



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS FORMADOS PELA
OXIDAÇÃO DO FENOL EM MEIO AQUOSO POR PLASMA
FRIO**

LUCAS ANDRÉ MACHADO

Florianópolis
Novembro/2017

Lucas André Machado

**CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS FORMADOS PELA
OXIDAÇÃO DO FENOL EM MEIO AQUOSO POR PLASMA FRIO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Nito Ângelo Debacher

Rafael Brognoli

Florianópolis
Novembro/2017

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, o Profº Dr. Nito Angelo Debacher, ao meu coorientador, Me. Rafael Brognoli, a todos os colegas do laboratório 214, à minha família (especialmente aos meus pais) e aos meu amigos (Daniel Russi Filho, Everton Klein, Matheus Schwinden Pinto, e tantos outros que seriam necessárias páginas inteiras para listar), pelo suporte que me deram durante a graduação e, principalmente, durante esses últimos meses que têm se mostrado tão exaustivos. Gostaria também de agradecer aos professores do Depto. de Química da UFSC, em especial ao Profº Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli, por sempre se mostrarem prestativos a esclarecer minhas dúvidas relativas a essa ciência que é um conjunto de exceções com algumas regras.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	8
2.1 Plasma frio	8
2.2 Fenol	9
2.3 Homopolímero de Fenol (polifenol).....	12
3 OBJETIVOS.....	14
3.1 Objetivos Gerais	14
3.2 Objetivos Específicos	14
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	15
4.1 O reator de plasma	15
4.2 Tratamento da solução de fenol com plasma.....	16
4.3 Caracterização dos subprodutos	17
4.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	17
4.3.2 Análise Elementar	17
4.3.3 Espectro de Infravermelho	18
4.4 Teste de Solubilidade	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 Tratamento da solução	19
5.2 Teste qualitativo de solubilidade	19
5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	19
5.4 Análise Elementar	21
5.5 Infravermelho	21
6 CONCLUSÃO	23
7 REFERÊNCIAS	24

RESUMO

Em estudos anteriores do grupo de pesquisa de plasma aplicado em processos químicos foi estudada a degradação do fenol por plasma de argônio em meio aquoso em pH ácido e obteve-se como subproduto um precipitado sólido. O presente projeto propõe investigar as características físico-químicas do subproduto usando métodos de análise em sólidos orgânicos pouco solúveis. Produziu-se o material através de tratamento de fenol por plasma frio de argônio em meio aquoso ácido seguindo os parâmetros descritos na literatura. Não foi identificado um solvente adequado ao mesmo, o que limitou o estudo a métodos de análise para sólidos orgânicos pouco solúveis. Análise de DSC indicou uma transição irreversível com um máximo em 76,46°C, o que pode ser relacionado a uma modificação na sua estrutura química que ocorre nessa temperatura. Através do espectro de infravermelho foram indicados grupos hidroxilas, carbonilas, éter e o anel aromático, sugerindo a formação de um éter entre fenol ou um anel di-hidroxilado (catecol ou hidroquinona), e produtos de oxidação carbonilados do fenol.

Palavras-chave: Plasma frio, Fenol, Degradação.

1 Introdução

O plasma tem recentemente ganho grande destaque no tratamento de poluentes orgânicos. Estudos que investigam a utilização do plasma em tratamento de resíduos comumente buscam a mineralização dos poluentes. No entanto, degradar poluentes de efluentes industriais, via tratamento com plasma frio, e formar produtos com valor agregado, pode também ser uma alternativa para o tratamento de resíduos.

Um estudo recente do grupo de pesquisa observou que o tratamento do fenol por plasma de argônio em meio aquoso de pH ácido obteve como subproduto um precipitado sólido até então não descrito na literatura^[1]. Mostra-se interessante a identificação deste produto sólido, pois pode haver interesse econômico no mesmo. Devido à existência de processos de dimerização pelos quais passa o fenol, levanta-se a hipótese de que o fenol nesse tratamento passe por processos semelhantes que levem à formação de um polímero.

Portanto, o presente projeto propõe investigar as características físico-químicas do subproduto usando métodos de análise em sólidos orgânicos pouco solúveis para investigar a validade dessa hipótese.

2 Revisão da literatura

2.1. Plasma frio

O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria e consiste de espécies iônicas, átomos livres, espécies excitadas e radicais. Devido à existência dessas espécies reativas em sua composição, o plasma é uma ferramenta extremamente útil para se ativar reações que de outra maneira seriam pouco prováveis.^[2]

O plasma pode ser classificado basicamente em duas categorias: plasma térmico e plasma frio.^[3] O plasma térmico consiste em uma fase onde os elétrons e as partículas pesadas (átomos, íons, radicais e moléculas) têm a mesma temperatura, enquanto o plasma frio consiste em uma fase onde elétrons e partículas pesadas têm temperaturas diferentes: os elétrons estão em alta temperatura e as partículas pesadas estão a temperatura ambiente. Os elétrons, átomos excitados e espécies metaestáveis colidem uns com os outros, quebrando e formando, assim, ligações, gerando uma reação em cadeia que produz mais átomos excitados, íons, elétrons livres e espécies metaestáveis.^{[2][4]} O plasma frio é mais interessante do ponto de vista econômico que o plasma térmico, pois gasta-se menos energia para produzi-lo, além de a dissociação térmica das substâncias sintetizadas, bem como o desgaste do reator utilizado, serem mínimos.^[5]

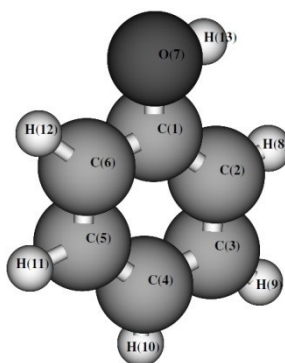
O radical $\bullet\text{OH}$ é comumente o principal responsável pelas reações de oxidação em meio aquoso assistidas por plasma.^[1] Os elétrons livres do plasma colidem com as moléculas d'água em fase gasosa (vapor d'água) gerando espécies radicalares, especialmente $\bullet\text{OH}$.^{[2][6]} Na presença de plasma de argônio, o processo pode ocorrer com átomos de argônio excitados colidindo com as moléculas de água na fase gasosa.^[2]

Devido às propriedades descritas, o plasma pode ser utilizado em diversas aplicações, como a degradação de produtos orgânicos em resíduo aquoso^{[1][2]}, modificação e funcionalização de superfícies^[5], entre outras aplicações.

2.2. Fenol

O fenol (Figura 1) será o principal reagente utilizado no processo estudado. Dessa forma, é interessante se detalhar nessa seção sua reatividade em um ambiente oxidativo, como o plasma. Ele é o composto aromático mais simples da família dos álcoois, caracterizado como um anel benzênico ligado diretamente a uma hidroxila.

Figura 1: Fórmula química do fenol: C_6H_5OH ; número de registro CAS: 108-95-2.*



A Figura 2 mostra uma série de reações que ocorrem com o fenol na presença de $\bullet OH$, formando novos radicais.^[1] Forma-se principalmente quatro isômeros (*orto*-, *para*-, *meta*- e *ipso*-) de dihidroxiciclohexadienil, apesar da formação de fenoxila ser termodinamicamente mais estável.^[7]

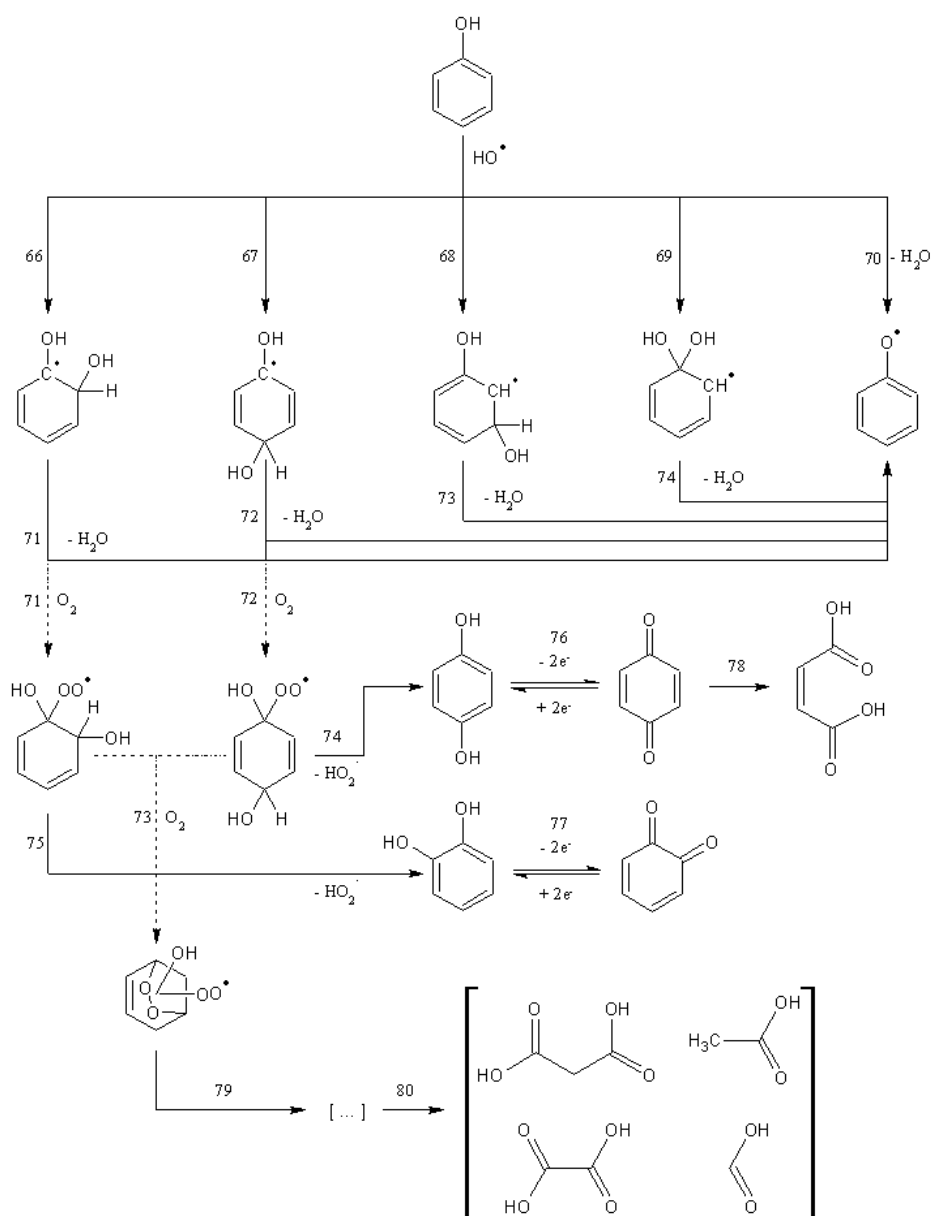
A principal via pela qual ocorre a oxidação do fenol é através de um ataque eletrofílico da hidroxila ao anel, adicionando-se preferencialmente em *orto*- e *para*-. Como o grupo OH- do fenol é um grupo doador de elétron, e, portanto, orienta a adição em *orto*- e *para*-, a adição em *meta*- é desfavorecida. A formação do isômero *ipso*- é insignificante, visto que quando este isômero é formado, sofre rapidamente uma desidratação.^{[1][8]}

As reações posteriores (71 em diante, Figura 2) necessitam da presença de oxigênio para a formação dos radicais dihidroxiciclohexadienilperoxil a partir do *orto*- ou *para*- dihidroxiciclohexadienil, que por sua vez podem eliminar um hidroperoxil para formar produtos de oxidação dihidroxilados (catecol, hidroquinona), bem como reagir mais uma vez com o oxigênio molecular, formando um radical dioxabicyclo,

* Figura 1 retirada do livro The Chemistry of Phenols - (RAPPOPORT, 2003).

que, através da formação e consumo de intermediários não identificados, formam uma série de ácidos carboxílicos de cadeia pequena. Catecol e hidroquinona podem ainda se oxidar a benzoquinonas.^{[1][8][9][10][11]}

Figura 2: Esquema de formação dos radicais OH-aduto e produtos neutros. Ataque nucleofílico do radical •OH ao anel aromático formando o radical dihidroxiciclohexadienil (reações 66 – 69); abstração direta do hidrogênio fenólico pelo radical •OH formando radical fenoxil e água (reação 70); desidratação do radical dihidroxiciclohexadienil, levando a formação do radical fenoxil (reações 71 – 74); formação do radical dihidroxiciclohexadienilperoxil pela adição do O₂ (reações 71 – 72); formação do dioxabicyclo pela adição de O₂ (reação 73); formação da hidroquinona e catecol pela saída do radical hidroperoxil (reações 74 - 75); equilíbrio redox hidroquinona/p-benzoquinona e catecol/o-benzoquinona, respectivamente, (reações 76 – 77); formação do ácido maléico (reação 78); produtos não relatados (reação 79) e formação de ácidos orgânicos de cadeia pequena (reação 80).[†]

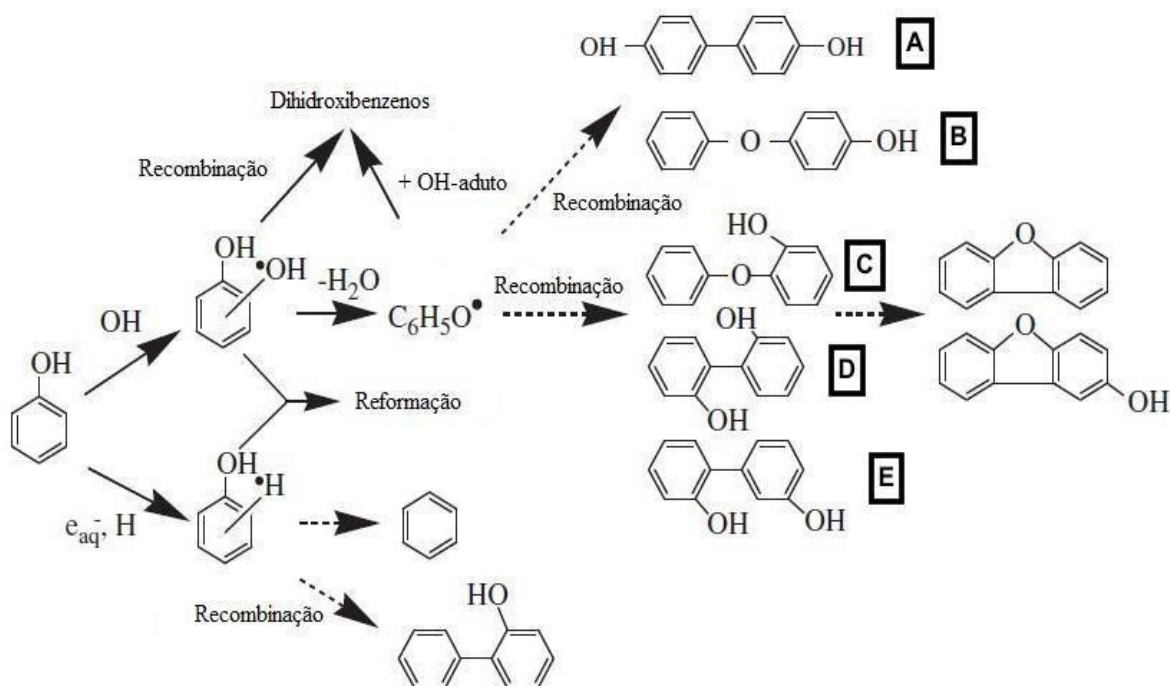


†

FONTE: BROGNOLI, 2017.

A abstração do hidrogênio do fenol, bem como a desidratação dos dihidroxiciclohexadienil, tendo como produto o radical fenoxila em ambos os casos, é um processo irreversível, de modo que, quando a fenoxila se forma, essa passa por processos de dimerização.^[12] Os dímeros são formados preferencialmente com ligações C-C e C-O, visto que a ligação O-O é pouco estável. A Figura 3 esquematiza a formação de dímeros.^{[1][13]}

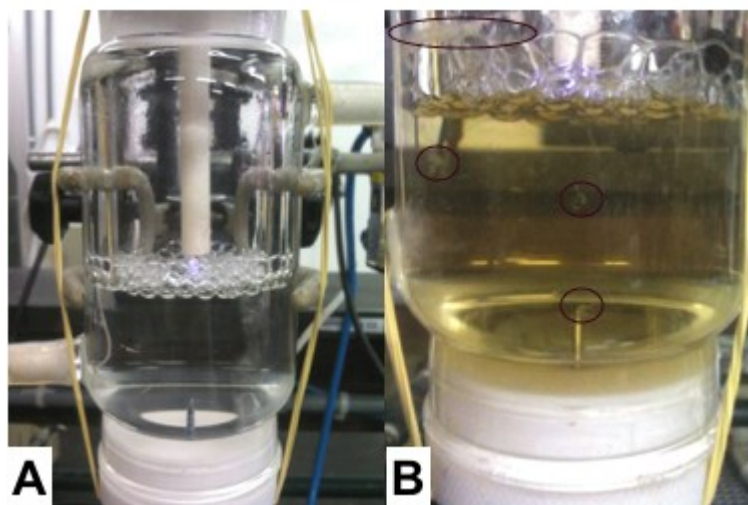
Figura 3: Esquema reacional da dimerização do fenol por radiólise em solução aquosa sob temperaturas de 300 °C. Produtos: 4,4'-dihidroxibifenil (A); 4-fenoxifenol (B); 2-fenoxifenol (C); 2,2'-dihidroxibifenil (D); 2,4'-dihidroxibifenil (E). ‡



Em trabalho desenvolvido anteriormente no grupo de pesquisa, o tratamento de fenol com plasma frio de argônio em solução ácida tamponada com fosfato produziu um produto sólido.^[1] Inicialmente a solução de fenol é incolor, como mostrado na Figura 4A, com o passar do tempo de exposição ao plasma, a solução adquire coloração amarelada e forma-se o produto sólido.^[1] Os círculos vermelhos destacam a presença do composto sólido no reator (Figura 4B).

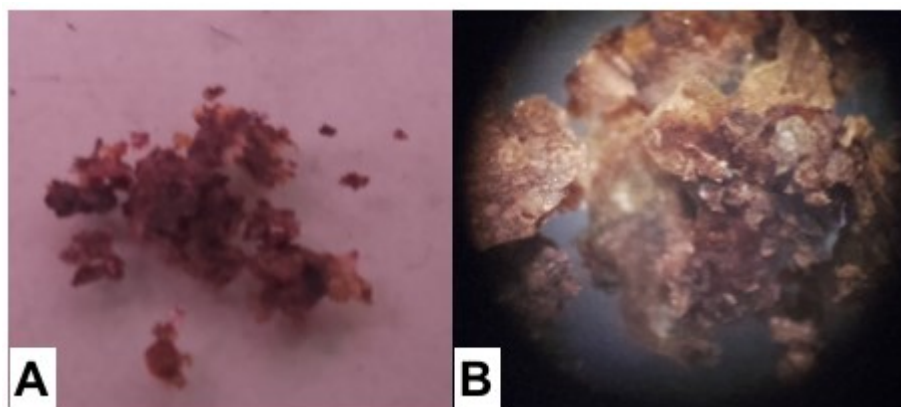
‡ Fonte: BROGNOLI, 2017.

Figura 4: Formação do produto sólido na reação de oxidação do fenol por plasma de argônio. (A) início do tratamento; (B) após 20 min de tratamento.[§]



Após seco, o material apresenta coloração castanha, constituído por lâminas finas de tamanhos e formas irregulares^[5], como mostrado na Figura 5.

Figura 5: Produto sólido formado na reação de oxidação do fenol por plasma de Argônio. (A) sólido seco (B) sólido seco no microscópio com zoom 10x.^{**}



2.3. Homopolímero de fenol

A hipótese levantada é que, através de mecanismos semelhantes aos mecanismos de dimerização apresentados na Figura 3, forma-se um polímero, sendo o homopolímero de fenol o que se considerou mais plausível, devido à sua estrutura simples. Ele pode ser formado por polimerização eletroquímica^[14], então

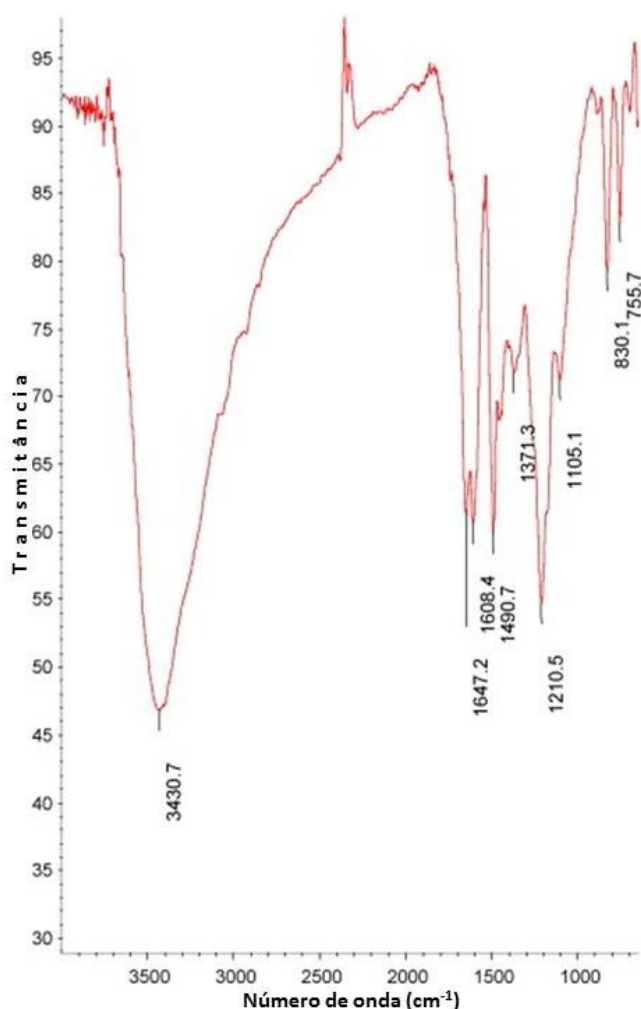
§ Imagem cedida por Rafael Brognoli

** Imagem cedida por Rafael Brognoli

seria uma boa hipótese considerar que também seria formado por tratamento de plasma, devido a passagem de corrente no meio.

O homopolímero de fenol é caracterizado pela formação de um grupo éter entre os monômeros de fenol a partir da hidroxila. A hidroxila do fenol realiza um ataque eletrofílico no anel de outra molécula do mesmo, preferencialmente em para. Essa reação se repete várias vezes, formando a cadeia polimérica. O espectro vibracional na região do infravermelho do homopolímero pode ser observado na Figura 6. ^[14]

Figura 6. Espectro vibracional na região do infravermelho do homopolímero de Fenol. Bandas (em cm^{-1}): 3430,7(O-H); 3050-3100 (ombros na banda) (C-H aromático); 1647, 1608, 1490 e 1456 (C-C); 1371(O-H aromático); 1210 (C-O de éter aromático); 1105 (C-C aromático); 830,1 (C-H fora do plano).^{††}



†† Fonte: Adaptado de BAO et al., 2010

3 Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Caracterizar o produto sólido formado na reação de oxidação do fenol em meio aquoso por plasma frio sob atmosfera de argônio.

3.2. Objetivos específicos

- Obter o sólido reproduzindo o tratamento nas mesmas condições experimentais onde foi relatada a sua formação;
- Testar qualitativamente a solubilidade;
- Caracterizar o sólido formado usando Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia de Infravermelho e Análise Elementar.

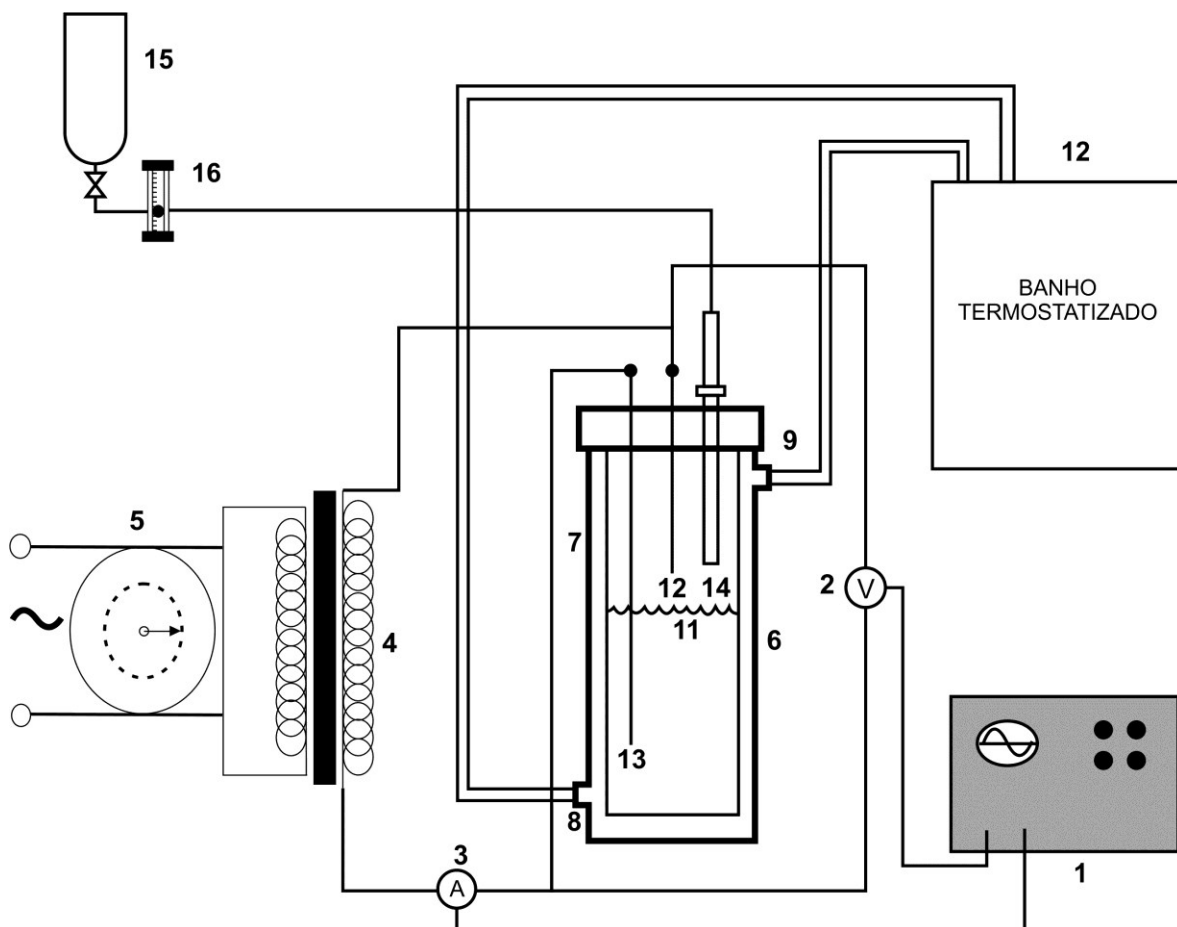
4 Material e métodos

4.1. O reator de plasma

O reator de plasma utilizado neste trabalho é baseado no reator utilizado em (BROGNOLI, 2017), ou seja, um reator cilíndrico, com boca esmerilhada, produzido em vidro borossilicato com volume interno de 250 mL e projetado pelo *Grupo de Pesquisa em Plasma Frio e Plasma Térmico aplicado em Processos Químicos*.^[2] A modificação realizada no modelo do reator foi a retirada da tampa inferior, bem como a substituição da tampa superior por uma tampa de vidro com conexão esmerilhada. A tampa de vidro tem 4 bocas de vidro esmerilhado, sendo que em uma boca conecta-se a entrada de gás, na segunda uma rolha de silicone por onde passa o eletrodo superior, na terceira também há uma rolha de silicone por onde passa o eletrodo inferior, revestido por um cilindro de vidro para evitar a formação de um arco entre os eletrodos fora do gap entre o eletrodo superior e a solução, e na quarta boca se encontra a saída de gás. No reator utilizado por BROGNOLI, 2017, o eletrodo inferior era afixado na tampa inferior, enquanto neste, o eletrodo vem da tampa superior e desce até o seio da solução.

Na Figura 6 é possível observar um diagrama esquemático representando o sistema. A corrente vem do variac (5, Figura 6), passa pelo transformador (4, Figura 6), onde a tensão é amplificada, e vai para os eletrodos superior e inferior (12 e 13, respectivamente, Figura 6). O plasma é gerado em um gap de 5,0 mm entre a superfície da solução (11, Figura 6) e o eletrodo superior (12, Figura 6). Para se aferir as propriedades elétricas foi utilizado um osciloscópio, conectado ao sistema por uma ponteira de alta tensão e uma ponteira de corrente (1,2 e 3, Figura 6). O reator possui uma camisa de resfriamento para acoplamento em banho termostaticado, permitindo assim o controle da temperatura no sistema. O sistema é alimentado com argônio pela entrada de gás (14, Figura 6). A vedação é feita com uma tampa de vidro com encaixe em vidro esmerilhado e os eletrodos são eletrodos de tungstênio comerciais.

Figura 6: Diagrama esquemático do sistema. (1) osciloscópio; (2) ponteira de alta tensão; (3) ponteira de corrente; (4) transformador CA de alta tensão; (5) variac; (6) reator de plasma de descarga elétrica; (7) camisa de resfriamento; (8) entrada da água de resfriamento; (9) saída da água de resfriamento; (10) banho termostaticado; (11) superfície da solução; (12) eletrodo superior; (13) eletrodo inferior; (14) entrada de gás; (15) cilindro de gás; (26) fluxímetro.^{##}



4.2 Tratamento da solução de fenol com plasma

Partiu-se das mesmas condições em que foi observada a formação do subproduto sólido^[1], com exceção do tempo de tratamento que foi diminuído pela metade: tempo de tratamento de 60 min; *gap* de descarga de 5,0 mm; volume de solução de 100 mL; gás Argônio com vazão de 0,1 L min⁻¹; potência aplicada de 1,6 W; concentração inicial de fenol de 12 mmol L⁻¹; pH 2 e temperatura de 20 °C. Trocou-se o tampão H₃PO₄/NaH₂PO₄ por controle inicial de pH com HCl, visando baratear a síntese. Após o tratamento, o material foi filtrado a vácuo e seco em

^{##} Figura elaborada pelo autor baseada em BROGNOLI, 2017.

estufa. O procedimento foi repetido diversas vezes para obter quantidade suficiente do produto para realizar as análises.

4.3. Caracterização dos subprodutos

4.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) consiste em uma técnica onde o calor necessário para aquecer uma amostra é medido e comparado ao calor necessário para aquecer, até a mesma temperatura, uma amostra-referência de constante calorimétrica conhecida. Dessa forma, obtém-se um gráfico de fluxo de calor versus temperatura ou versus o tempo. A partir desse gráfico, é possível se determinar a entalpia da transição do processo estudado através da integração da curva observada no mesmo.^[15]

Dessa forma, o DSC permite identificar a temperatura na qual ocorre determinado fenômeno e ainda a variação de entalpia durante o processo. Assim, o DSC pode ser útil na análise de polímeros na determinação da temperatura de transição vítrea, cristalização, fusão ou observar um processo de modificação química, como formação de ligações cruzadas entre as cadeias.^[15] O DSC foi utilizado para se identificar essas possíveis transições no material e dar pistas sobre sua possível estrutura.

Utilizou-se um Calorímetro de Varredura Diferencial do modelo DSC Q2000, da marca TA Instruments. Utilizou-se 0,500 mg do material sólido obtido no tratamento do fenol para realizar a análise. A análise foi feita aquecendo-se o material de 0 a 350 °C, depois resfriando-a de volta a 0°C e repetindo o processo em uma segunda corrida.

4.3.2. Análise Elementar

A Análise elementar foi feita para se determinar a porcentagem massa/massa de átomos de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio na amostra. Foi utilizado um equipamento Serie II 2400 da PerkinElmer. A massa de amostra utilizada foi de 1,870 mg.

4.3.3. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi utilizada para se identificar os grupos funcionais presentes no subproduto, nos dando informação sobre sua estrutura química. Utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelho da marca Bruker, modelo Alpha. Fez-se uma pastilha de KBr com 5,0 mg de amostra do material, e fez-se a varredura do espectro de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.4 Teste qualitativo de solubilidade

A solubilidade foi testada colocando pequenas quantidades do sólido em tubos de ensaio contendo 1 mL cada de diferentes solventes. Após isso, os tubos ficaram vedados em agitação por 2 dias. Aferiu-se de maneira qualitativa a solubilidade do produto visualmente. Os solventes testados foram: água deionizada, acetona, tolueno, p-xileno, ciclohexano e dimetilformamida. A escolha dos solventes foi feita para abranger diferentes características: água é polar e prótica, acetona é polar e aprótica, tolueno e p-xileno são apolares e aromáticos, ciclohexano é apolar alifático, e DMF é polar aprótico.

5 Resultados e discussão

5.1 Tratamento da solução

Obteve-se $5,0 \pm 0,5$ mg de um produto sólido de coloração marrom por tratamento. A formação do sólido iniciou-se quase que instantaneamente com o início do tratamento, formando agregados fibrosos esbranquiçados e entumecidos (“semelhante a algodão”). Após a filtração e secagem, o volume do produto diminuiu significativamente, sua coloração passou para marrom e o sólido tornou-se duro e quebradiço.

5.2 Teste qualitativo de solubilidade

Os testes de solubilidade mostraram que o material não apresentou solubilidade aparente. O resultado demonstra que o material é seletivo para o solvente, pois, independente do solvente ser polar ou apolar, não aparentou se solubilizar. Dessa maneira, na caracterização foi necessário limitar-se a análises que permitissem se trabalhar apenas com fase sólida.

5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

A análise de DSC do produto demonstrou uma única transição endotérmica irreversível com um máximo em $76,46^{\circ}\text{C}$. Essa transição pode se referir a uma modificação química (formação de ligações cruzadas, decomposição térmica, etc.). Se o produto final mantém uma hidroxila em sua estrutura tal qual o é no fenol, é possível que essa transição observada seja referente à conversão da hidroxila em carbonila. Pode, ainda, esse pico ser relacionado à formação de um éter entre hidroxilas de diferentes moléculas do produto. Na Figura 8 é possível observar a primeira corrida da amostra, onde observa-se a curva com máximo em $76,46^{\circ}\text{C}$, e na Figura 9 observa-se a segunda corrida com a mesma amostra, onde a mesma curva não é observável. Descarta-se a possibilidade de ser evaporação de solvente que tenha permanecido no sólido após a secagem, pois, como o solvente era água, seria observável uma transição em 100°C ou mais (dependendo da interação da água com o produto) para a evaporação. Não foi detectada nenhuma transição na faixa de temperatura estudada que indicasse um ponto de fusão

Figura 8. Primeira corrida da Análise de DSC do produto sólido. Linha acima: Resfriamento. Linha abaixo: Aquecimento.

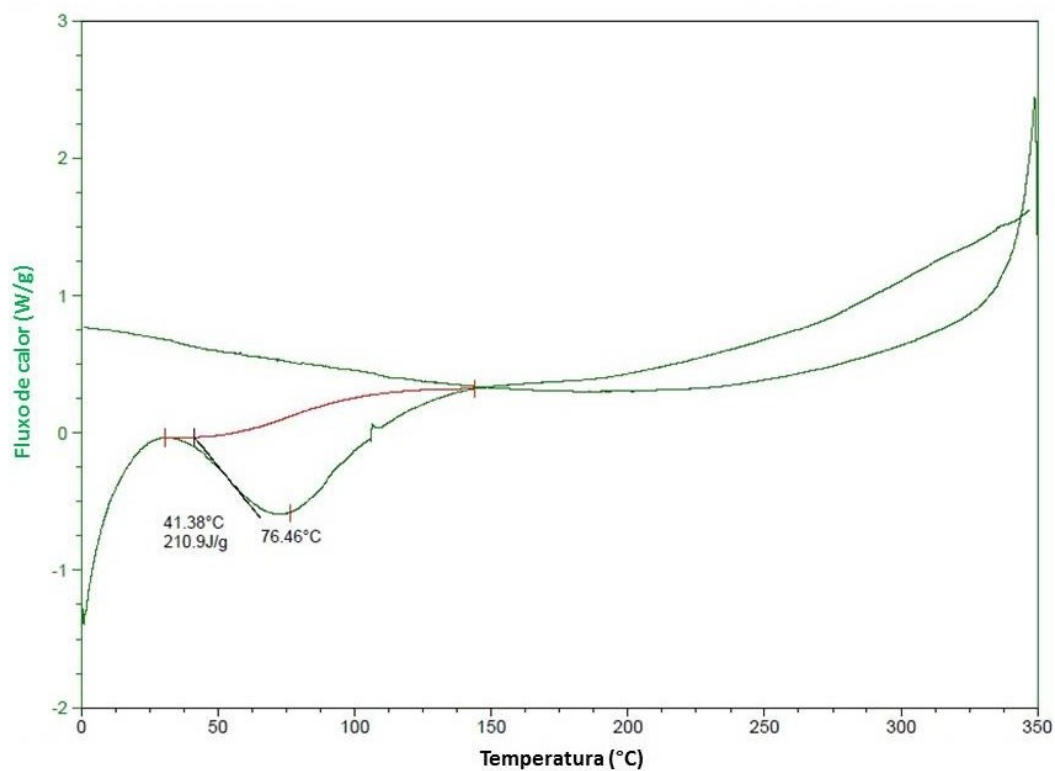
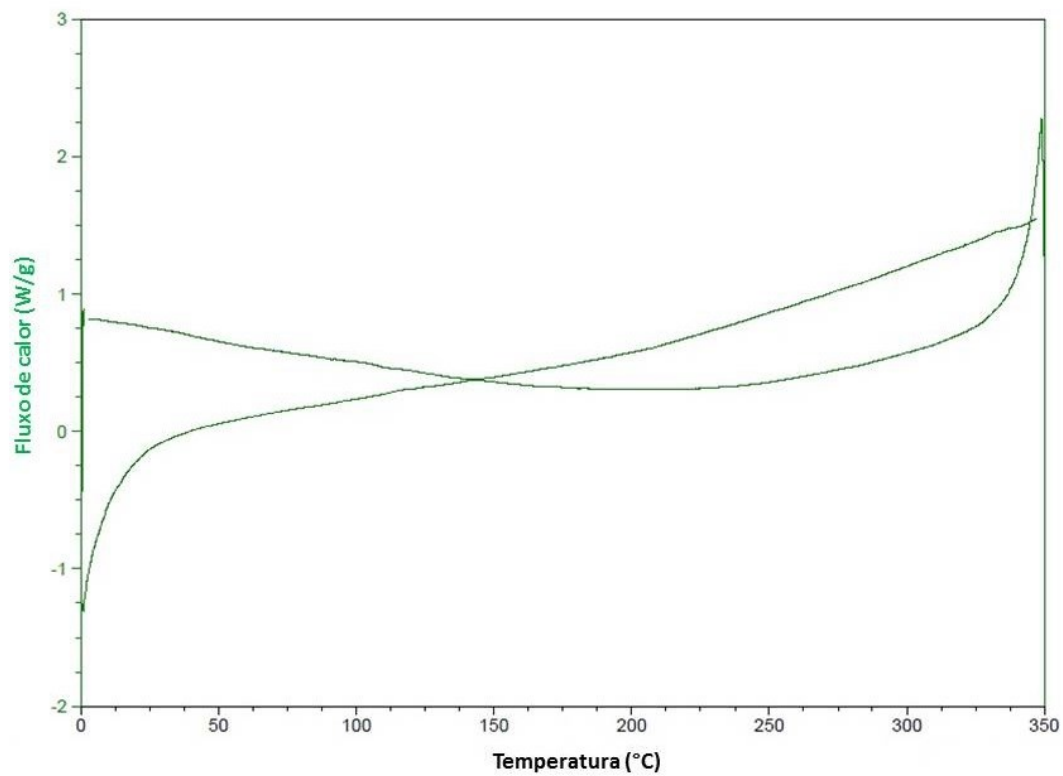


Figura 9. Segunda da Análise de DSC do produto sólido. Linha acima: Resfriamento. Linha abaixo: Aquecimento.



5.4 Análise Elementar

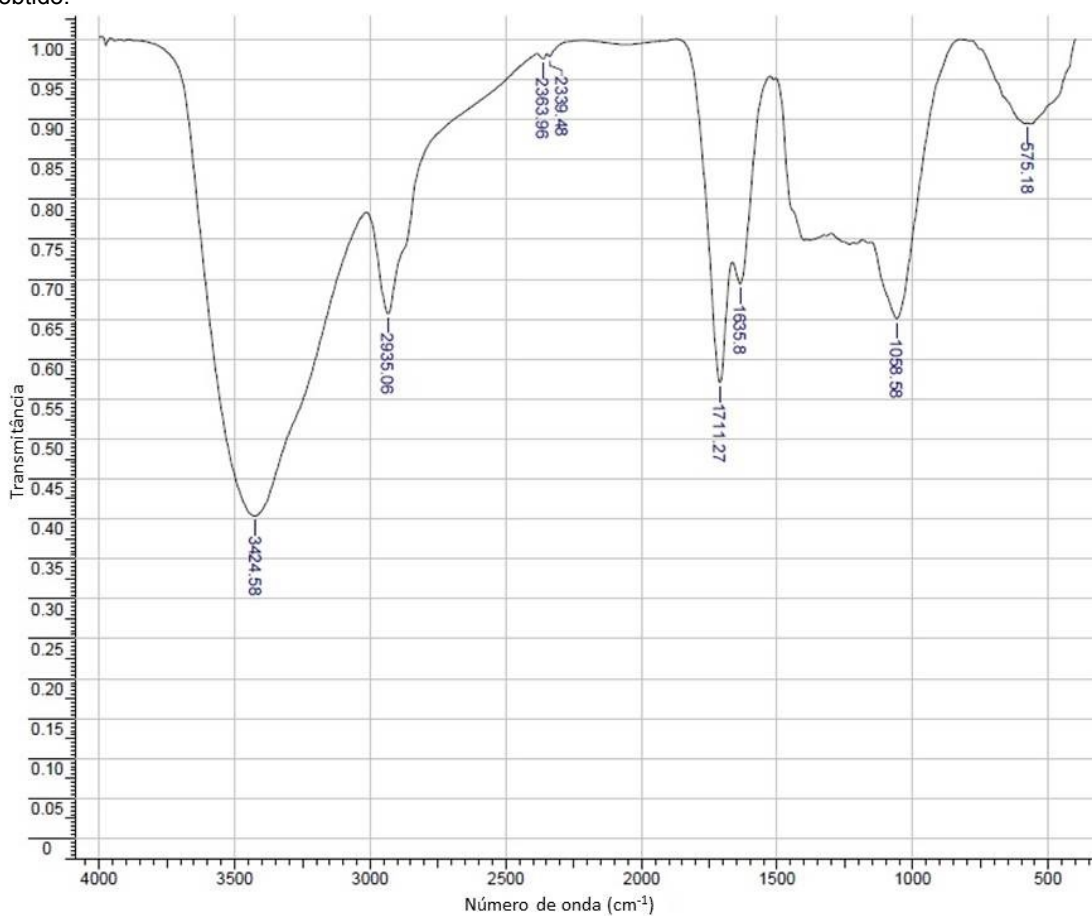
Com a análise elementar CHN obteve-se as seguintes porcentagens: 52,30% de Carbono; 6,73% de Hidrogênio e 0,29% de Nitrogênio. O desvio padrão encontrado para a referência foi de 0,21%. Dada a inexistência de reagentes com nitrogênio na rota que formou o produto e a concentração encontrada ser muito próxima do desvio padrão, a porcentagem de Nitrogênio foi desconsiderada. Considerando que o resto da massa é de átomos de O, tem-se a porcentagem de 40,97% de O. Não foi possível chegar em uma fórmula mínima plausível, considerando esses valores. Se for um polímero, isso pode significar que o material tem uma estrutura irregular, com diferentes monômeros compondo a mesma cadeia.

5.5 Infravermelho

A análise de infravermelho resultou no espectro da Figura 10. A banda em $3424,58\text{ cm}^{-1}$ é relativa à ligação O-H da hidroxila, a banda em $2935,06\text{ cm}^{-1}$ se refere à ligação C-H do anel aromático, a banda em $1711,27\text{ cm}^{-1}$ à carbonila e a em $1058,58\text{ cm}^{-1}$ ligação C-O de um éter. A banda em $1635,8\text{ cm}^{-1}$ pode ser associada à ligação C=C de um alceno cis. Os fracos picos observados em $2363,96\text{ cm}^{-1}$ e $2339,48\text{ cm}^{-1}$ são provavelmente provenientes de contaminação da amostra com água. Não se encontrou nenhum grupo que pudesse ser associado à banda em $575,18\text{ cm}^{-1}$. Como o espectro de infravermelho do produto apresenta bandas muito diferentes das observadas no espectro do homopolímero de fenol, especialmente devido à presença da banda de carbonila, descarta-se a hipótese de se tratar do mesmo. Porém, as bandas relacionadas ao grupo éter, e a ausência de bandas de grupos terminais (-CH₃, -C=CH₂, -CH=O, etc.) mantêm plausível a hipótese de que se trata de um polímero.

Pode-se supor, devido à presença de carbonila no infravermelho, que o fenol foi parcialmente oxidado na presença de oxigênio que se encontra naturalmente dissolvido na água, gerando espécies como as mostradas na Figura 2. Essas espécies, então, poderiam se eterificar com o fenol, o que explicaria a banda em $1058,58\text{ cm}^{-1}$.

Figura 10. Espectro de FTIR do produto sólido obtido.



Com base nos resultados das análises, pode-se supor que o produto é um éter formado pelo fenol, ou algum de seus derivados di-hidroxilados (catecol e hidroquinona), com seus produtos de oxidação carbonilados. A aparente falta de solubilidade faz plausível supor-se então que é um poliéter. A confirmação desta hipótese carece de mais análises, como de NMR de estado sólido. Infelizmente a Central de Análises do Departamento de Química não trabalha com essa análise.

6 Conclusão

Conclui-se que se conseguiu produzir o sólido nas condições experimentais descritas, porém não se elucidou a estrutura do material. A falta de solubilidade do material dificultou o emprego de análises mais adequadas para a sua caracterização. No entanto as análises de FTIR realizadas permitiram identificar determinados grupos funcionais na molécula que elucidam parte significativa da estrutura do composto trazendo informações úteis que permitem levantar a hipótese de que o produto é um poliéter de fenol, ou um aromático di-hidroxilado (catecol ou hidroquinona), e um produto de oxidação do fenol carbonilado. São necessárias mais análises para se caracterizar adequadamente o produto, como NMR de fase sólida, difração de Raios-X, Análise termogravimétrica, entre outras.

7 Referências

- ¹ BROGNOLI, Rafael. **Estudo da oxidação do fenol por plasma frio sob atmosfera de argônio**. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- ² BENETOLI, Luís Otávio de Brito; **Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso**. 2011. 200 f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- ³ LIU, C. J.; XU, G. H.; WANG, T. **Non-thermal Plasma Approaches in CO₂ Utilization**. Fuel Processing Technology, 58:119–34, 1999.
- ⁴ ISTADI, N. A. S. A.; **Co-generation of synthesis gas and C₂C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalyticplasma reactor: A review**. Fuel, 85:577–592, 2006.
- ⁵ FELIX, Taís. **Funcionalização físico-química de superfícies poliméricas por plasma frio**. 2017. 129 f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- ⁶ LUKES, P.; LOCKE, B. R. **Plasmachemical Oxidation Processes in a Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactor**. Journal of Physics D: Applied Physics, 38: 4074–4081, 2005b.
- ⁷ Lundqvist, M. J., & Eriksson, L. A. (3 de February de 2000). **Hydroxyl Radical Reactions with Phenol as a Model for Generation of Biologically Reactive**. Journal of Physical Chemistry B , 104 (4), pp. 848-855.
- ⁸ Raghavan, N. V., & Steenken, S. (1980). **Electrophilic Reaction of the OH Radical with Phenol. Determination of the Distribution of Isomeric Dihydroxycyclohexadienyl Radicals**. Journal of the American Chemical Society , 102 (10), pp. 3495-3499.

- ⁹ Mvula, E., Schuchmann, M. N., & von Sonntag, C. (2001). **Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxy radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen.** *The Royal Society of Chemistry*, 2, pp. 264–268.
- ¹⁰ ZHANG, J.; CHEN, J.; LI, X. Remove of Phenolic Compounds in Water by Low-Temperature Plasma: A Review of Current Research. **Journal of Water Resource and Protection**, 2, 2009. 99-109.
- ¹¹ KOZMÉR, et al. New insights regarding the impact of radical transfer and scavenger materials on the OH-initiated phototransformation of phenol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 314, 2016. 125-132.
- ¹² MIYAZAKI, et al. **Radiolysis of phenol in aqueous solution at elevated temperatures.** *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 2006. 408–415.
- ¹³ Rappoport, Z. (2003). **The Chemistry of Phenols.** Wiley.
- ¹⁴ BAO, Liyin; XIONG, Rongchun; WEI, Gang. *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 12, 30 April 2010, Pages 4030-4038
- ¹⁵ CANEVAROLO JR., Sebastião V. (2004) **Técnicas de Caracterização de Polímeros (1 ed.).** São Paulo. 212-228