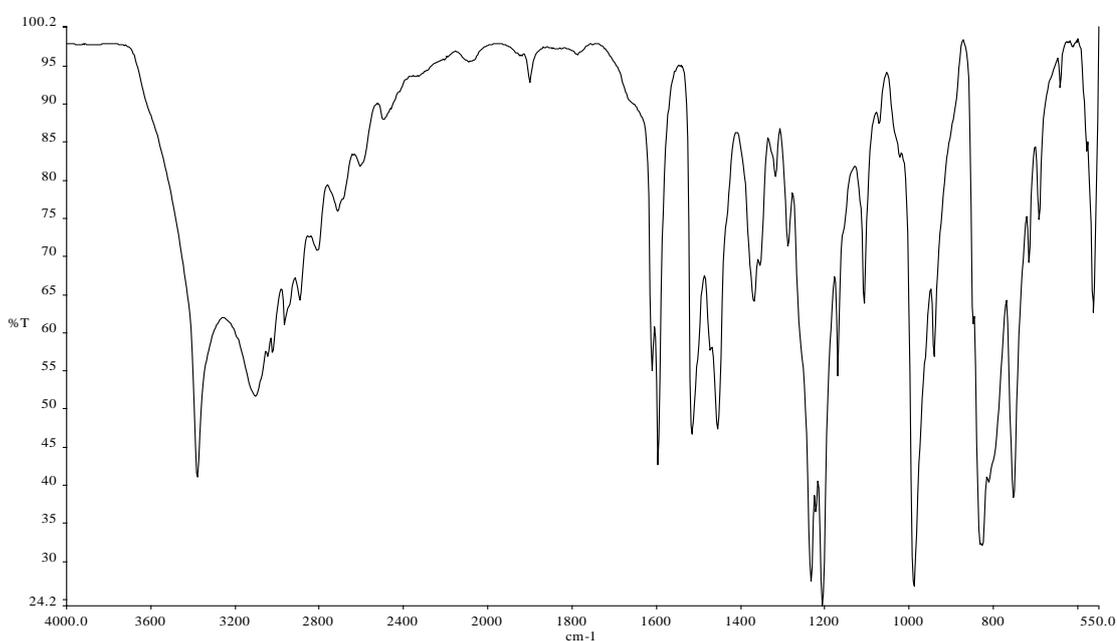


Figura 6 – Espectroscopia no infravermelho da síntese do álcool 2-HBA, experimento.

São Observadas as bandas:

Tabela 4- Grupo funcional referente ao número da onda para o 2-HBA obtido em laboratório

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3.600 - 3.200	OH (associado)
1.600, 1.580, 1.500 e 1.450	C=C de aromáticos
1.200 - 1.050	C-O de alcoóis e fenóis
810 - 750 e 710 - 690	Anel aromático

4. Conclusões

As rotas de síntese para o álcool 2-hidro-benzílico (2-HBA) foram avaliadas a partir de pesquisa na literatura acadêmica.

Foram obtidas as análises de DSC e FT-IR do álcool 2-hidroxibenzílico padrão, de procedência Sigma-Aldrich. A análise DSC revelou ponto de fusão em 85 °C, e a análise FT-IR mostrou grupos característicos principais do 2-HBA em 3.600 - 3.200, 1.600, 1.580, 1.500 e 1.450, 1.200 - 1.050, 970 – 960, 810 - 750 e 710 – 690 cm⁻¹

Tentativas de síntese do 2-HBA foram realizadas segundo a reação Lederer-Manasse. A síntese que mais se aproximou das características do produto 2-HBA mostrou uma temperatura de fusão do produto de aproximadamente 98 °C, e a análise FT-IR mostrou grupos característicos principais do 2-HBA em 3.600 - 3.200, 1.600, 1.580, 1.500 e 1.450, 1.200 - 1.050, 810 - 750 e 710 – 690 cm⁻¹

Melhorias no processo de síntese devem ser efetuadas, principalmente no processo de separação dos isômeros (2-HBA e 4-HBA) e no processo de purificação.

5. Divulgação dos Resultados



Resultados preliminares do processo de síntese serão publicados no Congresso da Sociedade Brasileira de Química.

Referências

- [1] NAGATA, C.; SILVA, J.B.C; DINIZ, A.J; FILHO, J.B.P. Proteção térmica ablativa no ponto de estagnação em veículos de reentrada. In: XV CONGRESSO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 1999, Águas de Lindóia, São Paulo. p-1. Disponível em: <http://www.abcm.org.br/app/webroot/anais/cobem/1999/pdf/aaabah.pdf>
- [2] PARDINI, L.C. Synthesis of a boron modified phenolic resin. J. Aerosp.Technol. Manag., São José dos Campos, Vol.2, No.2, pp. 169-182, Maio-Agosto., 2010.
- [3] TYAGI, Rajpal. Organic Reactions (Mechanism with Problems). 1. Ed. New Delhi: Discovery Publishin House, 2005.
- [4] http://bicen-tede.uepg.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=380, acessado em 25/maio/2015.