

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIAMIDAS FURÂNICAS DE FONTE
RENOVÁVEL**

CLÁUDIA MOREIRA DA FONTOURA

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, Outubro de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CLÁUDIA MOREIRA DA FONTOURA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIAMIDAS FURÂNICAS DE
FONTE RENOVÁVEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler
Orientador

Porto Alegre, Outubro de 2015.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Julho/2010 e Julho/2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler.

A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Dr^a. Adriane Gomes Simanke

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.

(Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

*Á minha família, pelo
carinho e por estarem
sempre ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu profundo agradecimento.

À professora Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação e idealização deste trabalho.

À Talita Portes dos Santos e ao Jorge Goulart de Cândido, bolsistas de iniciação científica, pela grande colaboração na parte prática deste trabalho. Ao Professor Dr. Cesar Petzhold pela colaboração na realização deste trabalho e coordenação do projeto de pesquisa envolvido.

Aos colegas do Laboratório K212, sobretudo aos colegas Ticiane, Virgínia, Simone, Vinícius, Eveline, Sidiney, Evelise, Claudinha e Kelly pelo apoio e grande amizade. Também aos colegas e amigos da UFRGS Melissa, Eliane, William e Fernanda que contribuíram bastante durante a realização deste trabalho.

À minha mãe, Rocidinei, minhas irmãs, Cristina e Caroline e minha avó, Helena, por todo apoio incondicional, por todo incentivo e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos. E também ao meu pai, Ciro, que tenho certeza que está torcendo por mim, mesmo não estando mais ao meu lado.

Ao meu amor, Volmir, que dividiu comigo os bons e maus momentos durante a elaboração deste trabalho, pelo apoio incondicional, pelo incentivo e pelo carinho demonstrado.

À Finep, à Braskem, ao CNPq e à CAPES pela bolsa e fomento para realização deste trabalho.

Aos amigos do peito que estiveram e estão comigo em todas as horas.

TRABALHOS PUBLICADOS

- Cláudia Moreira da Fontoura, Jorge Goulart de Cândido, Raquel Santos Mauler, Rosina Coimbra; Syntheses and Characterization of Terephthalic and Furanic Polyamides. XII International Macromolecular Colloquium and 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Gramado, Outubro 2010 (Trabalho completo).
- Cláudia Moreira da Fontoura, Jorge Goulart de Cândido, Raquel Santos Mauler, Paulo L. A. Coutinho; Síntese e propriedades da poliamida furânica a partir da policondensação direta utilizando reator e micro-ondas. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão - SP, Outubro 2011 (Trabalho Completo).
- Cláudia Moreira da Fontoura, Talita Portes dos Santos, Raquel Santos Mauler, Selma B. Jaconis, Paulo L. A. Coutinho; Avaliação estrutural de poliamidas aromáticas a partir de compostos benzênicos e furânicos. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis - SC, Setembro 2013 (Trabalho Completo).
- Cláudia Moreira da Fontoura, Talita Portes dos Santos, Raquel Santos Mauler; Polycondensation of aromatic polyamides using monomer from renewable sources. XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas - PE, Outubro 2014 (Trabalho Completo).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xviii
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Poliaramidas	4
3.2 Sínteses das Poliamidas Aromáticas.....	8
3.3 Fontes renováveis	16
3.4 Ácido Furano-2,5-dicarboxílico e os Derivados furânicos.....	20
3.5 Polímeros Furânicos	23
3.6 Poliamidas Furânicas	29
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Procedimentos Gerais	36
4.2 Sínteses dos monômeros.....	37
4.2.1 Obtenção do cloreto de furoíla (FDCl)	37
4.2.2 Obtenção do éster furânico (FDMe)	37
4.3 Procedimentos de polimerização das poliamidas	38
4.3.1 Obtenção da poli(<i>p</i> -fenileno furanodicarbonamida) a partir da policondensação de Yamazaki-Higashi.....	38

4.3.2	Obtenção de poliamidas utilizando líquidos iônicos	38
4.3.3	Sínteses da poliamida a partir da formação do sal	39
4.3.3.1	Síntese a partir da formação do sal com TPP e LI:	39
4.3.3.2	Síntese a partir da formação do sal no estado sólido:	39
4.3.3.3	Síntese a partir da formação do sal utilizando líquido iônico:	39
4.3.4	Sínteses da poliamida a partir da formação do cloreto de ácido	40
4.3.4.1	Obtenção da poliamida a partir da policondensação <i>In situ</i>	40
4.3.4.2	Obtenção da poliamida a partir da síntese utilizando cloreto de acila	40
4.3.5	Obtenção da poliamida furânica (PAF) utilizando TPP como agente condensante	40
4.3.6	Obtenção da poliamida furânica (PAF) utilizando catalisadores ácidos	41
4.3.7	Obtenção de poliamidas furânicas utilizando FDMe	41
4.3.8	Obtenção de poliamidas a partir da polimerização no estado sólido	41
4.4	Técnicas de caracterização	42
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	42
4.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
4.4.3	Análise térmica simultânea (SDT)	43
4.4.4	Análise de Infravermelho (FTIR)	43
4.4.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	43
4.4.6	Difração de Raios X (DRX)	43
4.4.7	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	43
4.4.8	Viscosidade intrínseca $[\eta]$	44
4.4.9	Determinação de grupos terminais amino e carboxílicos por potenciometria	44
4.4.10	Base teórica dos estudos cinéticos	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Sínteses da poliamida em solução	47

5.1.1 Fosforilação de Yamazaki-Higashi.....	48
5.1.2 Líquidos Iônicos.....	52
5.1.3 Sínteses da poliamida a partir da formação do sal.....	54
5.1.4 Reações utilizando cloreto de ácido.....	57
5.1.4.1 Policondensação <i>In situ</i>	57
5.1.4.2 Síntese das poliamidas a partir do cloreto de acila.....	59
5.1.5 Sínteses utilizando TPP como agente condensante.....	61
5.1.6 Sínteses utilizando os catalisadores Ti(OBu) ₄ e Ti(OiPr) ₄	64
5.1.7 Sínteses da poliamida furânica utilizando o monômero FDMe.....	68
5.2 Policondensação no estado sólido.....	70
5.2.1 Policondensação no estado sólido utilizando TPP.....	71
5.2.2 Polimerização no estado sólido utilizando catalisador Ti(OBu) ₄	75
5.3 Caracterizações das poliamidas.....	78
5.3.1 Propriedades das poliamidas obtidas por Fosforilação de Yamazaki-Higashi ...	82
5.3.2 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando líquidos iônicos.....	90
5.3.3 Propriedades das poliamidas obtidas a partir da formação do sal.....	94
5.3.4 Propriedades das poliamidas obtidas pela utilização do cloreto de ácido como monômero.....	97
5.3.5 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando TPP como agente condensante.....	101
5.3.5.1 Estudo da cinética de degradação das poliamidas furânicas sintetizadas com TPP como agente condensante.....	103
5.3.6 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando Ti(OBu) ₄ e Ti(OiPr) ₄ como catalisadores.....	109
5.3.7 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando o monômero FDMe.....	111
5.3.8 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação no estado sólido..	113

6. CONCLUSÕES	122
7. TRABALHOS FUTUROS	124
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da poliaramida ilustrando as forças intermoleculares através das ligações de hidrogênio.	5
Figura 2. Mecanismo de reação utilizando cloreto de tereftaloíla e diamina aromática. ...	12
Figura 3. Matérias-primas da indústria química em perspectiva histórica (5,65).	17
Figura 4. Síntese de produtos furânicos obtidos a partir da frutose (adaptado de 65).	19
Figura 5. Forma mesomérica do furano (adaptado de 69).	21
Figura 6. 5-Hidroximetilfurfural como precursor para monômeros furânicos (63).	22
Figura 7. Polímeros Furânicos. a) Poliamida furânica-aromática similar ao Kevlar [®] ; b) Poli(furileno vinileno) (63).	23
Figura 8. Formação do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (adaptado de 80).	24
Figura 9. Poliésteres com anéis furânicos substituídos nas posições 2,5-, 2,4- ou 3,4-. a) com monômero alifático; b) com monômero aromático; c) entre o diol e o diácido furânico (adaptado de 69).	25
Figura 10. Unidade repetitiva do poli(butileno succinato-co-furanodicarboxilato de butileno) (PBSF) (adaptado de 82).	26
Figura 11. Utilização do 2,5-furanodimetanol com diisocianatos difurânicos para obtenção de poliuretanos furânicos (adaptado de 69).	26
Figura 12. Obtenção de poliuretanos furânicos a partir dos modelos furânico-alifático (a), furânico-aromático (b) e totalmente furânico (c) (adaptado de 69).	27
Figura 13. Estruturas das poli(benzimidazolas furânicas) (adaptado de 69).	28
Figura 14. Poliéter furânico (adaptado de 69).	28
Figura 15. Derivados do diácido furânico para obtenção de poliamidas furânicas flexíveis como o Nylon [®] (adaptado de 69).	30
Figura 16. Formação da poliamida furânica.	31
Figura 17. Conformação da poli(p-fenileno 2,5-furanodicarbonamida).	31

Figura 18. Mecanismo de reação para formação da poli(p-fenileno-2,5-furanodicarbonamida) (adaptado de 37).....	32
Figura 19. Poliamidas totalmente furânicas (adaptado de 69).	33
Figura 20. Interação do solvente e dos sais inorgânicos na policondensação de poliamidas.	49
Figura 21. Cloreto de butil-metil imidazólio ([BMIm]Cl) e tetrafluoroborato de butil-metil imidazólio ([BMIm]BF ₄)......	52
Figura 22. Formação do sal da poliamida furânica.	55
Figura 23. Síntese de poliamidas utilizando trifenilfosfito (TPP)......	62
Figura 24. Catalisadores titanato de tetrabutila (Ti(OBu) ₄) e titanato de tetraisopropila (Ti(OiPr) ₄).	65
Figura 25. Complexo formado pela forte interação do alcóxido de titânio com o anel furânico (10).	65
Figura 26. Obtenção da poliamida furânica a partir do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila (FDMe) e da p-fenilenodiamina (PPD).	68
Figura 27. Espectro de Infravermelho das poliamidas furânicas: a) Modelos de reação utilizando TPP; b) Sínteses utilizando FDCl e Ti(OBu) ₄ ; c) Sínteses pela formação do sal, utilizando líquido iônico e o monômero FDMe.	79
Figura 28. Espectros de RMN ¹ H das poliamidas sintetizadas: a) Fosforilação de Yamazaki-Higashi e b) Síntese utilizando TPP.....	81
Figura 29. Termograma (DTA) para determinação da T _m das PATs sintetizadas pela Fosforilação de Yamazaki-Higashi.	84
Figura 30. Termograma das poliamidas sintetizadas com TPA e PPD em reator e MO. ..	85
Figura 31. Curvas de TG das poliamidas sintetizadas a partir do modelo de reação de Fosforilação Yamazaki-Higashi.	86
Figura 32. Estudo da variação da potência do MO na síntese da PAT.	86
Figura 33. Estudo da variação da potência do MO na síntese da PAF.....	87
Figura 34. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.....	88

Figura 35. Difração de Raios X da poliamida PAT 7 em comparação ao monômero TPA.	89
Figura 36. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) Fosforilação de Yamazaki-Higashi.....	89
Figura 37. Difração de Raios X da poliamida PAF 111 em comparação ao monômero FDCA.	90
Figura 38. Termogramas das poliamidas furânicas sintetizadas a partir da adição de LIs: a) Poliamidas tereftálicas; b) Sínteses em MO; b) Sínteses em reator.	92
Figura 39. Curvas das poliamidas sintetizadas com adição de LI para determinação da T_m	93
Figura 40. DRX das poliamidas sintetizadas com líquido iônico.	94
Figura 41. Termogramas de TGA e DTG do sal da poliamida furânica em diversos solventes.	95
Figura 42. Termogramas de TGA e DTG do sal da poliamida tereftálica em diversos solventes.	95
Figura 43. TGA das poliamidas a partir da formação do sal: a) Poliamidas furânicas; b) Poliamidas tereftálicas.....	96
Figura 44. Termogramas das poliamidas sintetizadas a partir da polimerização <i>In situ</i> : a) Reação de 4h; b) Reação de 6h.....	98
Figura 45. Análise termogravimétrica das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) Síntese com FDCl e PPD e b) Síntese com TPCl e PPD.....	100
Figura 46. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) Reação com FDCl e PPD; b) Reação com TPCl e PPD.	100
Figura 47. Curvas de TG e DTG das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) TPP como agente condensante; b) Alteração na utilização de LiCl, atmosfera inerte e pressão reduzida; c) Poliamidas sintetizadas com diferentes solventes.	102
Figura 48. Análise de TGA obtida para o estudo cinético da PAF sintetizada com diferentes solventes.....	104
Figura 49. Ajuste linear do método FWO.	105

Figura 50. Evolução da E_a em função do progresso da reação de degradação correlacionada à cadeia principal das poliamidas furânicas.	106
Figura 51. Curvas teóricas e dados experimentais obtidos pelo método de Criado.	106
Figura 52. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: b) TPP como agente condensante.	108
Figura 53. Orientação lamelar das poliamidas sintetizadas com diferentes solventes.	108
Figura 54. Análise termogravimétrica das poliamidas sintetizadas: a) com $Ti(OBu)_4$ em solvente NMP; b) pela utilização de LiCl, atmosfera inerte e pressão reduzida; c) com $Ti(OiPr)_4$ e diferentes solventes.	110
Figura 55. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: c) Catalisador $Ti(OBu)_4$	111
Figura 56. a) Análise de TGA das poliamidas furânicas sintetizadas com FDMe; b) Comparação das amostras com a temperatura de degradação da PPD.	112
Figura 57. DRX das poliamidas sintetizadas com FDMe.	113
Figura 58. Poliamidas furânicas sintetizadas a partir da SSP: a) temperatura elevada, sem adição de solvente; b) com TPP como agente condensante; c) com TPP durante 58h e 65h.	115
Figura 59. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir da polimerização no estado sólido com TPP como agente condensante.	116
Figura 60. Análise termogravimétrica das amostras sintetizadas com TPP. a) Curvas de degradação das PAF 237 e 242; b) Curvas das PAF 236 e PAT 243.	117
Figura 61. Análise termogravimétrica das poliamidas sintetizadas com $Ti(OBu)_4$. a) Degradação das poliamidas furânicas; b) Degradação das poliamidas tereftálicas.	119
Figura 62. DRX das poliamidas obtidas por SSP: a) Difratoograma das poliamidas furânicas; b) Difratoograma comparando as poliamidas furânicas e tereftálicas.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do Kevlar em comparação a outras poliamidas (22, 23).....	7
Tabela 2. Reagentes utilizados e procedimentos de purificação.	36
Tabela 3. Parâmetros de reação.	42
Tabela 4. Mecanismos de cinética de degradação utilizados para obtenção de curvas termogravimétricas mestre pelo método de Criado (95).	46
Tabela 5. Parâmetros de reação pelo método de Fosforilação de Yamazaki-Higashi.....	49
Tabela 6. Resultados de Mn, Mw e Mn/Mw das poliamidas sintetizadas.....	50
Tabela 7. Parâmetros de reação das sínteses utilizando líquidos iônicos.	53
Tabela 8. Parâmetros de reação para realização das sínteses a partir da formação do sal..	55
Tabela 9. Parâmetros de reação da policondensação <i>in situ</i>	58
Tabela 10. Parâmetros de reação a partir dos cloretos de acila.	60
Tabela 11. Parâmetros de reação pelo método de policondensação utilizando TPP.....	63
Tabela 12. Parâmetros de reação pelo método de policondensação via catálise ácida.....	66
Tabela 13. Parâmetros de reação das sínteses utilizando FDMe.	69
Tabela 14. Parâmetros de reação da policondensação em estado sólido utilizando TPP...	71
Tabela 15. Parâmetros de reação da policondensação em estado sólido utilizando TPP como catalisador.	74
Tabela 16. Parâmetros de reação da polimerização em estado sólido utilizando Ti(OBu) ₄	75
Tabela 17. Comparação da viscosidade entre as poliamidas furânicas e tereftálicas.	77
Tabela 18. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas sintetizadas pela Fosforilação de Yamazaki-Higashi.	83
Tabela 19. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas obtidas pela policondensação utilizando líquidos iônicos.....	91
Tabela 20. Propriedades térmicas obtidas a partir da formação do sal das poliamidas.....	95

Tabela 21. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas <i>In situ</i>	97
Tabela 22. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas a partir do cloreto de acila.	99
Tabela 23. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas utilizando TPP como agente condensante.	101
Tabela 24. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas com os catalisadores de Ti.	109
Tabela 25. Propriedades térmicas das poliamidas obtidas a partir do monômero FDMe.	112
Tabela 26. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas sintetizadas no estado sólido com TPP.	114
Tabela 27. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas com TPP como catalisador.	116
Tabela 28. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas sintetizadas no estado sólido com Ti(OBu) ₄	118

LISTA DE ABREVIATURAS

Atm – Atmosfera inerte

BADT – 2,5-bis(4-aminofenil)-3,4-difeniltiofeno

[BMIm]BF₄ – Tetrafluorborato de butil-metil imidazólio

[BMIm]Cl – Cloreto de butil-metil imidazólio

Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

CaCl₂ – Cloreto de Cálcio

COCl – Cloreto de ácido

DMAc – N,N-dimetilacetamida

DMF – N,N-dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

EtOH – Álcool Etílico

FDCA – Ácido-2,5-furanodicarboxílico

FDCl – Cloreto de furoíla

FDMe – 2,5-furanodicarboxilato de dimetila

FTIR-ATR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada

GPC – Cromatografia de permeação em gel

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

HBPAEs – Poli(amida-ésteres) hiper-ramificadas

HCl – Ácido clorídrico

HMD – Hexametenodiamina

HMF – 5-hidróximetilfurfural

HMPA – hexametilfosforamida

LiCl – Cloreto de Lítio

LIs – Líquidos iônicos

MDI – Diisocianato de difenilmetano

MIBK – Metil-isobutil-cetona

M_n – Massa molar
MO – Micro-ondas
MPD – m-fenilenodiamina
[η] – Viscosidade intrínseca
NaOH – Hidróxido de sódio
NMP – N-metil-2-pirrolidona
PAF – Poliamidas furânicas
PAT – Poliamidas tereftálicas
PBAT – Poli(butileno adipato-co-tereftalato de butileno)
PBSF – Poli(butileno succinato-co-furanodicarboxilato de butileno)
PBST – Poli(butileno succinato-co-tereftalato de butileno)
PEF – Poli(etileno-2,5-furanocarboxilato)
PET – Poli(etilenotereftalato)
PPD – p-fenilenodiamina
PPPT – poli(p-fenilenotereftalamida)
PPT – p-fenilenotereftalamida
Py – Piridina
RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de carbono
RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
RTILs – Líquidos iônicos à temperatura ambiente
SDT – Análise térmica simultânea (DSC-TGA)
 SiO_2 – Dióxido de silício
 SOCl_2 – Cloreto de tionila
SSP – Polimerização no estado sólido
 T_d – Temperatura de degradação máxima
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise Termogravimétrica
THF – Tetrahidrofurano
 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ – Titanato de tetrabutila
 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ – Titanato de tetraisopropila
 TiO_2 – Dióxido de titânio
 T_m – Temperatura de fusão
TPA – Ácido Tereftálico
TPP – Trifenilfosfito

RESUMO

As poliamidas aromáticas comerciais apresentam propriedades de interesse industrial, devido à sua estabilidade térmica, elevada resistência à tração e elevada resistência ao impacto. No entanto, o avanço industrial e tecnológico tem seguido a tendência da sustentabilidade na busca de materiais de fonte renovável. Neste trabalho, as poliamidas foram sintetizadas utilizando o ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) obtido pela oxidação do hidroximetilfurfural (HMF), produto da desidratação da frutose, com a p-fenilenodiamina (PPD). Foram realizadas sínteses envolvendo diferentes combinações e métodos, como a mudança de solvente, a utilização de diferentes catalisadores, a utilização de líquidos iônicos, a aplicação de micro-ondas, bem como a utilização de derivados furânicos, como o 2,5-furanodicarboxilato de dimetila e o cloreto de furoíla. As poliamidas obtidas foram caracterizadas por RMN ^1H e ^{13}C , FTIR-ATR, difração de Raios X, análise de grupos terminais, viscosidade intrínseca e comportamento térmico (TGA e DSC). Os principais resultados obtidos são a viscosidade de 3 a 217 mL/g, a temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 210 a 330 °C, temperatura de fusão (T_m) de 350 a 730 °C e a temperatura máxima de degradação das poliamidas ($T_{dm\acute{a}x}$) acima de 350 °C. Esses estudos indicam resultados promissores para as poliamidas sintetizadas, representando um ponto de partida para avaliação de seu interesse e viabilidade como um material macromolecular, confirmando assim um grande potencial como alternativa aos derivados petroquímicos.

ABSTRACT

Aromatic polyamides have properties of industrial relevance due to its thermal stability, high tensile and impact strength. However, the industrial and technological advancement has followed the trend of sustainability by seeking renewable source materials. In this work, polyamides were synthesized using 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) obtained by oxidation of hydroxymethylfurfural (HMF), product of fructose dehydration, with *p*-phenylene diamine (PPD). Syntheses were carried out involving different combinations and methods, such as the change of solvent, the use of different catalysts, the use of ionic liquids, application of microwave and the use of furan derivatives, such as 2,5-dimethyl furandicarboxylate and furoyl chloride. The materials obtained were characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR, FTIR-ATR, X-ray diffraction, end groups analysis, intrinsic viscosity and thermal behavior (TGA and DSC). The main results obtained are viscosity of 3 to 217 mL/g, the glass transition temperature (T_g) in the range of 210 to 330 °C, melting temperature (T_m) of 350 to 730 °C and the maximum temperature degradation of polyamides (T_{dmax}) above 350 °C. Studies indicate promising results for the synthesized polyamides, representing a starting point for evaluation of the interest and viability as a macromolecular material, thus confirming a great potential as an alternative to petrochemical derivatives.

1. INTRODUÇÃO

Poliamidas aromáticas, também conhecidas como poliaramidas, são materiais que apresentam uma estrutura molecular excepcionalmente rígida, caracterizando-se por altas temperaturas de fusão, baixa inflamabilidade, excelente resistência à tração, resistência ao impacto e com estabilidade térmica diferenciada (1,2). Essas propriedades são especialmente manifestadas quando todos os grupos aromáticos estão ligados na posição *para* (3). As aramidas comerciais estão sendo utilizadas, na sua grande maioria, na forma de fibras como reforço, para proteção térmica e proteção balística (1,4).

Com o previsível esgotamento dos recursos fósseis, o aumento do preço das matérias-primas, assim como os problemas ambientais resultantes das emissões de CO₂, vem-se impulsionando o interesse pelo desenvolvimento de tecnologias para aproveitamento das biomassas renováveis (5). A principal fonte de energia da biomassa vegetal provém de açúcares, como a celulose, a glicose e a frutose, que podem ser convertidos em derivados de compostos furânicos, obtendo uma potencial aplicação na produção de combustíveis, polímeros, insumos químicos e indústria farmacêutica (6,7).

O 5-hidróximetilfurfural (HMF) é um dos derivados furânicos mais promissores para indústria química, sendo um ponto de partida na produção de outros compostos furânicos de aplicação industrial (8), como o ácido-2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que apresenta grande potencial como monômero na síntese de poliamidas a partir da policondensação direta dos componentes e na presença de derivados contendo fósforo (9), bem como na utilização de outros catalisadores ácidos. O método de policondensação direta produz os melhores resultados em termos de regularidade estrutural e massas moleculares elevadas (10,11).

Em algumas reações de policondensação, os ácidos são geralmente pré-ativados para formar cloretos de acila (12) ou ésteres mais ativos, contribuindo no desenvolvimento de sínteses mais eficientes para poliamidas (13). Esta estratégia, portanto, deu origem a uma nova esfera da ciência macromolecular sustentável, que oferece inúmeras alternativas promissoras aos materiais convencionais correspondentes obtidos a partir de fontes não renováveis (14,15). Considerando os aspectos relacionados acima, decidiu-se estudar sínteses para obtenção de poliamidas utilizando monômeros furânicos de fonte renovável, buscando perspectivas para a produção de um material de origem renovável com

excelentes propriedades térmicas como alta temperatura de fusão e estabilidade térmica diferenciada, bem como elevada massa molar e cristalinidade.

Portanto, ao utilizar o FDCA na produção de poliamidas podemos estudar as condições do processo de polimerização e estabelecer suas semelhanças e diferenças em relação às poliamidas aromáticas já estudadas e/ou comercializadas. Desta forma, comprovando que as propriedades das poliamidas furânicas sintetizadas tem, de fato, comportamento próximo às poliamidas tereftálicas, estas poderão substituir as poliamidas comerciais na indústria.

Serão realizados e avaliados vários processos de polimerização para obtenção desta poliamida, e estes incluem todos os métodos clássicos, entre eles a policondensação direta, desenvolvida anteriormente para poliamidas totalmente aromáticas, bem como métodos de reação inovadores, utilizando líquidos iônicos, catalisadores ácidos e a policondensação no estado sólido.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar diversos métodos de policondensação de poliamidas, buscando atingir os melhores resultados de viscosidade, massa molar, propriedades térmicas e cristalinidade a fim de obter poliamidas furânicas com propriedades semelhantes às poliamidas aromáticas já estudadas e às poliamidas produzidas comercialmente, de modo que os polímeros contendo anéis furânicos constituem uma interessante aplicação industrial, principalmente pelo monômero furânico poder ser obtido a partir de fonte renovável.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um método de síntese que melhor se aplica na obtenção de poliamidas furânicas, a partir de rotas sintéticas de policondensação.
- Caracterizar e avaliar as propriedades das poliamidas.
- Comparar propriedades com às da poliamida aromática comercial, a poli(*p*-fenileno tereftalamida) e com às demais poliamidas aromáticas já estudadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliaramidas

Como aconteceu com outros polímeros ao longo da história, os últimos passos na pesquisa para identificar e explorar métodos de síntese foi favorecido pelo interesse nos polímeros aromáticos na década de 60. Em princípio, a poliamida aromática e outros polímeros heterocíclicos vieram atender à demanda de materiais com alta resistência térmica e mecânica causada pelo rápido avanço da tecnologia. Inúmeros trabalhos se tornaram públicos no final da década de 60, a respeito de monômeros e métodos de polimerização, previamente protegidos com grande número de patentes. Os procedimentos foram e vêm sendo a todos os momentos aperfeiçoados na síntese de polímeros aromáticos, que juntos resultam em uma classe superior de materiais de interesse científico e tecnológico (16).

Polímeros de alto desempenho, como as poliamidas aromáticas, são utilizados em aplicações que exigem temperaturas elevadas de trabalho, mantendo a sua integridade estrutural, e uma excelente combinação de propriedades mecânicas, térmicas, químicas e físicas (2,17). Estas propriedades estão relacionadas com a forte interação entre as ligações de hidrogênio e forças de interação de empilhamento aromático (Figura 1), tendo maior influência que as forças de van der Waals e comprimento de cadeia. As poliamidas aromáticas tendem a formar estruturas moleculares excepcionalmente rígidas (18).

As características da poli(p-fenileno-tereftalamida) (PPPT) é resultado da sua estrutura química. Esta poliamida aromática é composta por unidades de anéis benzênicos ligados entre si por um grupo amida nas posições 1 e 4 nos anéis, criando macromoléculas rígidas em forma de bastonetes. Nestas posições, as ligações de hidrogênios presentes entre as cadeias são intensificadas devido à elevada linearidade da molécula (Figura 1) (12).

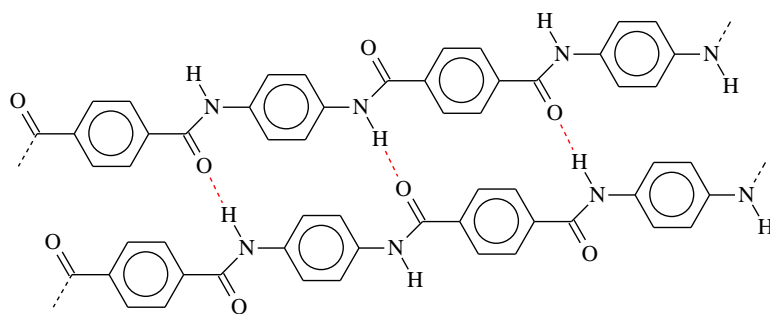


Figura 1. Estrutura da poliamida ilustrando as forças intermoleculares através das ligações de hidrogênio.

A rigidez das poliamidas aromáticas está relacionada com o anel aromático que também atua sobre a conservação das propriedades à alta temperatura, além de estabilidade dimensional e resistência química. As temperaturas de transição vítrea e de fusão, bem como as forças dinâmicas e mecânicas são elevadas (19), sendo que a degradação das poliamidas ocorre antes da fusão. A degradação térmica desta amida começa a 510 °C com a ruptura das ligações simples, seguida da ruptura das ligações do anel aromático em 525 °C e a degradação completa em 575 °C (4). Devido à elevada cristalinidade, a temperatura de transição vítrea (T_g) é de difícil determinação, sendo possível determinar apenas em amidas de baixa massa molar (20).

Poliaramidas são obtidas por reações que levam à formação de ligações peptídicas entre anéis aromáticos. Essas ligações ocorrem devido à reação entre uma diamina aromática e um diácido aromático (ou sal derivado do diácido). A reação é uma policondensação e pode ser realizada por diversos processos: via interfacial, utilizando solventes diferentes, pela policondensação direta em solução, usando fosfitos (21) ou a partir da reação em estado sólido.

Em meados da década de 1960, o Nylon[®] e o poliéster representavam o nível mais alto de desenvolvimento em fibras sintéticas. No entanto, para atingir máxima tenacidade e módulo inicial, as moléculas do polímero tinham que ter uma cadeia de configuração cristalina quase perfeita. Com polímeros de cadeia flexíveis, isto só poderia ser realizado pelo estiramento da fibra depois da fiação, longe dos valores teoricamente possíveis. Em 1965, cientistas da DuPont descobriram um novo método de produção de um polímero quase perfeito de cadeia estendida. A poli-*p*-benzamida foi encontrada na forma de uma solução líquida cristalina devido à repetição simples de sua estrutura molecular. A principal exigência estrutural para a cadeia principal é a orientação na posição *para* do anel benzênico, que permite a formação de estruturas moleculares na forma de bastonete (22).

A primeira fibra comercial derivada da poliamida aromática foi preparada a partir do cloreto de isoftaloíla e da *m*-fenilenodiamina, com a estrutura poli(*m*-fenileno isoftalamida), comumente conhecida como Nomex[®], nome comercial registrado pela DuPont. O Nomex[®] é um polímero infusível, integralmente aromático, fabricado apenas na forma de fibras (por fiação em solução), possuindo elevada estabilidade térmica e temperatura, bem como elevada resistência à chama. Suas propriedades de tração são semelhantes às de outras fibras têxteis, mas sua resistência à hidrólise em condições de calor é melhor que outras fibras (1,4).

Mais tarde, a Dupont apresentou o Kevlar[®], uma poliamida aromática com estrutura da poli(*p*-fenileno tereftalamida), preparada a partir da reação do ácido tereftálico (TPA) com a *p*-fenilenodiamina (PPD) (19). Estas aramidas são caracterizadas pela sua rigidez, alta resistência, alta temperatura de fusão e elevada temperatura de transição vítrea. Essas propriedades são especialmente manifestadas por aramidas em que todos os grupos aromáticos estão ligados na posição para (3). As propriedades únicas e a composição química dessas poliamidas se distinguem de outras fibras sintéticas comerciais (21).

A poli(*p*-fenileno tereftalamida) é fiada a partir de uma solução liotrópica em ácido sulfúrico (formação de cristal líquido na presença de solventes, onde o eixo das moléculas tendem a ficar paralelas, seguindo uma direção preferencial (20)) a altas temperaturas, formando uma fibra resistente a chamas e com alta resistência a tração. Esta fibra apresenta elevada rigidez, resistência mecânica e estabilidade térmica devido ao maior alinhamento molecular que é alcançado através da fiação (23). Estas propriedades (Tabela 1) fazem do Kevlar[®] uma fibra de alto interesse para a indústria, sendo usada em coletes a prova de balas, uniformes de bombeiros, luvas térmicas entre outras.

Fibras aramidas têm elevadas temperaturas de fusão, em muitos casos, mais de 500°C, que são às vezes superiores à temperatura de decomposição. Devido à baixa inflamabilidade e melhor resistência à oxidação que as poliamidas alifáticas, são muito utilizadas em aplicações que requerem resistência à chama (19).

Tabela 1. Propriedades do Kevlar em comparação a outras poliamidas (22, 23).

Propriedades Mecânicas e Físicas	Kevlar	Nomex	Nylon
Tenacidade à ruptura	2920 MPa	---	---
Módulo elástico	70500 MPa	15800 MPa	3000 MPa
Densidade	1,44 g/cm ³	1,38 g/cm ³	1,14 g/cm ³
Tenacidade	3000 GPa	---	---
Ruptura no alongamento	3,6%	16-25%	50-60%
Resistência à tração	3620 MPa	2400 MPa	80-180 MPa
Absorção de umidade	4,3%	6,5%	3,0%
Coefficiente de Poisson	0,36	---	0,25-0,35
Propriedades Térmicas	Kevlar	Nomex	Nylon
Temperatura de decomposição	427-482°C	370°C	170°C
Calor específico (25°C)	0,34 cal/g.°C	0,47 cal/g.°C	0,4 cal/g.°C
Intervalo de temperatura máxima recomendada para utilização a longo prazo.	149-177°C	---	100-120°C

No caso do Kevlar, as moléculas de *p*-fenilenotereftalamida (PPT) incluem grupos fenila inerentemente planares e segmentos de amida. De acordo com Northolt (24), as cadeias de PPT assumem uma conformação totalmente estendida e totalmente *trans*. Assim, as características estruturais cristalográficas conferem às cadeias de PPT um caráter semelhante a uma haste rígida. Tais moléculas estão dispostas em camadas, que coincidem com os planos cristalográficos. A estrutura em camada é estabilizada, principalmente, pelas ligações de hidrogênio da cadeia. Por conta do arranjo periódico da rede e das ligações de hidrogênio (Figura 1), a própria camada adquire uma rigidez razoável. Estas orientações são controladas principalmente pelas interações intra-moleculares. Qualquer desvio desta orientação inicial só tenderia a aumentar a repulsão estérica de um lado ou do outro dos anéis fenila. Portanto, parece que se as inclinações dos anéis se alteram durante o processo de aquecimento, o arranjo resultante provavelmente representará uma conformação menos favorável (25).

Devido às suas propriedades mecânicas e térmicas excelentes, poliamidas aromáticas são reconhecidas como polímeros de engenharia ou polímeros de alto

desempenho. Semelhantes a outros polímeros aromáticos e heterocíclicos, as poliamidas aromáticas são materiais insolúveis em solventes comuns e não podem ser processadas no estado fundido, uma vez que não fundem antes de se decomporem (26).

No entanto, as dificuldades encontradas no processamento destes polímeros são devido ao seu elevado ponto de fusão e temperaturas de transição vítrea, bem como sua solubilidade limitada em solventes orgânicos comuns. As tentativas para aumentar a solubilidade de poliamidas foram feitas através da introdução de unidades flexíveis ao longo da cadeia do polímero ou grupos pendentes volumosos na cadeia principal (27).

Considerando as características extraordinárias das aramidas, os esforços da pesquisa são duplamente direcionados: (a) a diminuição da energia coesiva que faz com que os materiais sejam difíceis de trabalhar devido à sua solubilidade extremamente baixa, bem como as transições térmicas excepcionalmente elevadas, com pouca mudança em suas propriedades de alto desempenho e (b) a expansão de suas aplicações como materiais de alto desempenho em novos e promissores campos avançados, como as poliamidas opticamente ativas, luminescentes, resistentes à chama e desenvolvimento de materiais para a formação de fibras (12).

3.2 Sínteses das Poliamidas Aromáticas

Os métodos mais comuns para a preparação de poliamidas aromáticas são as reações de cloretos de diácidos com diaminas a baixas temperaturas ou reações de condensação direta em solução dos diácidos aromáticos com diaminas em elevadas temperaturas. Os solventes utilizados são solventes polares apróticos tais como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), N-metil-2-pirrolidona (NMP), e hexametilfosforamida (HMPA). Os sais como o LiCl, o CaCl₂, ou uma mistura de ambos, são muitas vezes utilizados como promotores da solubilidade, pois os cátions interagem com os grupos amida, diminuindo a força das ligações de hidrogênio. O Kevlar® e o Nomex®, respectivamente, são preparados comercialmente por condensação da *p*-fenilenodiamina (PPD) e dicloreto de tereftaloíla, ou *m*-fenilenodiamina (MPD) e dicloreto de isoftaloíla utilizando NMP como solvente e CaCl₂ como o componente iônico (12).

De acordo com Garcia *et al.* (12), a solução para o procedimento de elevada temperatura foi recentemente modificada pela introdução da policondensação assistida por micro-ondas. Radiação de micro-ondas (MO) é uma fonte de energia não convencional, que está sendo amplamente utilizada em química orgânica, empregada para promover

reações químicas de forma extremamente rápidas e por vezes, não convencionais. Assim, a síntese de poliamidas em MO foi realizada para promover a condensação de diácidos aromáticos e diaminas. O sistema de aquecimento convencional, ou seja, o controle da temperatura do banho de óleo, passa pelo sistema de MO, o que reduz o tempo de reação de 4h a cerca de 2 minutos (28). Os polímeros obtidos por ambos os métodos têm viscosidades inerentes comparáveis.

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que possuem uma frequência que vai de 300 a 300.000 MHz e que correspondem a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. Os primeiros relatos de reações orgânicas conduzidas em forno de micro-ondas doméstico surgiram em 1986. As principais vantagens da utilização da energia de micro-ondas sobre o aquecimento convencional são as taxas de aquecimento em uma reação, onde a energia só é absorvida pelos reagentes e é transferida diretamente para a amostra. As reações em MO representam possibilidade de maiores rendimentos, seletividade e menor decomposição térmica, tanto em sistemas homogêneos, como heterogêneos. Solventes polares (NMP, DMF, etilenoglicol, cloro-benzeno, etc) absorvem bem a radiação de micro-ondas. Neste caso, o solvente escolhido deve ter um ponto de ebulição de 30°C acima da temperatura de reação (29,30).

Park e colaboradores (31) realizaram a síntese de poliamida aromática sob irradiação por micro-ondas seguindo com a adição da diamina e do diácido, adicionando 5 mL de NMP, 1,4 mL de trifetilfosfito (TEP) e 0,25 g de LiCl. A mistura homogênea obtida foi colocada em um forno de micro-ondas doméstico, sendo irradiado durante 50s com uma potência de 500 w. Após, o produto foi lavado com metanol e foi purificado sob refluxo com metanol por 3h. O polímero foi seco em estufa sob pressão reduzida a 100 °C por 24h. O rendimento foi de 94% e a viscosidade inerente foi de 0,86 dL/g.

Pourjavadi *et al.* (32), testaram poliamidas semi-aromáticas usando 10 diácidos alifáticos com 2 diaminas aromáticas (*p*-fenilenodiamina (PPD) e 2,5-bis(4-aminofenil)-3,4-difeniltiofeno (BADT)). Foram utilizados 1,25 mmol do diácido e 1,25 mmol da diamina com 3,13 mmol de TEP, 1,58 mmol de LiCl, 0,75 mL de piridina e 3 mL de NMP em micro-ondas por 30 ou 40 segundos. As poliamidas usando PPD com ácido succínico e ácido fumárico apresentaram viscosidades, respectivamente, de 10 mL/g e 9 mL/g. As poliamidas usando BADT com ácido succínico e ácido fumárico apresentaram viscosidades 28 mL/g e 210 mL/g, respectivamente.

Mallakpour e Rafiee (33), prepararam polímeros com 0,2 mmol do diácido com 0,2 mmol da diamina juntamente com o [1,3-(Pr)₂im]Br, misturado por 5 min. Após adicionou

0,5 mmol de TPP e misturou por mais 3 min. A mistura foi irradiada em micro-ondas por 50 segundos, após foi agitada e irradiada novamente por mais 50 segundos. As viscosidades das poliamidas sintetizadas foram de 0,52 a 0,71 dL g⁻¹.

Em 1980, Yamazaki e seu grupo de pesquisa utilizaram trifenilfosfito/piridina (TPP/Py) como agente de ativação e descobriram que os ácidos dicarboxílicos e as diaminas aromáticas podem ser diretamente policondensados para sintetizar poliamidas, não necessitando da ativação dos grupos ácidos do cloreto de ácido. Este método tornou-se conveniente para a preparação de poliamidas aromáticas de elevada massa molar em laboratório (34).

A invenção de Yamazaki e Higashi se refere a estudos dos processos de obtenção de poliamidas aromáticas. Mais particularmente, esta invenção se refere a um processo de produção de poliamidas aromáticas utilizadas como fibras resistentes ao calor, pela condensação de um diácido carboxílico com uma diamina aromática ou uma policondensação com arileno contendo ácido amino carboxílico utilizando um composto de fósforo, uma amina terciária e um halogeneto metálico, como aditivo na fase líquida (35). Primeiramente foram testados possíveis sistemas de reação para obtenção de poliamidas aromáticas a partir dos monômeros TPA e PPD utilizando TPP, Py, LiCl, CaCl₂ numa solução de NMP. A poliamida que apresentou maior viscosidade inerente foi sintetizada a partir da relação TPP/CaCl₂/Py com 6% em massa de CaCl₂ em NMP a uma temperatura de 100°C, apresentando um polímero altamente viscoso. Porém, verificou-se que a reação acelerou pela presença do LiCl, mas não afetou a massa molar do polímero resultante (36).

De acordo com Yamazaki e Higashi, a combinação de diaminas com diácidos carboxílicos aromáticos dão polímeros de viscosidade mais elevada do que uma diamina alifática. Por outro lado, o 4,4-diaminodifenilsulfona e a *p*-fenilenodiamina produziram polímeros de baixa viscosidade, provavelmente devido à baixa basicidade da diamina e da baixa solubilidade do polímero resultante. Entre os diácidos carboxílicos alifáticos, o ácido succínico produziu poliamida com baixa massa molar. Este resultado negativo pode ser devido à ciclização envolvendo a estrutura de succinimida que pode terminar a reação de policondensação. Os diácidos carboxílicos aromáticos, mesmo com uma diamina aromática, ou aminoácidos aromáticos não formam polímeros altamente viscosos. Neste caso, o ácido isoftálico formou um polímero mais viscoso do que o ácido tereftálico. Com este resultado, pode-se considerar que a maior solubilidade do polímero favorece a policondensação (37).

A partir destes estudos, diferentes rotas sintéticas para a obtenção de poliamidas aromáticas foram estudadas. Sínteses e caracterização de várias poliamidas têm atraído a atenção de muitos pesquisadores recentemente. Mohanty A.K. e colaboradores (2) estudaram a síntese via policondensação direta do 2,5-diaminotiazol com o ácido tereftálico utilizando N-metil pirrolidona (NMP) como solvente a uma temperatura entre 225 e 230 °C sob atmosfera de nitrogênio em constante agitação por 48h. O precipitado foi lavado com metanol e após seco sob pressão reduzida a 60 °C. O produto obtido foi a poli(tiazol tereftalamida) com temperatura de decomposição de 328 °C, rendimento de 98% e uma viscosidade inerente de 0,52 dL/g.

Cerino *et al.* (38) sintetizaram a poli(*p*-fenileno tereftalamida) pelo método típico da policondensação entre diaminas e diácidos aromáticos, utilizando NMP como solvente, LiCl, CaCl₂ como dessecante, piridina e trifetilfosfite sob atmosfera inerte, agitação e temperatura entre 100 e 200°C. Foram modificadas as condições de tempo e temperatura de reação para analisar seu efeito sobre a massa molar da poli(*p*-fenileno tereftalamida) obtida. Foi verificado que o tempo de reação tem menor efeito sobre a massa molar em contraste com a temperatura, obtendo-se a maior massa molar (12000 g/mol) em 145 °C.

Outros intermediários muito utilizados na síntese de poliamidas são os cloretos de ácido, particularmente os cloretos poliácidos, como o cloreto de isoftaloíla e o cloreto de tereftaloíla, sendo utilizados na formação de poliésteres e poliamidas como polímeros de condensação. Uma proposta de rota para obter cloretos de ácido envolve a halogenação utilizando o cloreto de tionila (SOCl₂) e uma pequena quantidade solvente, como o NMP, DMAc ou DMF, resultando no cloreto de ácido (COCl) (21).

Sabe-se que a policondensação direta dos diácidos e das diaminas aromáticas por meio da reação de fosforilação de Yamazaki-Higashi é um método laboratorial útil para obter poliamidas de alta massa molar (39,40). No entanto, a exigência de grandes quantidades de trifetilfosfite (TEPP) e piridina, e a remoção do TEPP e do cloreto de lítio (LiCl) faz com que seja difícil de tornar um processo comercial. Com isso, Hong *et al* (18) relataram um novo processo de produção de poliamidas de elevada massa molar através da policondensação direta de diácidos e diaminas aromáticas com uma quantidade equimolar de cloreto de tionila em NMP à temperatura ambiente (41).

Shimada *et al.* (42) descrevem uma síntese utilizando o cloreto de tereftaloíla com uma diamina aromática em solvente NMP (Figura 2). Ao longo da síntese foi adicionado o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) para neutralizar os subprodutos ácidos. Essa solução neutra é filtrada e extrusada (fiada) diretamente, sem precipitação do polímero.

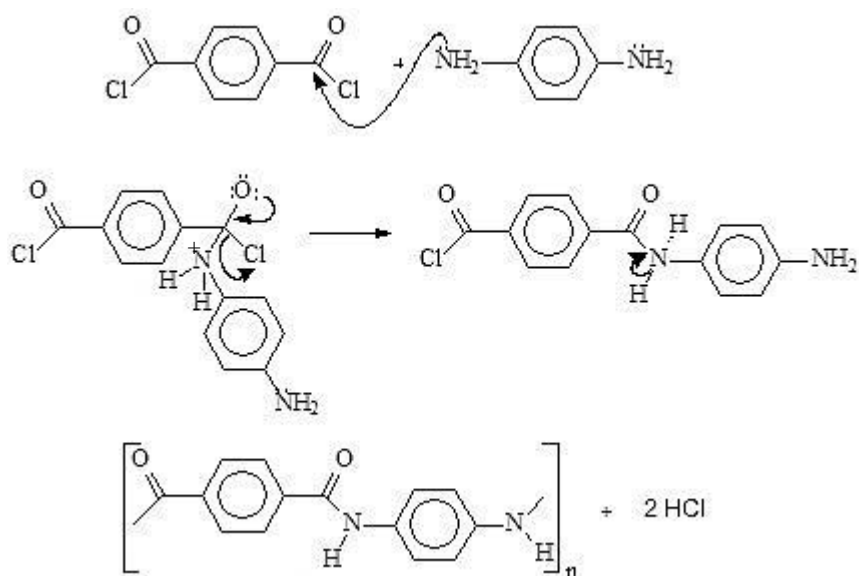


Figura 2. Mecanismo de reação utilizando cloreto de tereftaloíla e diamina aromática.

Também foram realizadas sínteses a baixas temperaturas a partir do cloreto de ácido e da diamina aromática, formando poliamidas, que, depois de filtrada foram fiadas (sem precipitação do polímero). A fiação a partir de uma solução polimérica (através da formação de poliamidas aromáticas em um solvente polar aprótico, neutralizando o cloreto de hidrogênio formado como subproduto com $\text{Ca}(\text{OH})_2$) já tem sido praticada na produção de poliamidas meta-orientadas. Quando este método acima é aplicado na preparação de poliamidas para-orientadas, também é submetido à fiação a úmido e estiramento a quente para obtenção de fibras de elevado módulo, proporcionando uma melhora nas propriedades finais do material (42).

Nava *et al.* (43) sintetizaram três poliamidas aromáticas utilizando-se como base a 4,4-(9-fluorenilideno)diamina e diferentes cloretos diácidos ftálicos. A influência das mudanças estruturais nas propriedades da poliamida quando o grupamento ftálico mudou da ligação na posição *para*, poli(flourenilideno tereftalamida), BFN/TERE, para a posição *meta*, poli(flourenilideno isoftalamida), BFN/ISO, ou a substituição do grupo fenil na posição *meta* por um grupo pendente, poli(flourenilideno tertbutil isoftalamida), BFN/TERT, foram avaliadas. Neste estudo, coeficientes de permeabilidade a gás das três poliamidas aromáticas foram medidos em diferentes temperaturas. Os resultados indicam que a BFN/TERT tem maior coeficiente de permeabilidade e de difusão, enquanto que a BFN/ISO apresenta o menor coeficiente. Estes resultados são atribuídos ao maior volume livre da poliamida BFN/TERT em comparação com a BFN/ISO.

Shabbir *et al.* (44) estudaram as poli(amida-ésteres) hiper-ramificadas (HBPAEs) contendo porções de pirimidina, onde foram preparadas por policondensação da 4-hidroxi-2,6-diaminopirimidina com vários cloretos de diácido (cloreto de tereftaloíla e cloreto de isoftaloíla, por exemplo), sem qualquer adição de catalisador. Os produtos são solúveis em solventes orgânicos, tais como DMF, NMP, com temperatura de transição vítrea (T_g) entre 180 e 244 °C e grau de ramificação superior a 60%. Estes polímeros apresentaram viscosidade inerente variando entre 0,21-0,28 dL/g.

Na policondensação, os cloretos de ácido tem uma série de limitações relacionadas com sua fácil hidrólise, que cria dificuldades na síntese e no armazenamento. Além disso, esses monômeros são muito caros, formando poliamidas com elevado preço, bem como a alta reatividade dos monômeros provoca diversas reações laterais, formando polímeros de baixa massa molar. Portanto, é necessário desenvolver um processo econômico para a síntese de poliamidas de alto peso molecular exibindo excelente resistência ao calor e inflamabilidade (18). Um exemplo é a policondensação direta de matérias-primas mais baratas, como por exemplo, utilização do ácido tereftálico (TPA) para a formação do cloreto de ácido durante a reação de formação da poliamida (policondensação *in situ*), em vez de utilizar o cloreto de tereftaloíla comercial.

As poliamidas totalmente aromáticas, particularmente as *para* substituídas com anéis aromáticos, são materiais muito insolúveis que não fundem e só se dissolvem em ácidos minerais fortes tais como ácido sulfúrico concentrado ou em solventes apróticos polares contendo sais inorgânicos. Portanto, muito esforço tem sido feito para modificar a estrutura de poliamidas, a fim de obter melhores propriedades em termos de solubilidade e processabilidade com proteção de sua alta estabilidade térmica (45-47).

Alguns autores realizaram investigações na tentativa de melhorar a solubilidade das poliamidas, que incluem a adição de grupos pendentes à cadeia polimérica, a preparação de copolímeros, tais como as poli(amida-imida)s, as poli(amida-éster-imida)s, a introdução de diferentes anéis heterocíclicos nas cadeias macromoleculares de poliamidas, e a incorporação de substituintes volumosos ou unidades flexíveis na cadeia principal. Porém, com o interesse na preparação de polímeros opticamente ativos, termicamente estáveis e de fácil solubilidade, a aplicação de líquidos iônicos na policondensação de poliamidas traz benefícios como a baixa pressão de vapor e a facilidade de manuseio, sendo de grande interesse para a substituição de solventes orgânicos voláteis (46).

Os líquidos iônicos (LIs) também ganharam uma atenção crescente para a realização de síntese de polímeros. Os autores apontam forte influência do solvente iônico

sobre a propagação e a terminação da cadeia polimérica, também sobre o avanço da reação e a solubilidade dos complexos catalíticos em comparação com os solventes orgânicos não polares. Outro ponto importante é que os LIs são os produtos químicos que podem ser aplicados como solventes e catalisadores nos processos de química verde (48).

Recentemente, muitas sínteses orgânicas e reações de policondensação foram realizadas com líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs) como uma alternativa para os solventes orgânicos voláteis (48,49). Os RTILs são completamente constituídos de íons e tem despertado um grande interesse devido a sua elevada fluidez, habilidade para dissolver uma variedade de materiais, baixa toxicidade e pressão de vapor considerada não mensurável (49).

Lozinskaya *et al.* (48,50) demonstraram uma aplicação bem-sucedida de LIs na síntese de poliimidas e poliamidas através da policondensação de diaminas e dianidridos de ácidos tetracarboxílicos e ácidos dicarboxílicos, respectivamente. Este artigo é dedicado à aplicação de LIs na policondensação direta, que é muito utilizado para a síntese de diferentes polímeros de condensação. O uso de ácidos dicarboxílicos na policondensação direta, ao invés da utilização dos cloretos de ácido, apesar de mais reativos, é um dos principais e mais importantes pré-requisitos para o estudo de tais sínteses de polímeros em líquidos iônicos (48).

Do ponto de vista da química de micro-ondas, uma das principais vantagens dos LIs é a presença de muitos íons positivos orgânicos com uma elevada polaridade. No entanto, os LIs são bons solventes para a absorção de micro-ondas, conduzindo a reação a uma taxa de aquecimento muito elevada. Para combinar as vantagens da irradiação de micro-ondas e LIs, recentemente, diversas reações orgânicas de polimerização utilizando LIs tem sido investigada sob a técnica de micro-ondas (51). Outras importantes propriedades destes LIs são: baixa volatilidade, facilidade de manuseio, aumento da taxa das reações, possibilidade de recuperação do LI e a compatibilidade com diversos compostos orgânicos.

De acordo com Abdolmaleki (52), as policondensações são realizadas pela variação do tipo de líquido iônico (na maioria das vezes utilizando um líquido iônico com ânion brometo), o tempo de reação, a temperatura de reação, da quantidade de TPP adicionada e da retirada de água do sistema. Todos estes parâmetros tem um efeito crítico sobre o crescimento da cadeia polimérica, mas a influência mais forte foi observada na temperatura de reação. Observa-se que em temperaturas inferiores a 80 °C a viscosidade ainda é muito baixa (0,22 a 0,70 dL/g), devido à permanência da água no sistema e por sua vez à baixa condensação da cadeia. Em temperaturas de 100 a 120 °C as viscosidades apresentaram

valores maiores (0,66 a 0,94 dL/g), mas acima de 130 °C verifica-se um decréscimo na viscosidade (0,21 a 0,47 dL/g), devido a uma possível degradação dos reagentes e monômeros (52).

Mallakpour e Kolahdoozan (46) descrevem a reação de poliamidação assistida por micro-ondas do ácido 5-(2-ftalimidil-3-metilbutanoilamino)isoftálico com várias diaminas aromáticas tais como 4,4-diaminodifenil-sulfona, 4,4-diaminodifenilether, 4,4-diaminodifenilmetano, benzidina, *p*-fenilenodiamina, *m*-fenilenodiamina, 2,5-diaminotolueno e 1,5-naftaleno diamina, na presença de diferentes sais de imidazólio (com base nos cátions de 1,3-dialquilimidazólio e no ânion brometo) e TPP, sem adição de compostos adicionais. Este método de polimerização se beneficia pelas vantagens da eliminação dos solventes voláteis e tóxicos, tais como o NMP, pelo tempo de reação muito curto e pela polimerização direta, de modo não haver necessidade de preparação do cloreto de diácido. Este método apresentou poliamidas com viscosidades inerentes que variam de 0,32-0,66 dL/g.

Um grande número de metais de transição também tem apresentado uma grande atividade catalítica para as reações de policondensação. Os catalisadores a base de titânio apresentam atividade superior aos convencionalmente utilizados. A primeira geração era principalmente composta de ligantes quelantes ou alcóxidos, porém eram propensos às reações hidrolíticas decompondo-se em oxoalcóxidos, afetando assim, a coloração do produto final. Outra desvantagem é a desativação do catalisador na presença de estabilizantes a base de fósforo, comumente presentes na matriz polimérica (53). Entretanto, com o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos a base de titânio tais como titanato de tetrabutila ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), C94 (mistura de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, a uma razão de 9/1 (% em massa) e complexos de Ti-P, várias propriedades do produto final foram otimizadas, como: taxa reacional, aumento da atividade catalítica, melhor coloração e uma redução de 90% na quantidade de catalisador (54-56).

Vários sistemas catalíticos são conhecidos na síntese de poliésteres tereftalatos, mas, até agora, apenas os catalisadores à base de antimônio e titânio são utilizados em escala industrial devido à sua capacidade de combinar os requisitos de desempenho econômico e produções industriais (53). O composto de titânio serve como um catalisador de policondensação, onde as reações do butanodiol com dimetil tereftalato são geralmente catalisadas utilizando ésteres de titanato. A agregação dos titanatos depende da natureza do ligante alcóxido, sendo complexos com ligantes em forma de ponte ou não. Nas soluções de titanato de tetrabutila, há um rápido equilíbrio entre as espécies monoméricas e

diméricas, com o dímero cataliticamente menos ativo favorecido nas concentrações mais elevadas (57).

Outro processo que pode ser muito interessante para a obtenção de poliamidas de elevada massa molar é a polimerização em estado sólido (SSP), que tem sido amplamente utilizada na produção de PET (poli(etilenotereftalato)) com massa molar elevada (>24.000) (58,59). Na síntese de poliésteres, a SSP é uma extensão do processo de polimerização em fase fundida. Após o pré-polímero ser produzido, a polimerização em fase sólida é feita a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea, mas abaixo do ponto de fusão, na presença de um fluxo de um gás inerte ou sob pressão reduzida. Dentro do intervalo de temperatura da SSP, os grupos terminais das cadeias do polímero são suficientemente ativados para reagir e colidirem umas com as outras, a fim de aumentar a massa molar (58-60). Trata-se de reações de policondensação e difusão dos produtos da reação. À medida que a polimerização é realizada no estado sólido, todos os problemas associados com a elevada temperatura na polimerização por fusão e degradação, bem como com o uso de solventes, são evitados. Então, a SSP pode ser considerada uma rota sintética "verde" (61).

3.3 Fontes renováveis

Desde a pré-história, as fontes renováveis de energia, tais como alimentos, fogo, madeira, animais, água, vento e sol, têm sido amplamente utilizados pela humanidade para o seu sustento e bem-estar. De fato, até meados do século 19, a lenha foi a principal fonte de energia. No entanto, muitas mudanças, especialmente no que diz respeito a fontes de energia, foram trazidas pelo início da Revolução Industrial no final do século 18. Pela primeira vez, fontes de energia não renováveis, como o carvão, começaram ser exploradas em grandes quantidades, substituindo gradualmente a biomassa lenhosa. Como resultado, o carvão tornou-se a principal fonte de energia primária, até meados do século 20, quando foi substituído pelo petróleo e gás natural (5,62).

Este contexto contribui claramente para o desenvolvimento de uma indústria de "base biológica" mais sustentável e competitiva, utilizando matérias-primas renováveis como principal fonte de recursos na produção de *commodities* químicos e outros materiais. Dentro da esfera dos monômeros e polímeros a partir de recursos renováveis (11), derivados furânicos e a química do furano ocupam uma posição única, uma vez que abrangem uma grande variedade de estruturas que pode simular praticamente todos os seus homólogos derivados de origem fósseis (11,14,63).

A biomassa renovável terrestre é constituída de diversos produtos de baixas e altas massas moleculares como, por exemplo, carboidratos, aminoácidos, lipídios, celulose, hemicelulose, amido, lignina e proteínas. Estas biomassas são utilizadas para a produção de uma variedade de combustíveis e produtos químicos (64). As biomassas oriundas de fontes renováveis e o carvão foram as matérias-primas utilizadas, na mesma proporção, pela humanidade até cerca de 100 anos atrás (Figura 3). A partir do início do século 20 o gás natural e o petróleo tornaram-se os principais componentes da matriz energética mundial, alcançando seu ápice no século 21, provocando a redução drástica do uso das biomassas renováveis e, paralelamente, o crescimento dos níveis de CO₂ na atmosfera, devido à queima de gás e petróleo associado às devastações nas florestas (5,65,66).

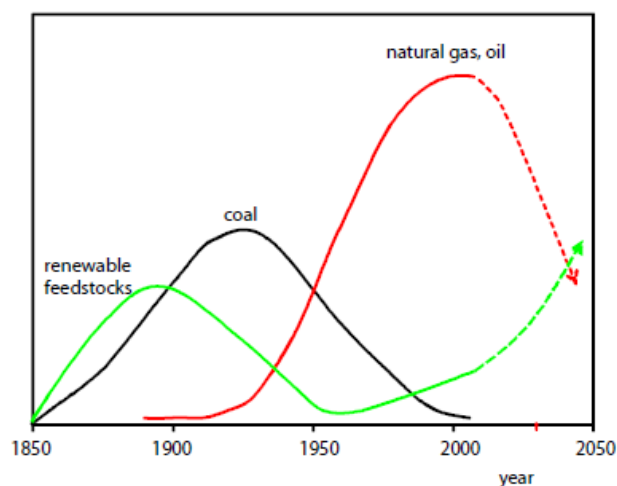


Figura 3. Matérias-primas da indústria química em perspectiva histórica (5,65).

A era dos combustíveis fósseis tem tido um enorme impacto sobre a civilização industrial e o desenvolvimento. Mas quando tornou-se claro que os recursos fósseis eram finitos, houve um aumento na preocupação com o impacto ambiental relacionado com a exploração e consumo. Assim, a diminuição dos recursos fósseis, juntamente com as suas variações de preços, levaram a uma onda crescente de atividades dedicadas não só na busca de fontes alternativas de energia, como também no desenvolvimento de produtos químicos e polímeros a partir de recursos renováveis (67).

Ao contrário dos recursos fósseis, a biomassa é onipresente e essencialmente independente do contexto geográfico e situação econômica dos países, embora com espécies específicas variáveis. Ela tem a vantagem básica para ser um recurso natural abundante, não apenas econômico, mas também sustentável, ambientalmente amigável, e

renovável no sentido de que é necessário apenas um curto período de tempo para substituir o que é usado. Suas inúmeras fontes de biomassa incluem a biomassa virgem, silvicultura e resíduos agrícolas, resíduos sólidos urbanos, o biossólido (esgoto), resíduos animais (adubos), resíduos industriais, resíduos de fabricação de papel, processamento de alimentos, fábricas de madeira, etc. A utilização de resíduos de biomassa e subprodutos tem a vantagem de não pôr em risco o abastecimento de alimentos e rações, e, por outro lado, pode levar a uma redução substancial do montante global de resíduos que necessitam de disposição final e, conseqüentemente, reduzir as emissões de gases de efeito estufa (67).

A sacarose, sendo uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo, vem despertando um crescente interesse como reagente na síntese de surfactantes não-iônicos, polímeros, adoçantes, emulsificantes, entre outros (68). Os resíduos de plantas, como espigas de milho, bagaço de cana-de-açúcar, casca de sementes de girassol e amendoim, entre outros, também são uma alternativa ao uso do petróleo (69). Há muitos anos o estudo da sacarose como matéria-prima para a produção de insumos para a indústria química e a produção de novos derivados com maior valor agregado tem despertado o interesse dos pesquisadores e de políticas específicas para este setor. Esse ramo da química é tão importante que passou a ser conhecido como sucroquímica, que é entendida como o ramo da ciência e da tecnologia cujo objetivo é acrescentar ao mercado novas utilizações da sacarose e seus derivados, além da celulose, glicose e frutose (65).

A celulose é um dos principais componentes da biomassa que tem atraído atenção mundial para o potencial enfoque na produção de energia sustentável (70). A celulose é uma matéria-prima polimérica quase inesgotável com estrutura e propriedades fascinantes. Formada pela ligação repetida da D-glicose, altamente funcionalizada, o homopolímero de cadeia rígida linear é caracterizado pela sua hidrofiliabilidade, quiralidade, biodegradabilidade, grande capacidade para modificação química e a versátil formação de morfologias de fibra (71).

A glicose é um dos mais abundantes monossacarídeos da biomassa, obtida na maioria das vezes por hidrólise enzimática ou química do amido, do açúcar ou da celulose. Além disso, uma variedade de produtos químicos pode ser obtida a partir da glicose, o que lhe confere uma posição importante como matéria-prima base (64).

Existem várias reações a partir da frutose que podem explorar o seu potencial em aplicações industriais. Ela pode servir como um precursor para numerosos produtos químicos intermediários e relevantes, como o combustível, os polímeros, a indústria farmacêutica e a produção de energia elétrica utilizando células combustíveis microbianas,

apresentando-se como uma fonte de energia renovável a partir de biomassas e que futuramente podem se apresentar como uma boa alternativa à utilização de combustíveis fósseis (72).

As principais aplicações da D-frutose correspondem à produção de hidroximetilfurfural (HMF) e ácido levulínico. Os derivados do HMF são intermediários de elevado potencial industrial, pois possuem síntese adaptável para grande escala. Destes, o ácido 5-hidroximetilfuróico, ácido 2,5-dicarboxílico, 1,6-diamina e o respectivo 1,6-diol são os intermediários mais versáteis e de elevado potencial industrial, uma vez que são monômeros de seis carbonos que podem substituir o ácido adípico, os alquidíóis ou a hexametilenodiamina (HMD) na produção de poliamidas e poliésteres (Figura 4) (65).

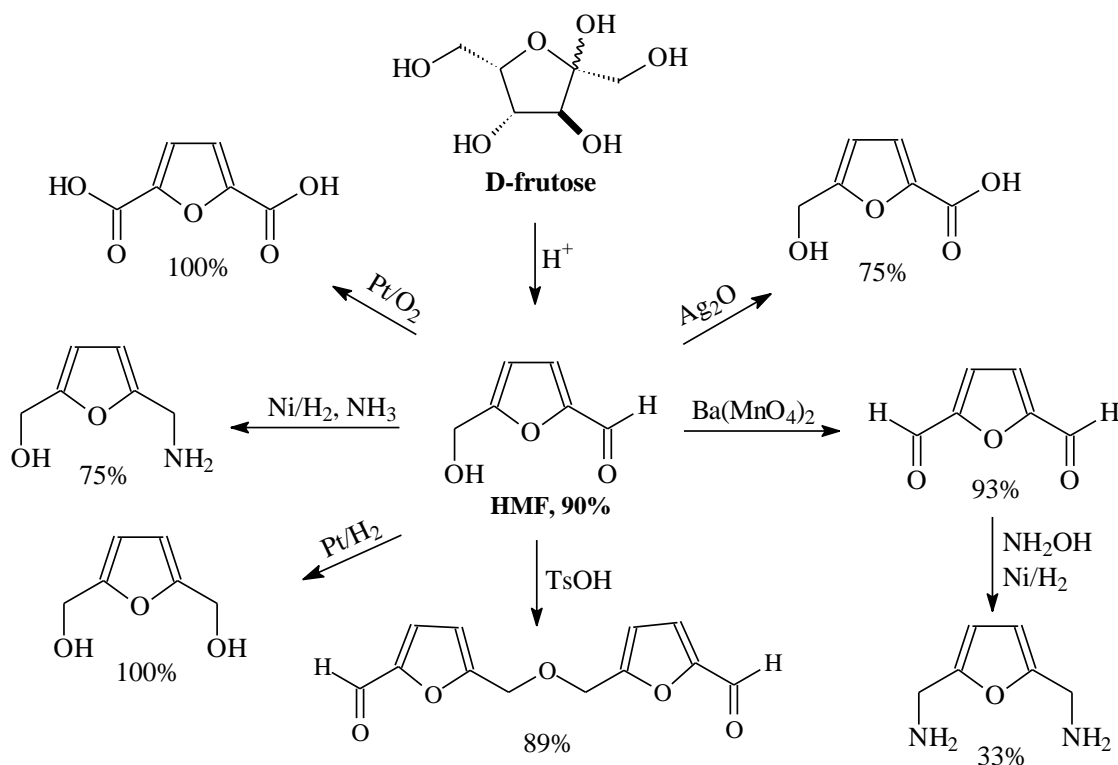


Figura 4. Síntese de produtos furânicos obtidos a partir da frutose (adaptado de 65).

O progresso da química, associada com a revolução industrial, criou um novo espaço para a preparação de materiais poliméricos com base em recursos renováveis, em primeiro lugar através da modificação química de polímeros naturais a partir de meados do século XIX, que deu origem aos primeiros materiais termoplásticos comerciais, como acetato de celulose e nitratos e os primeiros elastômeros, através da vulcanização da borracha natural. Mais tarde, estes processos foram complementados por estudos baseados

na polimerização controlada de uma variedade de monômeros e oligômeros naturais, incluindo, polifenóis e resinas (73).

Muitos estudos seguem com o objetivo de buscar polímeros aromáticos com significantes propriedades mecânicas e químicas a partir de diversos monômeros modificados, substituídos e heterocíclicos. Contudo, as previsões atuais indicam que por volta de 2025, mais de 30% das matérias-primas para a indústria química serão produzidas a partir de fontes renováveis. Para se atingir tais metas são indispensáveis desenvolvimentos de novas tecnologias (74).

3.4 Ácido Furano-2,5-dicarboxílico e os Derivados furânicos

A busca por novas tecnologias favoráveis ao meio ambiente, em combinação com matérias-primas provenientes de fontes renováveis é um campo em constante crescimento. Substâncias extraídas de fontes naturais podem gerar novos compostos que, através de novas metodologias de transformação química, são capazes de fornecer produtos de interesse comercial de alto valor agregado (66).

A produção do ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA), utilizando frutose como matéria-prima, é uma alternativa interessante. Este composto orgânico foi obtido pela primeira vez por Fittig e Heinzemann em 1876, e a primeira revisão foi realizada por Henry Hill, publicada em 1901. Após 125 anos, o FDCA foi identificado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos como um dos 12 produtos químicos prioritários para o estabelecimento da indústria química "verde" do futuro. No entanto, até o momento, não existe nenhum processo para a sua produção comercial. Há estimativas que a partir de 2016, o FDCA comece a ser produzido em escala industrial pela empresa Avantium (75). Na escala de laboratório é frequentemente sintetizado a partir do 5-hidroximetilfurfural (HMF), que por sua vez pode ser obtido a partir de fontes de carboidratos tais como glicose, frutose, sacarose e amido (76).

FDCA é um composto muito estável. Suas propriedades físicas, tais como a insolubilidade na maioria dos solventes comuns, e um ponto de fusão muito elevado (342 °C) indicam a presença de forças intermoleculares, como a ligação de hidrogênio. Apesar da sua estabilidade química, o FDCA sofre reações típicas dos ácidos carboxílicos, tais como a substituição por halogênio para obter di-halogenetos carboxílicos, a formação de di-éster e a formação de amidas (10). A versatilidade do FDCA também é vista na série de derivados disponível através de transformações químicas.

Kröger *et al.* (77) abordaram sobre a produção do FDCA a partir da oxidação *In situ* do HMF partindo da frutose. Neste sistema, foi realizada a obtenção do HMF em fase aquosa e a oxidação do HMF *In situ* (em metil-isobutil-cetona (MIBK)) para obter o FDCA (produção direta, no mesmo recipiente). Foram testados dois sistemas: no sistema 1 o reator é de vidro com duas meia-células separadas por membranas de politetrafluoretileno, a fim de separar a fase aquosa da fase do solvente; no sistema 2 o catalisador é suspenso em uma mistura de pré-polímeros de silicone, que após certo tempo esferas são distribuídas formando o encapsulamento do catalisador dentro de uma matriz de MIBK.

As propriedades físicas e químicas do FDCA estão associadas à estrutura e propriedades do anel heterociclo e seu caráter aromático. O furano sofre substituição eletrofílica como o benzeno, sendo, porém muito mais reativo (78).

Na química do furano, reações de substituição, tais como alquilação, halogenação, nitração e sulfonação, ocorrem regioselectivamente nas posições C-2 e/ou C-5, quando estes não estiverem já substituídos, sugerindo que a estrutura (b) na Figura 5 representa a estrutura de ressonância dominante (69,63). A estabilidade das duplas ligações pode ser aumentada quando substituintes que atraem os elétrons do anel estão ligados a ele, como as carbonilas (78).

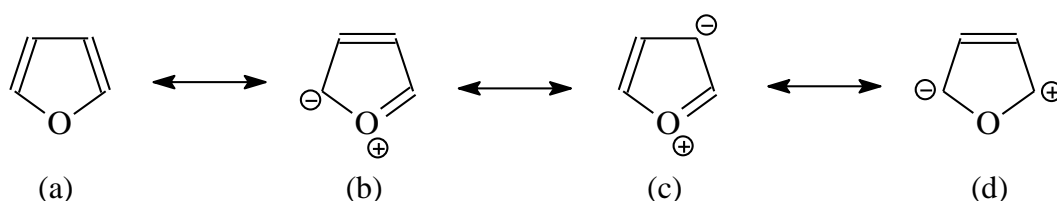


Figura 5. Forma mesomérica do furano (adaptado de 69).

Contudo é na área dos polímeros que o FDCA apresenta maior potencial, uma vez que é apontado na literatura como o substituinte dos ácidos tereftálico e isoftálico na produção de poliamidas, poliésteres e poliuretanos (26-28). O FDCA pode ser obtido por meio da oxidação do 5-hidroximetilfurfural (HMF), que é resultante da biomassa, proveniente da desidratação da frutose (24,29). Os derivados de HMF (Figura 6) são identificados como potenciais e versáteis componentes do combustível e precursores para a produção de plásticos (76).

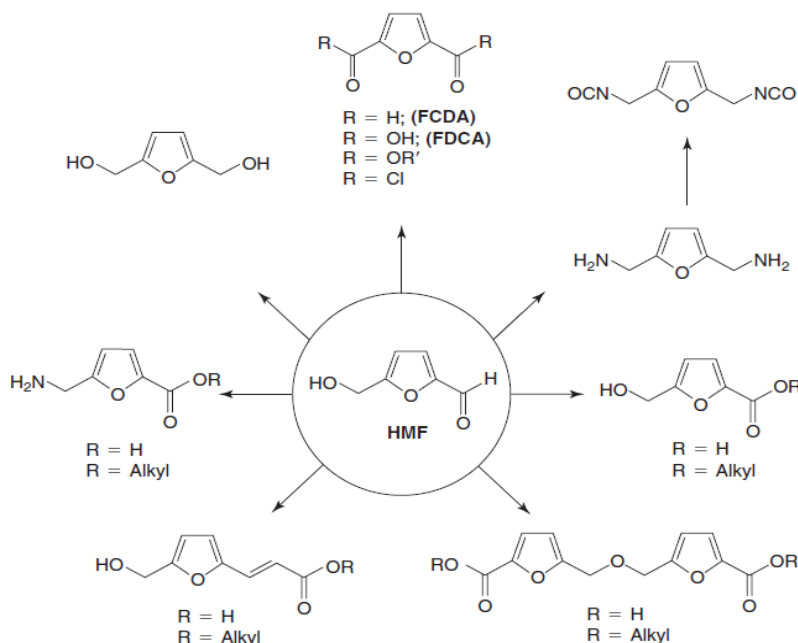


Figura 6. 5-Hidroximetilfurfural como precursor para monômeros furânicos (63).

As possibilidades de elaboração de materiais de primeira e segunda geração a partir de derivados do furano representa hoje uma realidade tecnológica que abre o caminho para uma variedade de processos químicos e produtos com propriedades muito específicas, como propriedades mecânicas, óticas, eletrônicas e fotoquímicas, baseadas nas características associadas ao heterociclo do furano (10). O comportamento químico do furano e seus derivados exibe uma variedade de características que estão associadas com a estrutura e as propriedades do heterociclo e da natureza específica dos substituintes a ele ligado. Basta dizer aqui que o caráter aromático-diênico do furano se descobre muito frequentemente nos mecanismos de polimerização (69).

Os derivados furânicos de primeira geração (furfural e 5-hidroximetilfurfural) representam o ponto de partida de uma estratégia (69) que consiste em (i) explorar a sua conversão em estruturas polimerizáveis, ou seja, monômeros para reações simulando os derivados do petróleo alifáticos e seus homólogos aromáticos, (ii) estudar os processos de polimerização e estabelecimento de suas semelhanças e diferenças com relação ao sistemas padrão, e (iii) caracterizar a estrutura e as propriedades dos polímeros furânicos avaliando seus interesses, viabilidade e/ou competitividade como materiais macromoleculares (11). Estes dois produtos estão sendo utilizados como precursores de uma grande variedade de estruturas furânicas, incluindo os monômeros, que são adequados para qualquer tipo de processo de polimerização e capazes de simular praticamente todos os seus homólogos derivados de recursos fósseis.

A química do furfural já é bem desenvolvida e oferece uma variedade de produtos químicos industriais versáteis de fácil operação. Dentre estes, o álcool furfurílico é o derivado furânico industrial e comercialmente disponível mais importante, uma vez que mais de 80% da produção mundial de furfural é convertida neste derivado por redução catalítica (69). Em termos de aplicações gerais, o álcool furfurílico é usado na produção de resinas para pastas de areia para a indústria de fundição, revestimentos de superfícies, argamassa, adesivos, para moldes de produtos farmacêuticos, eletrodos, etc (67).

O HMF tem sido utilizado para a fabricação de resinas fenólicas através da reação do grupo aldeído, bem como do grupo hidroximetil. O 5-hidroximetilfurfural também foi identificado como um novo suporte para a produção de derivados furânicos dissubstituídos, um componente importante de compostos farmacologicamente ativo, que estão associados a um amplo espectro de atividades biológicas (10,79).

O conceito de modificar e explorar os diversos componentes vindos de recursos renováveis está ganhando aceitação mundial em uma perspectiva muito ampla. Essa contribuição tem tentado mostrar que a área específica de química do furano é em si muito rica, tanto em conhecimentos já adquiridos como em desenvolvimentos futuros (10).

3.5 Polímeros Furânicos

Muitos dos polímeros de origem renovável representam alternativas promissoras ou até melhores que os seus homólogos de origem fóssil. Exemplos destes polímeros estão nas poliamidas aromáticas-furânicas que possuem propriedades similares ao Kevlar[®] (Figura 7a), os poliuretanos com propriedades termoplásticas e elastoméricas, juntamente com a tendência de grafitar ao sofrer pirólise e polímeros ou oligômeros conjugados que apresentam boa condutividade eletrônica quando dopados e propriedades de foto- e eletroluminescência (Figura 7b) (63).

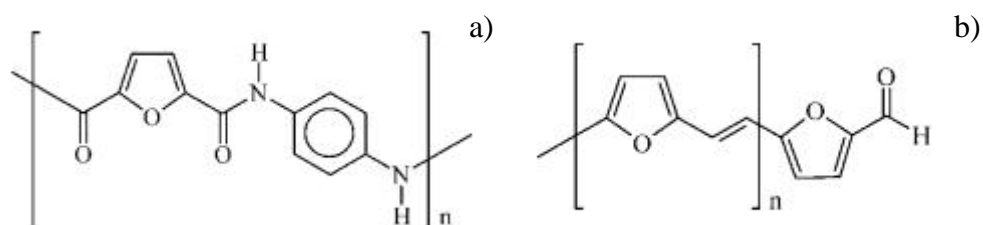


Figura 7. Polímeros Furânicos. a) Poliamida furânica-aromática similar ao Kevlar[®]; b) Poli(furileno vinileno) (63).

Deseja-se, portanto, a elaboração de materiais macromoleculares em que unidades aromáticas (vindas de recursos fósseis) são substituídas por homólogas furânicas de recursos renováveis (63). Além do mais, a presença de anéis heterociclos nas cadeias poliméricas atribuem excelente estabilidade térmica e melhor solubilidade ao polímero (12).

O poli(etilenotereftalato) (PET), que representa um papel importante no mercado de polímeros, é um poliéster cujo homólogo furânico foi feito a partir do FDCA em conjunto com o etileno glicol para sintetizar o poli(etileno-2,5-furanocarboxilato) (PEF). De acordo com Gandini (80), a substituição do anel aromático pelo furânico não alterou, de forma apreciável, as propriedades do polímero tais como a T_g , a T_m , a cristalinidade e a estabilidade térmica. A poli transesterificação (Figura 8) provou ser muito eficaz na produção de poliésteres semicristalinos com alta massa molar (80,81).

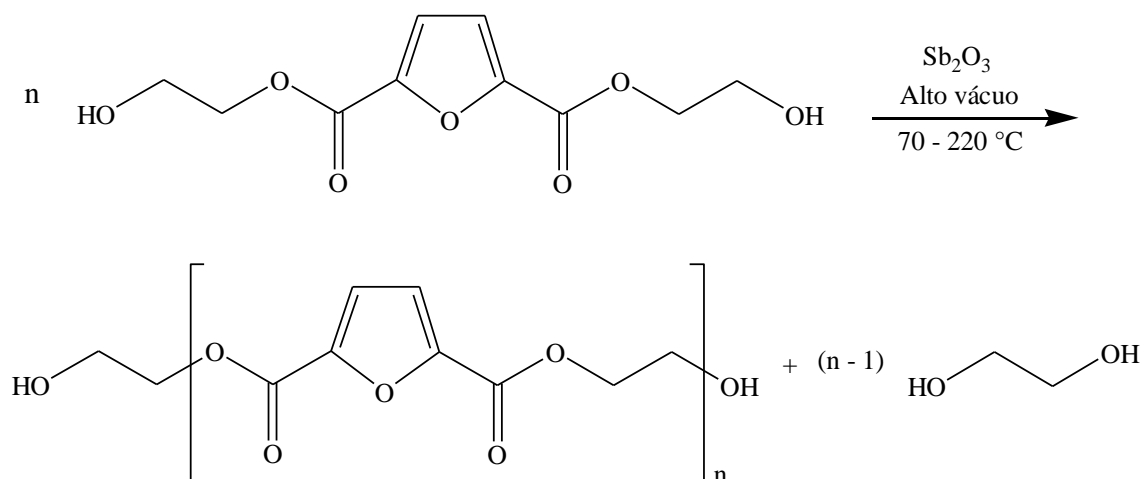


Figura 8. Formação do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (adaptado de 80).

A partir dos estudos que descrevem a utilização de monômeros bifuncionais furânicos para preparação de poliésteres, a primeira abordagem deste assunto foi realizada utilizando o diol furânico e os derivados do diácido (bem como os 2,5-, 2,4- e 3,4- diácidos furânicos) que podem reagir com outros monômeros alifáticos ou aromáticos para dar polímeros homólogos tais como na Figura 9a e 9b, respectivamente, ou entre si para obter as estruturas totalmente furânicas, como na Figura 9c (69).

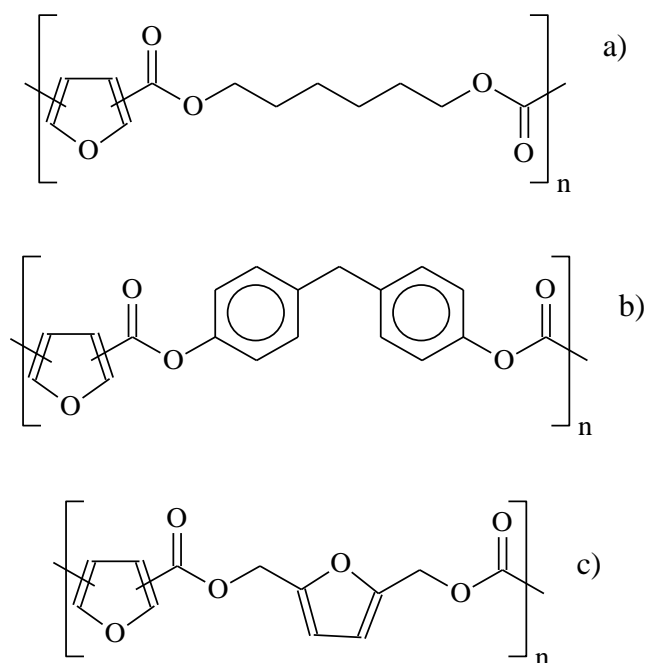


Figura 9. Poliésteres com anéis furânicos substituídos nas posições 2,5-, 2,4- ou 3,4-. a) com monômero alifático; b) com monômero aromático; c) entre o diol e o diácido furânico (adaptado de 69).

Copolimerizando o ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) com diácidos alifáticos, tais como o ácido succínico ou o ácido adípico juntamente com os dióis, como, por exemplo, o 1,4-butanediol resultará em novos copoliésteres alifáticos-aromáticos. Esses copolímeros serão potencialmente de base biológica, pois todos os monômeros podem ser produzidos a partir da biomassa, embora eles sejam atualmente produzidos principalmente a partir de recursos fósseis. Além disso, as suas propriedades, incluindo a biodegradabilidade pode ser comparável com os copoliésteres conhecidos como (PBST) e poli(butileno adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) dentro de uma faixa de composição adequada. A partir deste estudo, foi relatado recentemente sobre a modificação química dos copoliésteres através da introdução de menos de 5% em mol do furanodicarboxilato de butileno, mas não há nenhum artigo sobre a síntese e propriedades de copolímeros à base de FDCA, como o (PBSF), ilustrado na Figura 10 (82).

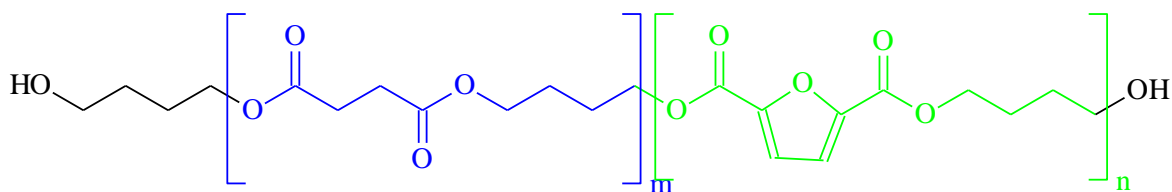
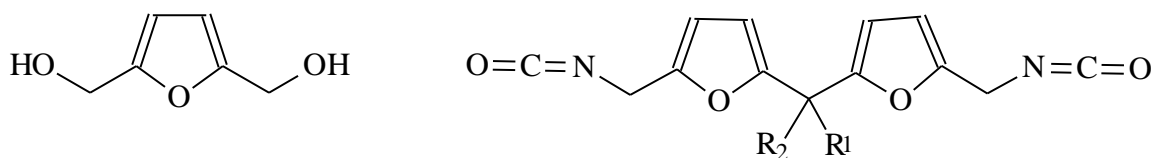


Figura 10. Unidade repetitiva do poli(butileno succinato-co-furanodicarboxilato de butileno) (PBSF) (adaptado de 82).

A síntese e a caracterização de poliuretanos furânicos é o campo da policondensação que foi desenvolvido principalmente na década de 90. A utilização do 2,5-furanodimetanol ou de seus oligômeros para a preparação de poliuretanos à base de diisocianatos aromáticos e alifáticos, vem sendo utilizado na aplicação de espumas e elastômeros. De fato, o primeiro estudo aprofundado neste campo tem como base a utilização de vários diisocianatos difurânicos como mostrado na Figura 11 em conjunto com dióis alifáticos. Estudos cinéticos envolvendo os diisocianatos furânicos ou MDI e *n*-butanol, mostraram que o diisocianato aromático é um pouco mais reativo que o diisocianato difurânico (69).



- a. $R_1=R_2=H$
- b. $R_1=H, R_2=CH_3$
- c. $R_1=R_2=CH_3$
- d. $R_1=H, R_2=C_3H_7$

Figura 11. Utilização do 2,5-furanodimetanol com diisocianatos difurânicos para obtenção de poliuretanos furânicos (adaptado de 69).

Álcoois alifáticos e aromáticos convencionais, isocianatos, diisocianatos e dióis, também foram utilizados tanto para os estudos iniciais como na preparação de poliuretanos "mistos". A partir destes estudos revelou-se (Figura 12) a excelente estabilidade dos modelos furânico-alifático (a), furânico-aromático (b) e totalmente furânico (c), exceto para as estruturas com a porção uretano diretamente ligada ao heterociclo. A conclusão foi

de que a substituição de isocianatos aromáticos pelas estruturas difurânicas obtiveram materiais com características semelhantes (69).

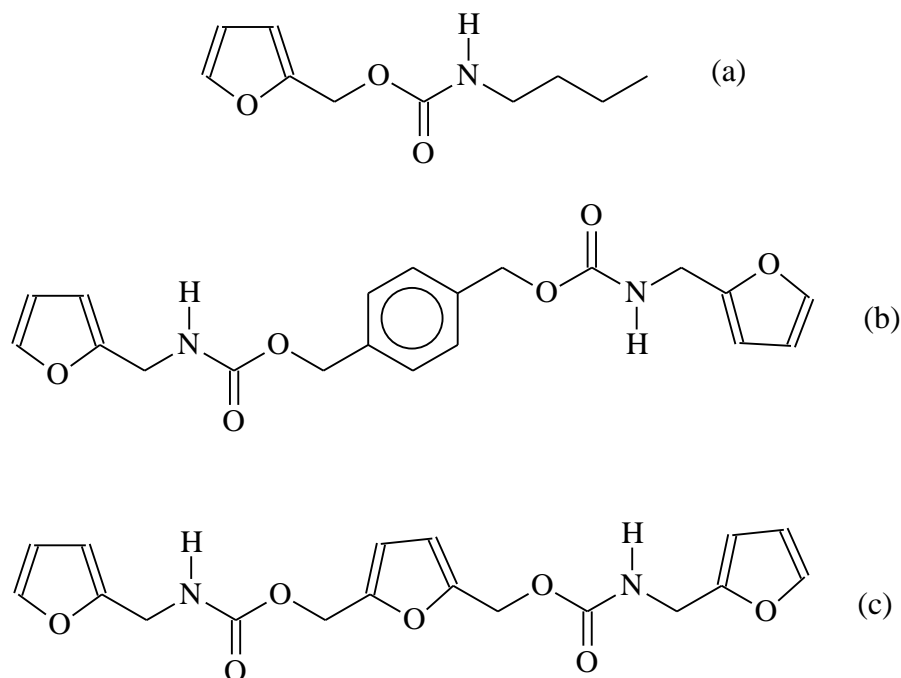


Figura 12. Obtenção de poliuretanos furânicos a partir dos modelos furânico-alifático (a), furânico-aromático (b) e totalmente furânico (c) (adaptado de 69).

De acordo com Gandini e Belgacem (69), a reação de di-substituição do 1,2,4,6-tetraaminobenzeno com o cloreto de furoíla (FDCI) seguida pela secagem a vácuo em temperatura elevada, produz as polibenzimidazolas furânicas (Figura 13), com massas moleculares cerca de 10000 g/mol. Estes polímeros encontrados são insolúveis na maior parte dos solventes e apenas moderadamente solúveis em ácidos próticos. O seu comportamento térmico está de acordo com as estruturas resistentes ao calor esperadas, na medida em que elas não mostram qualquer decomposição abaixo de 400°C.

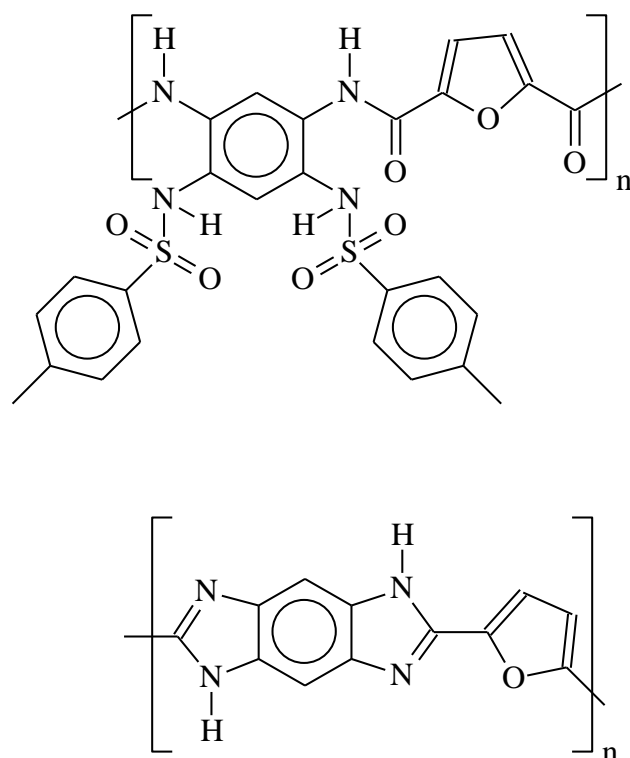


Figura 13. Estruturas das poli(benzimidazolas furânicas) (adaptado de 69).

Outro sistema que tem sido estudado é a obtenção de poliéteres furânicos a partir da condensação do 2,5-furanodimetanol com halogenetos dibenzílicos. O diol furânico é dissolvido em NaOH aquoso concentrado contendo um sal de tetrabutílamônio. Esta solução é misturada com uma solução de cloreto de dibenzila num solvente imiscível adequado e agitando-se durante várias horas a uma temperatura de 65 °C. Os sólidos amarelados que se formaram em poliéteres furânicos (Figura 14) foram precipitados em metanol e caracterizados. Os pesos moleculares foram cerca de alguns milhares e a análise espectroscópica confirma que a policondensação de fato levou à formação da estrutura do poliéter furânico. Estes polímeros apresentam temperatura de fusão de 110 °C e temperatura de transição vítrea próxima de -10 °C (69).

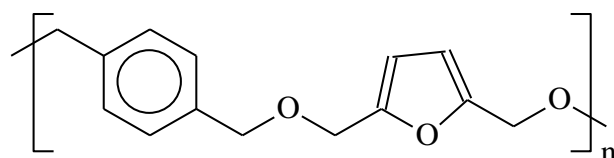


Figura 14. Poliéter furânico (adaptado de 69).

Polímeros obtidos a partir da grande variedade de monômeros furânicos podem constituir uma excelente alternativa aos homólogos de fonte fóssil. Diferentes exemplos podem ilustrar esta estratégia muito promissora, como por exemplo: (i) os poli(vinil) furanos foram preparados para exibir boas propriedades em geral, (ii) os poliuretanos totalmente furânicos foram obtidos a fim de promover uma resistência muito elevada ao tratamento térmico (o resíduo constituído é superior a 50% em 500 °C), (iii) poliamidas similar ao Kevlar[®] com um comportamento de cristal líquido foram obtidas utilizando diamina e diácido furânico, (iv) poliésteres foto-reativos foram preparados, mostrando que podem ser utilizados para a impressão de formulações de tintas, (v) polímeros policonjugados com boa condutividade eletrônica e elétrica foram elaborados e (vi) diferentes polímeros flexíveis e rígidos foram modificadas pela introdução do furano como grupo radical e reticulado via acoplamento Diels-Alder. Estes exemplos não são muitos, mas ilustram os grandes domínios nos quais os polímeros furânicos são potenciais candidatos para substituir homólogos à base de petróleo (10).

Os polímeros furânicos são materiais novos obtidos a partir de fontes renováveis, onde sua importância na área de ciência de polímeros e no desenvolvimento de novas tecnologias irá aumentar nos próximos anos. Apresentam uma variedade de materiais que possuem o potencial de substituir aqueles a base de petróleo (73).

3.6 Poliamidas Furânicas

Entre as estruturas macromoleculares já estudadas, as poliamidas são consideradas apenas uma parte da investigação detalhada sobre os homólogos furânicos aromáticos, com base na policondensação direta do FDCA com várias diaminas aromáticas (83). A síntese de poliamidas furânicas tem interessado os pesquisadores desde o início da década de 1950, mas estudos sistemáticos de confiança com determinações estruturais são poucos e distantes entre si. A maior parte desse trabalho inicial foi dedicado à combinação de derivados do diácido furânico e diaminas alifáticas ou alicíclicas, embora outros diácidos furânicos também tenham sido investigados. Os polímeros resultantes (Figura 15) eram intrinsecamente flexíveis, como o material do Nylon[®], devido à flexibilidade das porções metilênicas na cadeia principal (69).

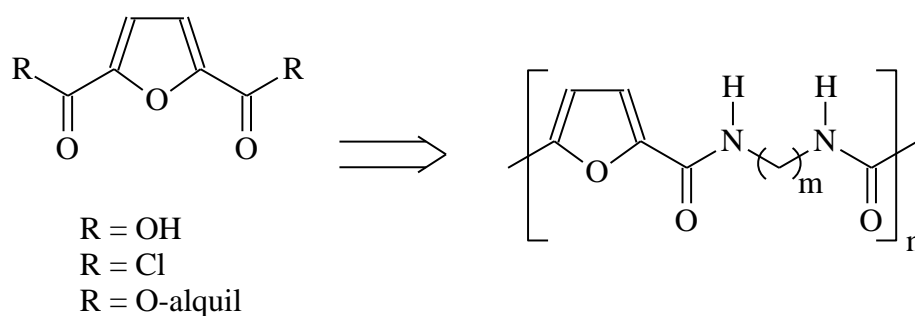


Figura 15. Derivados do diácido furânico para obtenção de poliamidas furânicas flexíveis como o Nylon[®] (adaptado de 69).

Poliamidas furânicas construídas a partir do FDCA e aminas aromáticas foram primeiramente relatadas em 1964, mas sem qualquer estudo estrutural. Nas décadas de 80 e 90, este tipo de material foi reestudado de forma mais detalhada (69). A literatura sobre poliamidas em que o anel furânico aparece como um dos grupos que formam a cadeia principal não é abundante, e a maior parte dos trabalhos realizados neste domínio é de natureza qualitativa.

A partir de então, uma série de poliamidas furânicas-aromáticas foram sintetizadas utilizando ambos os ácidos furano 2,5 e 3,4-dicarboxílicos com várias diaminas aromáticas e verificou-se que as poliamidas correspondentes possuíam estrutura regular, altas massas moleculares e interessantes propriedades térmicas e de cristalização, indicando que um novo tipo de material similar às aramidas poderia ser sintetizado a partir do ácido furânico (63). Os processos de polimerização adotados incluíram todos os métodos clássicos, mas também sistemas interfaciais e a técnica de policondensação direta. Este último tipo de síntese apresentou os melhores resultados em termos de regularidade estrutural e massa molar (69).

O FDCA quando é utilizado juntamente com a *p*-fenilenodiamina (PPD) produz uma poliamida com propriedades semelhantes ao Kevlar[®] (Figura 16). Esta poliamida apresenta transição vítrea em 325 °C e começa a se decompor em 385 °C. Assim, verifica-se que a degradação térmica precede a fusão com essa estrutura, assim como as poliamidas totalmente aromáticas correspondentes, tais como o Kevlar[®] (69).

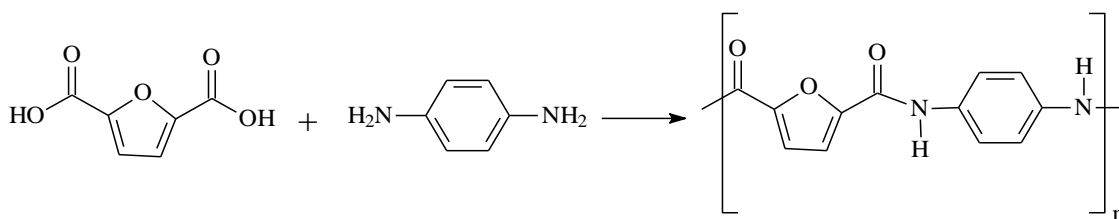


Figura 16. Formação da poliamida furânica.

Esta poliamida, a poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida) possui uma linearidade inferior a sua correspondente fóssil devido ao anel furânico que introduz deformações em sua estrutura do tipo bastonete. No entanto, a estrutura 2,5 do anel heterociclo confere um alto grau de rigidez às cadeias (Figura 17) (69).

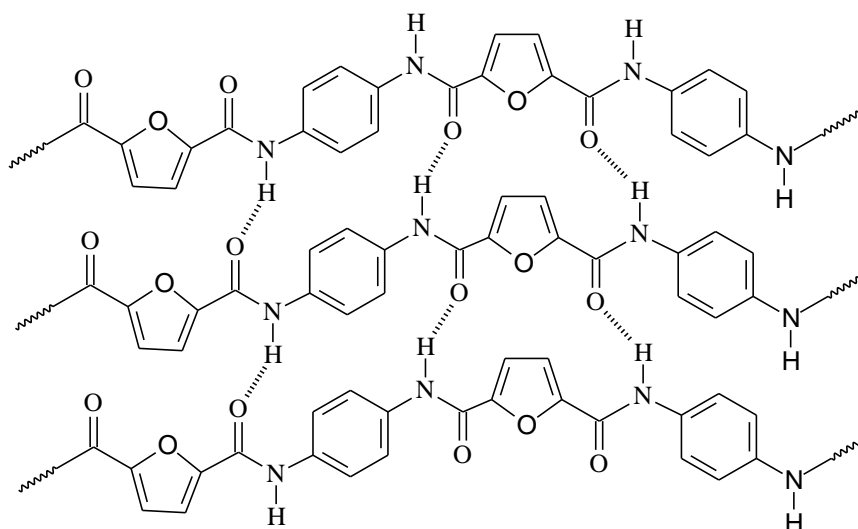


Figura 17. Conformação da poli(*p*-fenileno 2,5-furanodicarbonamida).

De acordo com os artigos e patentes já publicados por Mitiakoudis e colaboradores (84,85), a poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida) pode ser preparada a partir do método de fosforilação de Yamazaki-Higashi (Figura 18). Nestas reações verifica-se que a viscosidade inerente pode ser influenciada pela temperatura e pela quantidade de trifetilfosfito (TEP). Mitiakoudis e seus colaboradores (84) sintetizaram a poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida) obtendo uma viscosidade de 1,33 dL/g, realizando a policondensação da *p*-fenilenodiamina com o ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) a 110 °C em uma mistura de NMP com piridina contendo CaCl₂, LiCl e trifetilfosfito.

A síntese consiste na formação de um complexo entre o trifetilfosfito e a piridina (36), aumentando a basicidade do meio e servindo para promover a ativação do diácido.

Posteriormente, a carbonila do diácido ativado sofre um ataque nucleofílico da PPD formando uma ligação peptídica.

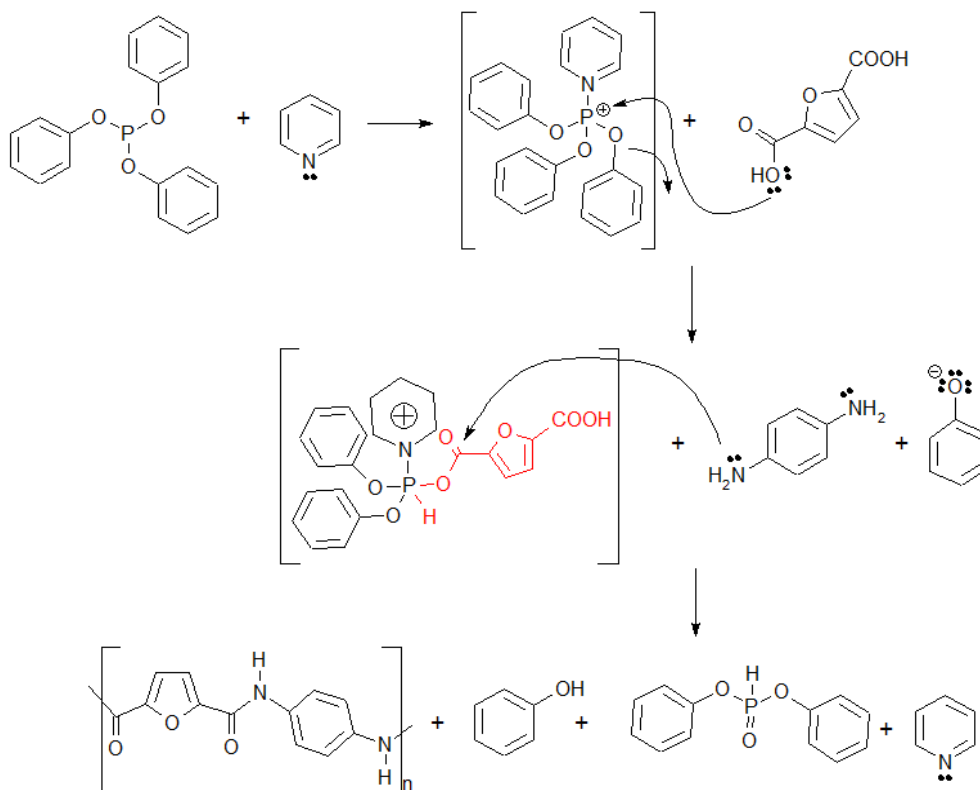


Figura 18. Mecanismo de reação para formação da poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida) (adaptado de 37).

De acordo com a patente de Mitiakoudis *et al* (85) a poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida), com uma viscosidade inerente de pelo menos 1,5 dL/g medida a 30 °C em uma em solução 5 g/dL de ácido sulfúrico 98%, foi realizada pela condensação a 110 °C, utilizando um excesso molar de trifetilfosfito de 1-20% em relação às quantidades totais dos monômeros adicionados. Soluções anisotrópicas, filamentos e películas da supracitada poliamida foram estudados.

Na reação de policondensação direta, muitos solventes orgânicos polares apróticos como o N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAc) e N,N-dimetilformamida (DMF), o agente de ativação trifetil fosfito (TEP), o CaCl₂ e a piridina tem sido utilizados. Entretanto, há a necessidade de uma redução ou substituição dos solventes e/ou reagentes para a preparação das poliamidas (45).

Já a poliamida sintetizada com o ácido furano-3,4-dicarboxílico resultou numa cadeia menos rígida com uma T_g de 205 °C e um aumento na sua solubilidade. Esta

poliamida (70), cuja síntese não foi otimizada, possui massa molar menor do que seu homólogo furânico 2,5, exibindo, no entanto, a mesma estabilidade térmica (69).

O estudo dessas poliamidas foi estendido, incluindo estruturas totalmente furânicas usando tanto os diácidos furânicos nas posições 2,5 e 3,4 como três diaminas furânicas (Figura 19). As aminas furânicas em que o grupo amino está ligado diretamente ao heterociclo são termodinamicamente instáveis e tautomerizam nas iminas correspondentes. Apenas os monômeros tendo duas porções amino-metila podem ser utilizados na presente investigação. Isto inevitavelmente aumenta a flexibilidade das poliamidas subsequentes, porque os grupos metileno agora desempenham o papel de espaçadores em cada posição amídica. As baixas qualidades destas sínteses surgiram principalmente por causa da dificuldade na obtenção de diaminas furânicas para o mesmo nível de pureza atingido com os monômeros aromáticos (69).

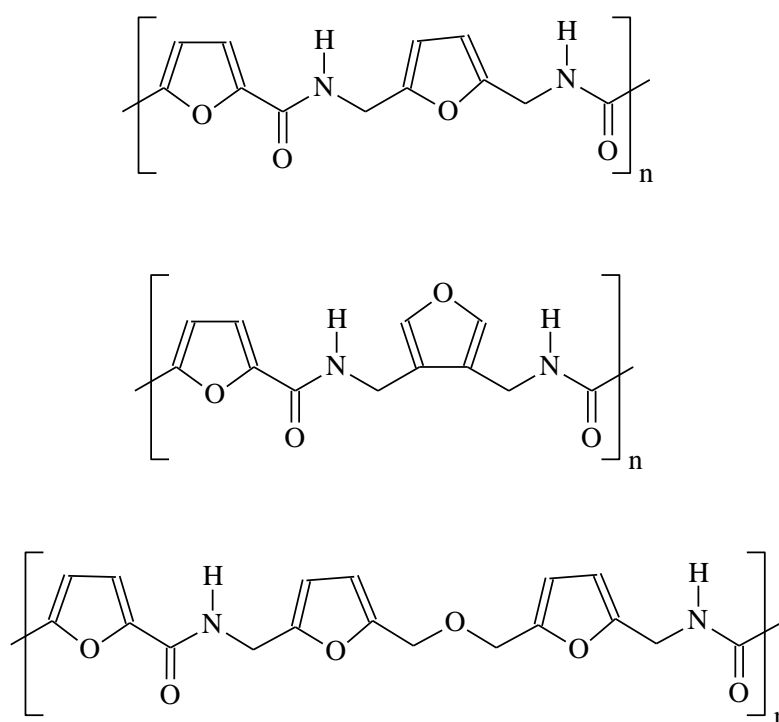


Figura 19. Poliamidas totalmente furânicas (adaptado de 69).

Nestes estudos, a maioria das técnicas de policondensação foi aplicada em diversos monômeros furânicos, como por exemplo: (i) na síntese da poliamida furânica alifática pela policondensação interfacial, analisando os efeitos do solvente, da temperatura, do tipo de catalisador com a finalidade de obter maior rendimento e massa molar elevada (86); (ii) na policondensação interfacial de um derivado furânico com diversas diaminas (alifáticas e

aromáticas), avaliando a temperatura e transição vítrea, a cristalinidade e a estabilidade térmica, a fim de obter bons rendimentos e viscosidades elevadas (87); (iii) na realização de dois métodos para obtenção da poliamida furânica, onde no método A a furamida foi misturada com paraformaldeído em meio básico (formando líquido viscoso) e após reação com ácido fórmico juntamente com ácido forte. No método B (uma só etapa) foi utilizado um ácido forte dissolvido no ácido fórmico, utilizando ambos como solvente e catalisador, obtendo melhores resultados (83).

Yeh e colaboradores (88) investigaram propriedades térmicas e mecânicas de poliamidas furânicas de fonte renovável e poliamidas (nylons) de fonte fóssil a partir de simulações computacionais. As temperaturas de transição vítrea estimada a partir de uma série de simulações em diferentes temperaturas estavam de acordo com as medidas experimentais. No geral, polímeros com unidades de repetição menores apresentaram temperaturas de transição vítrea e módulo elástico ligeiramente superior, sendo atribuídos a densidade de energia coesiva mais elevada. Poliamidas furânicas exibem forças van der Waals e maiores densidades de energia coesiva, mantendo suas estruturas planares mais rígidas, próximo aos anéis furânicos em comparação com o nylon. Como resultado, as poliamidas furânicas mostraram temperaturas de transição vítrea superior e propriedades mecânicas comparáveis, apesar de ter ligação de hidrogênio mais fraca do que os nylons. Esses autores sugerem que as poliamidas furânicas de fonte renovável poderiam ser uma alternativa viável para a substituição dos nylons de fonte fóssil, embora sejam necessárias mais investigações.

Chan *et al.* (89) patentearam a poli(*m*-fenileno-2,5-furano dicarboxilamida) a partir do método de policondensação utilizando os monômeros *m*-fenilenodiamina (MPD) e o cloreto de ácido do FDCA (cloreto de furoíla - FDCl). Em um balão de 3 bocas de fundo redondo seco equipado com um agitador mecânico, entrada de nitrogênio, e MPD sólido reagente de adição de portas são adicionados, LiCl e DMAc (anidro, 0,005%). Os reagentes foram misturados em conjunto cuidadosamente sob atmosfera de nitrogênio até que o MPD e LiCl fossem completamente dissolvidos. A solução foi então resfriada a 5 °C em banho de gelo. O FDCl foi adicionado e a solução foi agitada a 5 °C, onde a reação tornou-se exotérmica a um máximo de 59,9 °C. A solução de reação tornou-se amarela e, em seguida, opaca. A mistura viscosa foi removida do banho de gelo quando a temperatura interna tinha diminuído para 36 °C. Após agitação durante mais 120 minutos, o óxido de cálcio foi adicionado e a mistura aqueceu para 49 °C. A mistura foi então agitada durante um período adicional de 80 minutos. O peso molecular médio do polímero determinado

por cromatografia de permeação em gel (GPC), foi de 38000 g/mol e a T_g foi de cerca de 293 °C (DSC, 10 °C/min, segundo aquecimento) (89).

Com base na literatura sobre a obtenção de polímeros furânicos, é possível concordar que as poliamidas furânicas podem ser de fato equivalentes ou até mesmo substitutas apropriadas das poliamidas aromáticas comerciais, como as poliamidas tereftálicas (63). Os compostos furânicos atuam de forma muito importante para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, visto as suas propriedades já discutidas anteriormente, eles se apresentam como componentes promissores no desenvolvimento de produtos que podem substituir seus homólogos fósseis (11). Dentro deste contexto, o FDCA é de grande interesse, pois tem o potencial de substituir o TPA, na síntese de poliamidas.

Portanto, este trabalho visa à utilização do FDCA na síntese de poliamidas para estudar as condições do processo de polimerização e estabelecer suas semelhanças e diferenças em relação às poliamidas aromáticas já estudadas, além de buscar os melhores resultados de massa molar, viscosidade, cristalinidade e propriedades térmicas deste material. Baseado nisso, a nossa proposta de trabalho é a realização de novos métodos de reação utilizando monômeros derivados do FDCA, líquidos iônicos, catalisadores ácidos e a polimerização no estado sólido, sempre visando a obtenção de uma poliamida aromática com elevada massa molar e viscosidade.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Procedimentos Gerais

Algumas das etapas da reação para obtenção dos cloretos de acila, assim como a etapa de obtenção das poliamidas, foram realizadas utilizando linha de vácuo e atmosfera inerte. O gás inerte utilizado nas reações é o nitrogênio (99,99 % de pureza, fornecido pela White Martins). A Tabela 2 mostra a procedência e a técnica de preparo dos reagentes utilizados.

Tabela 2. Reagentes utilizados e procedimentos de purificação.

Produto	Origem	Métodos de Purificação
<i>p</i> -fenilenodiamina (PPD)	ACROS	Estufa à pressão reduzida
Ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA)	Satachem	Estufa à pressão reduzida
Ácido tereftálico (TPA)	Aldrich	-
Hexametilendiamina (HMD)	ACROS	Mantido sob pressão reduzida
N-metil-2-pirrolidona P.A. (NMP)	Synth	Destilado à pressão reduzida
N, N-dimetilacetamida P.A. (DMAc)	Vetec	Destilado à pressão reduzida
N, N-dimetilformamida P.A. (DMF)	Synth	Destilado à pressão reduzida
Cloreto de lítio P.A. (LiCl)	Vetec	Estufa à pressão reduzida
Trifenilfosfito (TPP)	Aldrich	-
Ácido sulfúrico P.A. (H ₂ SO ₄)	Nuclear	-
Álcool Etílico Absoluto 99,5 %	Neon	-
Tetrabutyl titanato (Ti(OBu) ₄)	Aldrich	Mantido sob refrigeração
Titanato de tetraisopropila (Ti(OiPr) ₄)	Aldrich	Mantido sob refrigeração
Cloreto de tionila (SOCl ₂) P.A.	Vetec	Mantido sob refrigeração
Piridina (Py) P.A.	Vetec	-
Cloreto de cálcio anidro P.A. (CaCl ₂)	Dinâmica	Estufa à pressão reduzida
Tetrahidrofurano P.A. (THF)	Nuclear	-
Metil isobutil cetona P.A. (MIBK)	Nuclear	-
Hidróxido de cálcio P.A. (Ca(OH) ₂)	Nuclear	-
Metanol P.A.	Vetec	-
Bicarbonato de sódio P.A.	Synth	-

Os catalisadores $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ foram armazenados sob refrigeração e utilizados a partir de uma solução de 5% em éter etílico. Os líquidos iônicos $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ e $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ foram preparados no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC), localizado no Instituto de Química da UFRGS.

4.2 Sínteses dos monômeros

4.2.1 Obtenção do cloreto de furoíla (FDCl)

A formação dos cloretos do ácido foram realizadas em balão de fundo redondo sob agitação magnética, adicionando 10 mL (138 mmol) do cloreto de tionila (SOCl_2) juntamente com 20 mmol (3,12 g) do FDCA e 1mL de N-metil-pirrolidona (NMP). Esta reação foi realizada em banho de gelo durante 4h e após foi seca em evaporador rotatório, formando um sólido amarelado. Rendimento 3,21 g (96,6 %). **FDCl: RMN ^1H** (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm): 7,29 (s, 2H anel furânico), 3,35 – 3,21 (t, 2H), 2,68 (s, 3H), 2,17 (t, 2H), 1,97 – 1,77 (m, 2H). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): C=O (v, F, 1680), -O- (v, f, 1035, respiração furânica).

4.2.2 Obtenção do éster furânico (FDMe)

O éster furânico (2,5-furanodicarboxilato de dimetila) foi obtido a partir da esterificação do FDCA. A reação foi realizada em balão de duas bocas sob agitação, aquecimento (80 °C) e refluxo, adicionando 360 mL de metanol e 2 mL de H_2SO_4 . Durante o aquecimento, 30 g do FDCA foram acrescentados. Após 20h de reação o sistema foi desligado, o solvente foi evaporado e a solução foi neutralizada com 3 g de bicarbonato de sódio. O éster foi então filtrado a pressão reduzida, lavado com 3 litros de água deionizada e seco em estufa a 40 °C. **FDMe: RMN ^1H** (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm): 7,43 (s, J = 4,3 Hz, 2H), 3,86 (s, J = 4,2 Hz, 6H). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): C=O (v, F, 1720), C-O (v, F, 1270), -O- (v, f, 1030, respiração furânica).

Os demais monômeros, como o ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) e a p-fenilenodiamina (PPD), são comerciais. **FDCA: RMN ^1H** (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 13,62 (s, 2H), 7,30 (s, J = 3,8 Hz, 2H). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): OH (v, L, 3200-2500), C=O (v, F, 1680), -O- (v, f, 1040, respiração furânica). **PPD: RMN ^1H** (400 MHz DMSO-d_6): δ (ppm) 6,35 (s, 4H), 4,18 (s, 4H), 3,38 (s, 1H - ligação H---N). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): NH_2 (v, f, 3400-3200), C-N (v, m, 1258).

4.3 Procedimentos de polimerização das poliamidas

4.3.1 Obtenção da poli(*p*-fenileno furanodicarbonamida) a partir da policondensação de Yamazaki-Higashi

Para as sínteses das poliamidas, 3,12 g (20 mmol) de FDCA ou 3,32 g (20 mmol) de TPA, foram dissolvidas em 20 mL de solvente com 2 g (48 mmol) ou 1,2 g (28,8 mmol) de LiCl. Em seguida, uma alíquota de 4 mL de piridina (Py) foi adicionada. Após, 2,16 g (20 mmol) de PPD, 12 mL (44 mmol) de TPP e 3,5 g de CaCl₂ foram misturados com 20 mL do mesmo solvente. As duas frações foram misturadas e mantidas sob agitação (~300 rpm), atmosfera de nitrogênio e nas temperaturas entre 90 e 130 °C por determinado tempo (35-37). Os parâmetros de reação estão indicados no final desta seção, na Tabela 3.

Estas reações também foram realizadas em forno micro-ondas doméstico, a fim de verificar a possibilidade da obtenção da poliaramida em tempo reduzido. No micro-ondas (Bluesky BM020E, 2450 MHz, 800 W, 20 L), os reagentes foram misturados durante 2 minutos, irradiados por 50s, misturados novamente e irradiados por mais 20s, numa potência de 200 W (31-33).

Após, as amostras foram precipitadas em etanol, filtradas e secas em estufa à pressão reduzida a 80 °C por 24h. RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) 10,55 (s, 1H - amida), 7,84 (s, 4H – furano e benzeno), 7,44 (s, 2H - benzeno), 3,93 (s, 2H - amina).

4.3.2 Obtenção de poliamidas utilizando líquidos iônicos

Para a síntese das poliamidas tereftálica e furânica, 3,32 g (20 mmol) de TPA ou 3,12 g (20 mmol) de FDCA e 2,16 g (20 mmol) de PPD foram misturados ao líquido iônico [BMIm]Cl ou [BMIm]BF₄ juntamente com uma alíquota de 12,00 mL (44 mmol) de TPP em um reator de vidro (48-50). A reação foi aquecida e mantida sob agitação magnética (~300 rpm) e atmosfera inerte durante o tempo determinado para a reação (parâmetros de reações da Tabela 3).

O procedimento desta síntese também foi realizado em micro-ondas, onde os reagentes foram misturados por 2 minutos, irradiados por 50s, misturados novamente e irradiados por mais 20s, numa potência de 200 W. Após, as poliamidas foram precipitadas em etanol e filtradas. O precipitado formado foi seco em estufa a pressão reduzida a 80 °C por 24h (45,46,51).

4.3.3 Sínteses da poliamida a partir da formação do sal

A síntese da formação do sal da poliamida e após condensação pela ativação da reação com adição de trifenil fosfito (TPP) e líquido iônico, bem como a síntese em estado sólido e a síntese das poliamidas solubilizadas em líquido iônico foram testadas. Para a realização destas sínteses foi montado um sistema de vácuo/argônio acoplado ao reator (90).

4.3.3.1 Síntese a partir da formação do sal com TPP e LI:

Foram realizadas reações de 20h, 8h e 4h, nas temperaturas de 110 °C, 130 °C e 160 °C, sob atmosfera inerte e pressão reduzida, a fim de retirar as moléculas de água formadas durante a reação. Nas primeiras duas horas de reação misturou-se o FDCA (20 mmol) e a PPD (20 mmol) com a adição de NMP (15 mL) a fim de formar o sal em solução. Após adicionou-se o TPP (44 mmol) e 40 mmol de líquido iônico ([BMIm]Cl ou [BMIm]BF₄) para realizar a condensação da reação até completar o tempo. Após foi realizada a lavagem com etanol e secagem em estufa a vácuo por 24h.

4.3.3.2 Síntese a partir da formação do sal no estado sólido:

O sal da poliamida foi formado com FDCA (20 mmol) ou TPA (20 mmol) e PPD (20 mmol) em etanol (30 mL) durante 3h a 80 °C, sob agitação. Após, o sal foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 70 °C. Para a obtenção da poliamida, o sal já seco foi colocado em um balão sob agitação por determinado tempo na temperatura de 200 °C para que ocorresse a polimerização.

4.3.3.3 Síntese a partir da formação do sal utilizando líquido iônico:

A formação do sal com 20 mmol de FDCA e PPD e com 20 mmol de TPA e PPD foi realizada em 30 mL de THF, H₂O, EtOH, NMP, DMAc e MIBK durante 2h de reação sob aquecimento (de acordo com a temperatura de ebulição de cada solvente) e agitação (em manta de aquecimento e agitador magnético). Após, o sal foi seco em estufa a vácuo.

A síntese ocorreu com a adição do líquido iônico no sal (2:1 em relação a quantidade de sal) a fim de solubilizar o sal já formado e formar o polímero. As reações ocorreram a 120 °C durante 24h e 32h sob vácuo e agitação, sendo filtrados e secos em estufa.

4.3.4 Sínteses da poliamida a partir da formação do cloreto de ácido

4.3.4.1 Obtenção da poliamida a partir da policondensação *In situ*

Em banho de gelo, foi adicionado num balão de fundo redondo o cloreto de tionila (SOCl_2) com NMP e posteriormente 3,32 g do ácido tereftálico (20 mmol) sob atmosfera inerte, refluxando por 2h a 60 °C. O cloreto de tionila foi adicionado em excesso (volume de até 10 mL - 80 mmol). Dissolveu-se 2,16 g da *p*-fenilenodiamina (20 mmol) em NMP (30 mL) e verteu-se no balão com o cloreto de ácido a 60 °C. Após 1h de reação, adicionou-se o hidróxido de cálcio ou a piridina para neutralizar o ácido clorídrico formado durante a reação. O produto foi precipitado e lavado com água deionizada para retirada dos subprodutos (18). O polímero foi seco em estufa a pressão reduzida a 80 °C por 24h.

4.3.4.2 Obtenção da poliamida a partir da síntese utilizando cloreto de acila

Em atmosfera inerte e sob agitação, 20 mmol (2,16 g) da *p*-fenilenodiamina (PPD) foi dissolvida em 30 mL de NMP à temperatura ambiente. Após, 20 mmol (3,86 g) do cloreto de furoíla foi adicionado e a reação foi aquecida até 60 °C ou 130 °C. Transcorridas 2h (ou 4h) de reação, o hidróxido de cálcio foi adicionado para neutralizar os subprodutos formados. Após mais certo tempo de reação, o polímero foi lavado e precipitado com etanol e seco em estufa à pressão reduzida a 80 °C por 24h (42).

4.3.5 Obtenção da poliamida furânica (PAF) utilizando TPP como agente condensante

Nesta síntese, 3,12 g (20 mmol) de FDCA e 2,16 g (20 mmol) de PPD foram solubilizados em 30 mL de solvente com 1,2 g de LiCl (4% do volume total de solvente). Após, foi adicionado 12 mL (44 mmol) de trifetilfosfito (TPP). A reação foi aquecida e mantida sob agitação (~300 rpm) e atmosfera inerte. Após, foi acoplada uma bomba de vácuo ao sistema, a fim de promover a formação do polímero. Por fim, o polímero formado foi precipitado em etanol, filtrado e seco em estufa à pressão reduzida a 80 °C por 24h. **RMN ^1H** (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 10,55 (s, 1H - amida), 7,85 (s, 4H - furano e benzeno), 7,44 (s, 2H - benzeno), 3,67 (s, 2H - amina).

4.3.6 Obtenção da poliamida furânica (PAF) utilizando catalisadores ácidos

Na síntese utilizando catalisadores ácidos (54-57), 3,12 g (20 mmol) de FDCA e 2,16 g (20 mmol) de PPD foram solubilizados em 30 mL de solvente com 1,2 g de LiCl (4% do volume total de solvente). Após, foi adicionado 137 μL (referente a 5×10^{-4} mol de catalisador/mol de FDCA) da solução de titanato de tetrabutila ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$) ou da solução de titanato de tetraisopropila ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$) (5% em éter etílico). A reação foi aquecida e mantida sob agitação (~300 rpm) e atmosfera inerte. Após, foi acoplada uma bomba de vácuo para promover a formação do polímero. Por fim, o polímero formado foi precipitado em etanol, filtrado e seco em estufa à pressão reduzida a 80 °C por 24h.

4.3.7 Obtenção de poliamidas furânicas utilizando FDMe

Nesta síntese, 3,68 g (20 mmol) de FDMe e 2,16 g (20 mmol) de PPD foram solubilizados em 30 mL de solvente com 1,2 g de LiCl (4% do volume total de solvente). Após, foi adicionado 135 μL da solução de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ou da solução de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (5% em éter etílico). A reação foi aquecida e mantida sob agitação (~300 rpm) e atmosfera inerte. Após, foi acoplada uma bomba de vácuo para promover a formação da poliamida. Por fim, o polímero formado foi precipitado em etanol, filtrado e seco em estufa à pressão reduzida a 80 °C por 24h.

4.3.8 Obtenção de poliamidas a partir da polimerização no estado sólido

A reação de polimerização no estado sólido (SSP) é feita a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Estas reações foram realizadas em reator Parr[®] nas temperaturas de 100, 130, 180, 240 e 260 °C por um período de 4 a 115 horas. Nestas polimerizações aplicou-se um intervalo de tempo curto sob alto vácuo ou um sistema de atmosfera inerte sob agitação mecânica (500 rpm). As poliamidas foram sintetizadas adicionando 40 mmol dos monômeros FDCA (6,24 g) e PPD (4,32 g) e 80 mmol do agente condensante TPP (24 mL) ou o catalisador $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (58,59,61).

As sínteses foram realizadas variando alguns parâmetros durante as reações, conforme a Tabela 3 abaixo:

Tabela 3. Parâmetros de reação.

	Temperatura (°C)	Solvente	Catalisador	Tempo (h)
Policondensação de Yamazaki-Higashi	Reator vidro: 90 à 130 MO: 100, 130 e 160	NMP, DMAc e DMF	TPP/Py	4, 8 e 20h
Líquidos iônicos	Reator vidro: 110 MO: 135 e 160	[BMIm]Cl e [BMIm]BF ₄	TPP	8 e 20h
Formação do sal	Reator vidro: 110, 130, 160 e 200	[BMIm]Cl, [BMIm]BF ₄	TPP	4, 6, 8 e 20, 26 e 32h
Utilização do cloreto de ácido	Reator vidro: 60 e 130	NMP, DMAc e DMF	Sem catalisador	4, 6, 8, 20 e 24h
TPP como agente condensante	R. Vidro: 130 R. Parr: 100 e 150	NMP, DMAc e DMF	TPP	8 e 24h
Catalisadores ácidos	R. Vidro: 130 R. Parr: 130, 150 e 190	NMP, DMAc e DMF	Ti(OBu) ₄ ou Ti(OiPr) ₄	8 e 24h
Síntese com FDMe	R. Parr: 100, 130 e 150	NMP e DMAc	Ti(OBu) ₄ ou Ti(OiPr) ₄	8, 22 e 24h
Síntese no estado sólido	Reator Parr: 100, 130, 180, 240 e 260	NMP e DMAc	TPP ou Ti(OBu) ₄	4 a 115h

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Medidas de TGA foram realizadas no equipamento TA Instrument Q50 sob N₂ com uma taxa de fluxo de 40 mL/min. As amostras (10-15 mg) foram aquecidas até 800 °C a uma taxa de 20 °C/min. Para o estudo dos parâmetros cinéticos de degradação, foram utilizadas rampas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C/min.

4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) no TA Instrument Q20, onde os ciclos de aquecimento e resfriamento foram obtidos a uma taxa de 20 °C/min sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min) e calibrado com o padrão Índio. Os resultados foram coletados no segundo aquecimento. A detecção dos valores de T_g das poliamidas aromáticas foi obtida a partir do aquecimento até 200 °C, para eliminação da história térmica do polímero, posterior resfriamento rápido até temperatura de -80 °C, a fim de promover o congelamento das cadeias do polímero, e por fim o aquecimento até 350 °C para observação da variação da capacidade calorífica a partir do deslocamento da linha de base.

4.4.3 Análise térmica simultânea (SDT)

As poliamidas foram analisadas no SDT Q600-*Simultaneous* da TA Instrument, módulo DSC-TGA, utilizando de 5 a 8 mg de amostra. As poliamidas foram aquecidas até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min).

4.4.4 Análise de Infravermelho (FTIR)

As poliamidas foram caracterizadas usando um espectrômetro FTIR Bruker AlphaE com ATR de cristal de ZnSe (seleneto de zinco). O espectro foi obtido com 4 cm⁻¹ de resolução e 24 scans no modo de absorção entre 4000-600 cm⁻¹. O espectro foi corrigido pelo software OPUS.

4.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova (300 MHz) ou Bruker (400 MHz) a temperatura de 22 °C. Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) foi utilizado como solvente. Os descolamentos químicos são apresentados em ppm e internamente referenciados em relação ao tetrametilsilano (ppm 0 δ), com relação aos picos de solvente residual.

4.4.6 Difração de Raios X (DRX)

As amostras das poliamidas foram analisadas na forma de pó. As medidas de raios-X foram realizadas em radiação de CuK_α com filtro de comprimento de onda de λ = 0,1541 nm utilizando um Difratorômetro Siemens D-500. As condições de análise utilizadas foram: ângulo inicial = 2°, ângulo final = 45°, passo = 0,05° e tempo por passo = 2 s.

4.4.7 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As análises de GPC foram realizadas para determinar M_n, M_w e a polidispersão (M_w/M_n) do polímero sintetizado. O equipamento utilizado foi GPCmax Viscotek modelo VE 2001 acoplado a um com detector triplo (Índice de Refração, Viscosimétrico e por Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 302, solvente orgânico THF, colunas de PS/DVB. A massa utilizada em cada ensaio foi de 20 mg, sendo dissolvida em 4 mL de THF, filtrada e injetada.

4.4.8 Viscosidade intrínseca $[\eta]$

As medidas de viscosidade das poliamidas foram realizadas em ácido sulfúrico 98% com concentrações de 0,0005 a 0,003 g/mL na temperatura de 30°C. O viscosímetro utilizado é o Cannon-Fenske modelo Schott Gerate nº 520 20, adaptado em banho termostático Quimis a $30 \pm 0,1$ °C. Para cada determinação da viscosidade relativa foram utilizadas 3 medidas de viscosidade. As medidas de viscosidade e da massa molar das poliamidas foram realizadas de acordo com os dados e parâmetros retirados da literatura (91).

A viscosidade intrínseca de uma solução polimérica está relacionada com a massa molar viscosimétrica média, através da equação de Mark-Houwink (Equação 1) aplicada a um polímero,

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (1)$$

onde K e α são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura. Os valores de K e α utilizados para calcular a massa molar são referentes à determinação da viscosidade das poliamidas tereftálicas utilizando ácido sulfúrico como solvente, cujos valores são: $K = 1,09 \times 10^{-3}$; $\alpha = 1,25$ (91).

4.4.9 Determinação de grupos terminais amino e carboxílicos por potenciometria

A metodologia utilizada na determinação da concentração dos grupos terminais amino e carboxílicos foi sugerida por Gonella (92). Aproximadamente 0,3 g do polímero foram dissolvidos em 40 mL de DMAc com 1,6 g de LiCl. Para a determinação do grupo amino, a solução do polímero foi titulada com uma solução padrão aquosa de HCl 0,01M. Na determinação dos grupos terminais carboxílicos a solução polimérica foi titulada utilizando solução padrão aquosa de NaOH 0,01M. Ambos foram titulados utilizando um potenciômetro da marca Digimed, modelo DM-22, para controle de pH e um eletrodo combinado de pH com sistema de referência Ag/AgCl, eletrólito de KCl 3M, modelo DME-CV1. A massa molar (M_n) da poliamida foi obtida pelo inverso da média da concentração das moléculas do polímero obtida através da potenciometria.

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\frac{[COOH] + [NH_2]}{2}} \quad (2)$$

onde: [COOH] é a concentração de grupos terminais carboxílicos e [NH₂] é a concentração de grupos terminais amino da poliamida.

4.4.10 Base teórica dos estudos cinéticos

A energia de ativação aparente (E_a) da degradação foi determinada utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO). O FWO é um método isoconversional e é descrito pela Equação (3).

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{g(\alpha(T))R} - 5.330 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

onde $g(\alpha(t))$ é uma função do processo de degradação, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases, A é o fator de pré-exponencial, β é a taxa de aquecimento e T é a temperatura de degradação. De acordo com este método, a taxa da reação é dependente apenas da temperatura. Considerando-se a dependência da temperatura, com o isolamento do $\log \beta$ vs t para diferentes taxas de aquecimento, um comportamento linear pode ser observado e a E_a pode ser obtida pelo coeficiente angular (92,94).

O método de Criado foi aplicado utilizando as Equações (4) e (5) (95-97).

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\frac{E_a}{RT}} P(x) \quad (4)$$

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (5)$$

onde $P(x)$ para $x = E_a/RT$ é uma expressão rotacional obtida a partir das aproximações da integral de Arrhenius (97). A representação das expressões algébricas utilizadas para determinar os mecanismos teóricos pela Equação (5) está ilustrada na Tabela 4 (96).

Tabela 4. Mecanismos de cinética de degradação utilizados para obtenção de curvas termogravimétricas mestre pelo método de Criado (95).

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A ₂ , Nucleação e crescimento (Avrami equação (1))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/2}$
A ₃ , Nucleação e crescimento (Avrami equação (2))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{5/3}$
A ₄ , Nucleação e crescimento (Avrami equação (3))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{7/4}$
R ₁ , Reação controlada na superfície (movimento em uma dimensão)	α	1
R ₂ , Reação controlada na superfície (contração dimensional)	$[1 - \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{3/2}$
R ₃ , Reação controlada na superfície (volume de migração)	$[1 - \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{5/3}$
D ₁ , Difusão unidimensional	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$
D ₂ , Difusão bidimensional (equação de Valensi)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D ₃ , Difusão tridimensional (equação de Jander)	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
D ₄ , Difusão tridimensional (equação de Ginstling-Brounshtein)	$[1 - (2/3)\alpha] - (1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
F ₁ , Nucleação aleatória com um núcleo de partícula individual	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F ₂ , Nucleação aleatória com dois núcleos de partícula individual	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F ₃ , Nucleação aleatória com três núcleos de partícula individual	$1/(1-\alpha)^2$	$(1/2)(1-\alpha)^3$

O método de Criado permite a determinação do mecanismo de reações do estado sólido. A aplicação deste método consiste em sobrepor dados experimentais determinados pela Equação (4), com as curvas teóricas obtidas pelas diferenciais ilustradas na Tabela 4 e as funções integrais usando a Equação (5). A E_a utilizada para determinar $Z(\alpha)$ é expressa na Equação (4), onde os valores foram obtidos pelo método de FWO. A função $P(x)$ foi resolvida por meio da relação descrita por Pérez-Maqueda e Criado (98). O princípio da interpretação dos mecanismos correlaciona-se com a forma característica da degradação do material. Por exemplo, o tipo de mecanismo de D_n indica que a degradação ocorre pela ruptura e o transporte de moléculas para o material proveniente de dentro para fora. Comparativamente, o tipo de mecanismo R_n indica que o processo de degradação não é capaz de acessar a estrutura interna e assim a quebra das moléculas ocorre na superfície, provocando uma contração do volume. Comparando estes dois mecanismos, suas diferenças no acesso a degradação pode ser correlacionada com o grau de empacotamento molecular e as forças entre as ligações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sínteses da poliamida em solução

Para o desenvolvimento deste trabalho, primeiramente foram realizadas algumas sínteses utilizando o ácido tereftálico (TPA) e a *p*-fenilenodiamina (PPD) como monômeros a fim de reproduzir a policondensação convencional de poliamidas aromáticas, como a poli(*p*-fenileno tereftalamida), também conhecida comercialmente na forma de fibra (Kevlar[®]). Os modelos de reação utilizados foram os métodos já discutidos em literatura, como a fosforilação de Yamazaki-Higashi (35,37) e a síntese utilizando cloreto de acila (42). As poliamidas obtidas por esses métodos foram caracterizadas. As propriedades térmicas apresentaram temperatura máxima de degradação bastante elevadas (entre 570 °C e 600 °C), perdas de massa na faixa de 45%, temperatura de transição vítrea de 240 °C e temperaturas de fusão na faixa de 500 °C. Também foram realizadas caracterizações da fibra comercial, a fim de comprovar suas excelentes propriedades térmicas. A partir das análises de TGA e DSC realizadas, verificou-se uma temperatura máxima de degradação de 634 °C com perda de massa de 52%, temperatura de transição vítrea acima de 300 °C (20) e temperatura de fusão na faixa de 575 °C. A partir das análises de viscosidade intrínseca e a determinação da massa molar pela equação de Mark-Houwink (utilizando as constantes K e α), foi determinada a viscosidade da fibra comercial de 750 mL/g e sua massa molar de 45000 g/mol.

As propriedades elevadas das poliamidas sintetizadas com os monômeros TPA e PPD e da fibra comercial estão relacionadas à presença do anel benzênico nos dois monômeros, assim como com a forte interação entre as ligações de hidrogênio e as forças de interação de empilhamento aromático, tendendo a formar estruturas moleculares excepcionalmente rígidas e ordenadas.

Após os testes das sínteses para obtenção de poliamidas tereftálicas, foram estudados diferentes modelos de policondensação para obtenção de poliamidas furânicas, relacionando os principais parâmetros das reações, como o efeito do tempo, da temperatura, da pressão reduzida e da utilização de atmosfera inerte, bem como a determinação da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) de cada poliamida sintetizada. A determinação da viscosidade é um parâmetro muito útil, pois é uma medida do volume hidrodinâmico da macromolécula envolvida por uma camada de solvente (sem influências

de interações intermoleculares) e pode fornecer um indicativo do tamanho das cadeias poliméricas. A viscosidade é a resistência ao escoamento, ou seja, quanto maior for o comprimento da cadeia, melhor resistência esta fornecerá ao escoamento, portanto maior será o valor de viscosidade (99). Este é um fator que está diretamente relacionado com a massa molar das poliamidas aromáticas. A partir destes parâmetros avaliados, também foram realizados levantamentos de algumas dificuldades que estas reações apresentaram durante seu desenvolvimento.

5.1.1 Fosforilação de Yamazaki-Higashi

A fosforilação de Yamazaki-Higashi é um método já descrito na literatura (30-32,35,36), que consiste na ativação de um diácido aromático (a partir de um complexo formado entre o trifenilfosfito e a piridina) e após o ataque nucleofílico da diamina à carbonila do diácido, formando as ligações peptídicas. Como este sistema de reação contém muitos aditivos (agente condensante, agente dessecante, catalisador, solvente) e envolve muitos fatores, é difícil determinar qual deles é mais importante na policondensação. Um estudo da policondensação do FDCA e da PPD foi realizado, onde foram variados alguns parâmetros (Tabela 5), como o tempo de reação, mudança do solvente, variação da quantidade de LiCl, bem como com a adição ou não de CaCl₂.

O método de fosforilação de Yamazaki-Higashi também permitiu o emprego de micro-ondas para realização das sínteses, a fim de verificar a possibilidade de obtenção de poliamidas furânicas em tempo reduzido, mantendo as mesmas propriedades que as poliamidas sintetizadas em reator durante maior tempo. O mecanismo do micro-ondas é baseado na transformação da energia eletromagnética em calor a partir do alinhamento das moléculas com dipolos permanentes ou induzidos por um campo eletromagnético (28-30).

Na policondensação de poliamidas, o solvente polar aprótico é adicionado para solubilizar a parte apolar da cadeia e os sais inorgânicos como o LiCl e o CaCl₂ são usados para interagir com a parte polar, aumentando a solubilidade do polímero na solução (Figura 20).

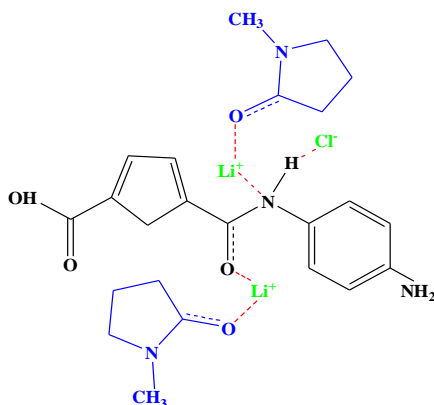


Figura 20. Interação do solvente e dos sais inorgânicos na policondensação de poliamidas.

Nas reações com 8% em massa (3,5 g) de CaCl_2 e 5% em massa (2,0 g) de LiCl em NMP houve a formação do polímero com baixa viscosidade, e conseqüentemente baixa massa molar, onde a reação também não melhorou por meio de aquecimento prolongado (20h). No entanto, com a diminuição para 3% em massa (1,2 g) de LiCl obteve-se um aumento significativo da viscosidade (de 14 para 42 mL/g, nas PAF 4 e PAF 112, respectivamente). Além disso, verificou-se que a mudança de solvente (DMAc e DMF) e a adição de CaCl_2 não afetou a viscosidade das poliamidas PAF 112, PAF 113 e PAF 115.

Tabela 5. Parâmetros de reação pelo método de Fosforilação de Yamazaki-Higashi.

Amostra	Tempo	Solvente	CaCl_2 (g)	LiCl (g)	Temperatura (°C)	$[\eta]$ (mL/g)	M_n^c (g/mol)
PAT 1 ^a	4h	NMP	---	2,0	110	---	---
PAT 3 ^a	8h	NMP	---	2,0	110	---	---
PAT 5 ^a	20h	NMP	---	2,0	110	---	---
PAT 6 ^a	8h	NMP	3,5	2,0	110	14	1900
PAT 9 ^a	20h	NMP	3,5	2,0	110	14	1900
PAF 4	8h	NMP	3,5	2,0	110	14	---
PAF 20	20h	NMP	3,5	2,0	110	14	---
PAF 111	8h	NMP	---	1,2	110	46	---
PAF 112	8h	NMP	3,5	1,2	110	42	---
PAF 113	8h	DMAc	3,5	1,2	110	44	---
PAF 115	8h	DMF	3,5	1,2	110	48	---
PAF 258	8h	NMP	---	1,4	90	---	---
PAF 259	20h	NMP	---	1,4	90	---	---
PAT 7 ^b	(50 + 30)s	NMP	---	0,4	100	3,6	660
PAT 14 ^b	(50 + 20)s	NMP	---	0,8	130	---	---
PAF 11 ^b	(50 + 20)s	NMP	---	0,8	130	3,1	---
PAF 16 ^b	(50 + 20)s	DMAc	---	1,4	130	---	---

^a Sínteses realizadas com ácido tereftálico (TPA) e p-fenilenodiamina (PPD).

^b Sínteses realizadas em micro-ondas.

^c Determinação da M_n a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.

As poliamidas PAT 1, PAT 3 e PAT 5 foram as primeiras poliamidas sintetizadas para este trabalho. Foram feitas reações com 5% em massa (2,0 g) de LiCl em NMP e sem adição de CaCl₂, variando o tempo de reação (4h, 8h e 20h). Na fase inicial deste trabalho não eram feitos ensaios de viscosidade intrínseca. Então, foram realizadas análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) para a determinação das massas moleculares e da polidispersão destas poliamidas sintetizadas (Tabela 6).

Tabela 6. Resultados de Mn, Mw e Mn/Mw das poliamidas sintetizadas.

Amostras	Mn	Mw	Mw/Mn
PAT 1	9800	10300	1,1
PAT 3	10000	10500	1,1
PAT 5	800	800	1,0
PAT 6	17200	17200	1,0
PAT 7	1500	1600	1,1

De acordo com a literatura, Cerino e colaboradores realizaram a síntese da poli(*p*-fenileno tereftalamida) pelo mesmo método reacional obtendo a maior massa molar de 12000 g/mol em temperatura de 145 °C (38). A partir desta comparação, observa-se que este modelo reacional também é satisfatório para obtenção de poliamidas furânicas.

As amostras não solubilizaram totalmente em THF, com exceção da amostra PAT 1. Isto indica que a massa molar das demais amostras devem ser superiores aos valores detectados pelo equipamento, contudo apresentaram excelente polidispersão. Como a técnica de GPC não foi apropriada para determinação da massa molar das amostras, iniciou-se as análises pelo método de determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ (seção 4.4.8).

Observa-se na Tabela 5 que as poliamidas PAT 6 e PAT 9 não apresentaram variação na Mn calculada, mesmo com a mudança no tempo de reação (de 8h para a PAT 6 e 20h para a PAT 9). Isto indica que o aumento do tempo de polimerização não favoreceu o aumento da massa molar do polímero nestas condições reacionais. Este fato também poder ser confirmado pelos valores de viscosidade das poliamidas furânicas PAF 4 (8h de reação) e PAF 20 (20h de reação).

As poliamidas PAF 258 e PAF 259 foram sintetizadas variando alguns parâmetros como a diminuição da temperatura para 90 °C, um pequeno aumento na quantidade de LiCl (1,4 g) e tempo de reação de 8h e 20h, respectivamente. Não foi possível determinar a viscosidade destas amostras porque elas não solubilizaram em H₂SO₄ 98% (solvente

utilizado para determinação da viscosidade). Então, decidiu-se realizar a determinação da concentração dos grupos terminais amino e carboxílicos (seção 4.4.9) para obtenção da massa molar destas poliamidas. Na PAF 258 foi determinada a M_n no valor de 8300 g/mol, indicando uma poliamida furânica com massa molar elevada. Porém, não foi possível determinar a M_n da PAF 259, pois esta poliamida também não solubilizou em DMAc (solvente utilizado na determinação da M_n).

Analisando as viscosidades intrínsecas das poliamidas sintetizadas e comparando com os valores encontrados na literatura, observa-se que Pourjavadi *et al.* (32) apresentaram viscosidades entre 28 e 210 mL/g, que Mohanty e colaboradores (2) obtiveram viscosidades de 52 mL/g e que os próprios Yamazaki e Higashi (36 e 37) obtiveram viscosidades na faixa de 9 a 187 mL/g.

Nas sínteses realizadas em micro-ondas, pode-se notar que as viscosidades das amostras PAT 7 e PAF 11 (3,6 e 3,1 mL/g, respectivamente) são inferiores às poliamidas sintetizadas em reator, confirmando que as reações em micro-ondas não foram completas, indicando ácidos e aminas não reagidos. As poliamidas PAT 14 e PAF 16 foram sintetizadas variando a quantidade de LiCl e o solvente adicionado. Nestas reações não foram determinados os valores de viscosidade nem a concentração dos grupos terminais, porém observou-se que as características se mantiveram semelhantes às poliamidas PAT 7 e PAF 11 ao fim da reação. Em comparação com o estudo das poliamidas sintetizadas em MO, observa-se que os valores de viscosidade determinados são inferiores. Park e colaboradores (31) obtiveram viscosidade de 86 mL/g e Mallakpour e Rafiee (33) na faixa de 52 a 71 mL/g.

A reação em micro-ondas é um processo válido quanto à redução de tempo e à taxa de aquecimento, porém ainda é preciso ser aprimorada, uma vez que não há agitação durante a reação, impedindo a homogeneização da solução e não garantindo a completa reação de todos os reagentes para formação da poliamida.

A partir destes resultados, verificou-se que as desvantagens deste tipo de policondensação são as baixas concentrações de monômero devido às sub-reações entre o fenol formado e o intermediário ativo piridínio e pelo fato das diaminas usadas serem nucleofílicas, podendo substituir (em parte) a piridina na formação de um intermediário análogo, perturbando assim o equilíbrio estequiométrico entre os monômeros, evitando o aumento da viscosidade do polímero.

Verificou-se a partir do método de fosforilação de Yamazaki-Higashi que para as poliamidas furânicas as reações não apresentaram excelentes resultados de viscosidade,

mas serviram de base para ajustar os parâmetros reacionais das outras reações estudadas. De acordo com a literatura, este sistema reacional é mais favorável para algumas poliamidas aromáticas do que para outras, dependendo das condições reacionais (36).

5.1.2 Líquidos Iônicos

A policondensação direta de um ácido dicarboxílico e uma diamina é um dos métodos mais conhecidos para a síntese de poliamidas e poliamida-imida. A substituição do solvente polar aprótico e da piridina do meio reacional por um LI apresentam bons resultados na obtenção de poliamidas (49). Para este estudo, dois contra-íons diferentes, tais como BF_4^- e Cl^- , foram escolhidos. Após a realização destas sínteses, observou-se que o LI no meio reacional funciona tanto como um solvente, quanto como um catalisador em conjunto com TPP, formando um complexo para ativação do diácido. A possibilidade de recuperação e reutilização de um sistema LI/catalisador e a capacidade para dissolver os monômeros, são algumas das vantagens da utilização de LIs nas reações de policondensação (49).

Foram realizadas sínteses da poliamida tereftálica e furânica usando líquidos iônicos [BMIm]Cl (cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio) e [BMIm]BF₄ (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio) (Figura 21), a fim de substituir a utilização de solvente, o agente dessecante (CaCl_2) e a piridina. Também foram realizados ensaios em micro-ondas com as mesmas variações, visando à efetividade da reação e a diminuição do tempo de reação. Os parâmetros a serem avaliados são o tempo de reação, a temperatura, a composição do LI e a quantidade relativa de trifenilfosfito.



Figura 21. Cloreto de butil-metil imidazólio ([BMIm]Cl) e tetrafluoroborato de butil-metil imidazólio ([BMIm]BF₄).

A Tabela 7 mostra os dados das reações, as quantidades dos reagentes que foram adicionados para a realização das sínteses e o percentual de conversão em poliamidas. As quantidades utilizadas de cada reagente segue uma proporção molar em todas as sínteses.

Todos estes parâmetros têm um efeito crítico sobre o crescimento da cadeia polimérica, mas a influência mais forte foi observada na temperatura e no tempo de reação. De acordo com Abdolmaleki (52), todos estes parâmetros tem um efeito crítico sobre o crescimento da cadeia polimérica, mas a influência mais forte é observada na temperatura de reação. Ele verificou que em temperaturas inferiores a 80 °C a viscosidade ainda é muito baixa (0,22 a 0,70 dL/g), devido à permanência da água no sistema e por sua vez à baixa condensação da cadeia. Em temperaturas de 100 a 120 °C as viscosidades apresentaram valores maiores (0,66 a 0,94 dL/g), mas acima de 130 °C verifica-se um decréscimo na viscosidade (0,21 a 0,47 dL/g), devido a uma possível degradação dos reagentes e monômeros.

Tabela 7. Parâmetros de reação das sínteses utilizando líquidos iônicos.

Amostra	Tempo	LI (mmol)	TPP (mmol)	Temperatura (°C)	[η] (mL/g)	Mn ^c (g/mol)	Reator
PAF 12 ^b	(50 + 20)s	[BMIm]Cl 7,5 mmol	9 mmol	135	---	---	MO
PAT 8 ^{a,b}	(50 + 20)s	[BMIm]Cl 7,5 mmol	9 mmol	160	---	---	MO
PAT 10 ^a	8h	[BMIm]Cl 51 mmol	44 mmol	110	98,7	9200	Vidro
PAF 13	1h	[BMIm]Cl 51 mmol	44 mmol	110	---	---	Vidro
PAF 22	20h	[BMIm]Cl 46 mmol	44 mmol	110	8,1	---	Vidro
PAF 17 ^b	(35 + 35)s	[BMIm]BF ₄ 0,7 mmol	18 mmol	135	6,1	---	MO
PAF 21	20h	[BMIm]BF ₄ 15 mmol	18 mmol	110	13,5	---	Vidro

^a Sínteses realizadas com ácido tereftálico (TPA) e p-fenilenodiamina (PPD).

^b Sínteses realizadas em micro-ondas.

^c Determinação da Mn a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.

Na temperatura de 110 °C (PAT 10, PAF 13, PAF 21 e PAF 22) observam-se valores de viscosidade maiores, mas acima de 130 °C verifica-se um decréscimo na viscosidade das poliamidas PAF 12, PAT 8 e PAF 17, podendo ser devido a uma possível degradação dos reagentes e monômeros, ou pelo fato da reação em temperatura maior ter sido realizada em micro-ondas, não garantindo a completa reação para formação da poliamida.

Com a variação no tempo de reação, verificou-se que a reação de 8h com [BMIm]Cl (PAT 10) apresentou viscosidade elevada (98,7 mL/g) em comparação às

demais sínteses. Isto pode ser devido à reação ter sido realizada com TPA e PPD (favorecendo o empacotamento das cadeias pela presença dos anéis aromáticos nos dois monômeros) ou pelo fato das sínteses realizadas em 20h (PAF 21 e PAF 22) terem maior número de moléculas de água formadas durante a reação, causando a quebra das ligações pela hidrólise, e conseqüentemente diminuição da viscosidade.

Outro fato importante a ser relatado é que a PAF 13 deveria ter sido sintetizada durante 8h (em comparação à PAT 10), mas após 1h de reação a mistura reacional ficou tão viscosa (gelificou), impedindo a agitação, que a reação teve que ser cessada. Por este motivo, a reação não pôde ser precipitada em etanol. Também não foi possível a realização do ensaio de viscosidade intrínseca, pois a amostra não solubilizou em ácido sulfúrico. Isto pode ser um indicativo de que a viscosidade desta poliamida é elevada.

Estes fatos indicam que a utilização de líquidos iônicos no processo de policondensação é possível. Porém, observa-se que a partir dos valores adicionados, há a necessidade da adição de uma grande quantidade de LI para proporcionar melhor solubilidade aos reagentes e para que ocorra a formação de poliamidas com maior tamanho de cadeia, como a PAT 10.

Como os valores das viscosidades não aumentaram significativamente com a mudança nos parâmetros de reação, a síntese da poliamida será feita através da formação do sal com a remoção de água em um sistema de vácuo e atmosfera inerte. Outra possibilidade seria adição do agente condensante (TPP/Py ou TPP/LI) neste mesmo sistema após a formação do sal.

5.1.3 Sínteses da poliamida a partir da formação do sal

A fim de aumentar a massa molar das poliamidas, os sais de poliamida foram preparados de antemão, de modo a obter a taxa de reação exatamente igual com relação ao diácido e à diamina. Foram realizadas diversas sínteses a partir da formação do sal, variando alguns parâmetros como o tempo e a temperatura de reação, bem como a adição de LIs utilizados como solventes das reações e o sistema vácuo/atmosfera inerte para promover a remoção das moléculas de água formadas, buscando um aumento na viscosidade das poliamidas (99).

A formação do sal (Figura 22) foi realizada durante 2h sob aquecimento e agitação. Nas primeiras duas horas de reação misturou-se o diácido furânico (FDCA) e a diamina (PPD) com a adição de NMP (solvente) a fim de formar o sal em solução.

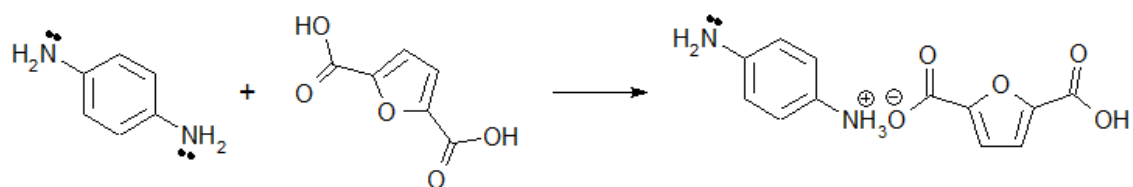


Figura 22. Formação do sal da poliamida furânica.

A policondensação das poliamidas foi realizada a partir da formação do sal, da adição do LI em substituição ao agente dessecante e ao solvente polar aprótico, e do agente condensante (TPP), reduzindo a utilização dos demais reagentes e solventes. A Tabela 8 mostra os dados de tempo e temperatura, as características das reações e as quantidades de reagentes adicionadas.

A partir dos dados da Tabela 8, nas sínteses utilizando líquido iônico, verificou-se que a reação de 20h (PAF 23) apresentou viscosidade superior às reações de 8 e 4h. Isto ocorreu devido à utilização do sistema vácuo/atmosfera inerte, pois facilitou a retirada das moléculas de água formada pelo processo de condensação.

Tabela 8. Parâmetros de reação para realização das sínteses a partir da formação do sal.

Amostra	Tempo	Solvente	TPP	Atm/vácuo	Temperatura (°C)	[η] (mL/g)	Mn ^a (g/mol)
PAF 23	20h	[BMIm]BF ₄ (40 mmol)	44 mmol	1h/19h	130	26,7	---
PAF 24	8h	[BMIm]BF ₄ (40 mmol)	44 mmol	1h/7h	110	11,6	---
PAF 25	8h	[BMIm]BF ₄ (40 mmol)	44 mmol	1h/7h	160	3,6	---
PAF 26	8h	[BMIm]Cl (40 mmol)	44 mmol	1h/7h	130	14,2	---
PAF 27	4h	[BMIm]Cl (40 mmol)	44 mmol	1h/3h	130	3,8	---
PAF 28	6h	---	---	---	200	---	---
PAT 29	32h	---	---	29h vácuo	120	14,8	2000
PAT 30	26h	---	---	23h vácuo	120	12,1	1700

^a Determinação da Mn a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.

Na PAF 23, o tempo de aplicação da pressão reduzida foi de 19h, superior às demais reações, promovendo o aumento das cadeias poliméricas. Também se observou que em temperaturas de 110 a 130 °C as viscosidades apresentaram valores superiores, mas

acima de 130 °C ocorreu um decréscimo na viscosidade, devido à possível degradação de reagentes e/ou monômeros. Este fator é comprovado pela menor viscosidade da PAF 25.

As reações sem adição de LI foram realizadas em maior tempo, a fim de promover a formação da poliamida a partir da formação do sal, mas sem adição de solvente (policondensação no estado sólido). A formação do sal das poliamidas PAF 28, PAT 29 e PAT 30 foram realizadas em etanol, água e THF, respectivamente.

A PAF 28 foi sintetizada em menor tempo (6h), porém com a temperatura elevada (200 °C). Como esta poliamida não solubilizou em H₂SO₄ 98%, não foi possível a determinação da viscosidade intrínseca. Já as poliamidas PAT 29 e PAT 30 foram sintetizadas na temperatura de 120 °C e por tempo prolongado de 26h e 32h, respectivamente. Neste caso não foi verificada variação significativa nos valores de viscosidade e massa molar com relação às demais sínteses realizadas pelo mesmo método.

Comparando as reações com adição de LI ou sem a presença do mesmo, observa-se que os valores das viscosidades não sofreram mudanças, porém pode-se verificar que a adição do LI após a formação do sal favoreceu a solubilidade dos reagentes, permitindo melhor formação das poliamidas.

Durante a realização das sínteses, verificou-se a importância dos parâmetros reacionais nas propriedades das poliamidas, como a pressão reduzida, a atmosfera inerte, a temperatura e o tempo de reação. A aplicação de pressão reduzida durante o processo de policondensação de poliamidas é muito importante, porque com a retirada de moléculas de água do meio reacional irá ocorrer mais rapidamente a formação das ligações peptídicas (deslocamento da reação para a formação do produto). Além disso, após tempo prolongado de reação a cadeia da poliamida já estará formada, dificultando a retirada das moléculas de água para o aumento da cadeia polimérica. Porém, a utilização da pressão reduzida deve ser controlada, pois se aplicada de maneira muito intensa, pode ocorrer o arraste dos reagentes para fora da reação. Então, após diversos testes, verificou-se que a melhor maneira de aplicar a pressão reduzida é aumentar o vácuo no decorrer da reação, iniciando a uma pressão de -7 bar, chegando até -14 bar ao término da reação.

A utilização da atmosfera inerte é mais importante no início das reações, pois no momento em que as cadeias estão começando a se formar, a sensibilidade à hidrólise é muito maior devido à presença de umidade no meio reacional. Além disso, a atmosfera inerte também evita a oxidação dos monômeros pela presença do oxigênio atmosférico. Verificou-se também que quando a reação não está sob pressão reduzida deve estar sob

atmosfera inerte, pois evita a entrada de umidade do ambiente no processo reacional, diminuindo a possibilidade de hidrólise do polímero.

A partir destes resultados, também se observou que os percentuais de conversão ficaram na faixa de 20 a 70%, comprovando que este modelo de policondensação não atingiu valores elevados de massa molar. Como os valores das viscosidades não aumentaram com a mudança nos parâmetros das sínteses a partir da formação do sal, assim como não foi possível a recuperação e a reutilização dos líquidos iônicos após policondensação, buscaram-se alternativas a partir da síntese da diamina com o cloreto do ácido tereftálico ou do ácido furânico, a fim de obter poliamidas com maior viscosidade e maior grau de conversão.

5.1.4 Reações utilizando cloreto de ácido

5.1.4.1 Policondensação *In situ*

A obtenção de poliamidas a partir da formação do cloreto de ácido ocorrido durante o processo reacional é também denominado policondensação *in situ*. Inicialmente foram realizadas sínteses com o TPA e a PPD a fim de comprovar a eficiência deste método descrito na literatura (18). Esta reação é realizada a partir da formação do ácido tereftálico (TPA) em cloreto de tereftaloíla juntamente com a reação de formação da poliamida, em vez de utilizar o cloreto de tereftaloíla comercial.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros de reação da policondensação *in situ*. Pode-se observar que foram variados alguns parâmetros como: adição de piridina (como agente de neutralização) no lugar do hidróxido de cálcio, variação da quantidade de reagentes adicionados e variação da temperatura e do tempo de polimerização.

Tabela 9. Parâmetros de reação da policondensação *in situ*.

Amostra	Tempo	Atm/vácuo	Ca(OH) ₂ (mmol)	Piridina (mmol)	SOCl ₂ (mL)	NMP (mL)	[η] (mL/g)	Mn ^a (g/mol)
PAT 37	4h	2h atm	10	---	6	20	19,8	2600
PAT 38	4h	2h atm	20	---	6	20	40,1	4500
PAT 39	4h	2h atm	27	---	4	60	43	4700
PAT 40	4h	2h atm	40	---	10	30	30,7	3600
PAT 41	4h	2h atm	---	25	10	30	38,9	4400
PAT 42	6h	4h atm	100	---	8	100	25,6	3100
PAT 43	6h	4h atm	---	124	8	100	36	4100
PAT 44	6h	2h atm	100	---	8	100	21,3	2700
PAT 51	8h	6h atm	50	---	8	60	24,8	3100
PAT 52	8h	6h atm	50	---	10	40	25,8	3200
PAT 54	8h	6h atm	50	---	3	40	35,3	4100
PAT 61	8h	8h atm	40	---	6	30	26,9	3300
PAT 56	24h	20h atm	40	---	4	40	33,6	3900
PAT 57	20h	20h atm	40	---	3	40	28,3	3400
PAT 63	24h	24h atm	---	---	3	40	19,7	2500

^a Determinação da Mn a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPCL e PPD.

Nas reações de 4h (PAT 37 a PAT 40) observou-se que a adição de Ca(OH)₂ em quantidade de 10 a 40 mmol contribuiu para a neutralização do HCl formado durante a reação, permitindo o aumento da cadeia polimérica (valores de viscosidade e massa molar mais elevados), bem como um percentual de conversão elevado. O mesmo pode ser observado na PAT 41 com adição de 25 mmol de Py. Porém, também foi possível observar que as sínteses em que foi adicionado o Ca(OH)₂ em excesso (acima de 50 mmol), apresentaram menores valores de viscosidade. Esta forma de neutralização do HCl, ou a adição do hidróxido de cálcio em excesso, pode estar afetando o crescimento da cadeia polimérica, porque neste caso verifica-se que a neutralização do HCl com o Ca(OH)₂ libera água como produto, e numa síntese à temperatura de reação de 60 °C, a água fica retida no meio reacional. Logo, a água retida desloca o equilíbrio da reação de volta para formação dos monômeros ou para formação de cadeias mais curtas, ocorrendo a depolimerização da poliamida.

Comparando as reações realizadas em 6h (PAT 42, PAT 43 e PAT 44) observa-se aumento da viscosidade na síntese neutralizada com piridina em função do aumento na basicidade do meio reacional, servindo para promover a ativação do cloreto de acila. A adição da piridina para neutralização do subproduto formado colabora para o aumento da viscosidade porque neste caso não ocorre formação de água como produto da

neutralização. Além disso, a aplicação de atmosfera inerte por tempo prolongado promove maior estabilidade durante a reação.

Em 8h de reação e adicionando a quantidade suficiente de SOCl_2 (3 mL – 24 mmol) para formação da poliamida (PAT 54), comprova-se que a massa molar determinada é maior em comparação às poliamidas sintetizadas com excesso de SOCl_2 (PAT 51 e PAT 52). Nas poliamidas PAT 56, PAT 57 e PAT 63, a reação também não favoreceu o aumento da Mn por meio de aquecimento prolongado (20h e 24h).

De acordo com os estudos de Hong e colaboradores (18,41), as poliamidas sintetizadas *in situ* (novo processo de produção de poliamidas relatado por eles) apresentaram viscosidades na faixa de 22 a 72 mL/g, indicando que este método utilizado está de acordo com o esperado, pois foram obtidas viscosidades na mesma faixa de valor.

Neste modelo de reação de policondensação *in situ* foram realizadas sínteses utilizando somente os monômeros para obtenção da PPPT (utilizando cloreto de tereftaloíla e *p*-fenilenodiamina), pois foram verificadas dificuldades na obtenção do cloreto de furoíla, bem como na formação de poliamidas furânicas. Por este motivo foram realizadas sínteses utilizando o método que primeiramente prepara o cloreto de acila e após promove a policondensação de poliamidas.

5.1.4.2 Síntese das poliamidas a partir do cloreto de acila

Nas reações a partir da utilização do cloreto de acila, o intermediário muito utilizado na síntese de poliamidas são os cloretos de ácido aromático (como o cloreto de tereftaloíla ou cloreto de isoftaloíla), onde as reações são realizadas a baixas temperaturas, quando comparado com outros métodos de policondensação. Neste método, as sínteses para obtenção da poliamida furânica foram efetuadas de acordo com o descrito na literatura (42), utilizando o cloreto de furoíla (FDCI) e a PPD como monômeros juntamente com a adição de solvente polar aprótico. Neste tipo de reação não é adicionado catalisador nem agente condensante porque o monômero ácido já é suficientemente reativo.

A partir dessa reação, para buscar o aumento da viscosidade, foram variados alguns parâmetros apresentados na Tabela 10, como: variação da temperatura, mudança no tempo de reação da polimerização, utilização de atmosfera inerte e/ou pressão reduzida, variação do solvente e a utilização de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

De acordo com os dados da Tabela 10, percebe-se que a mudança de solvente (do solvente NMP para os solventes DMF e DMAc) nas poliamidas PAF 108, PAF 114, PAF

132 e PAF 168 não foi representativa de acordo com os resultados de viscosidade, indicando que este sistema reacional não sofre muita influência com a variação da polaridade dos solventes. Nestas reações também se observa que a utilização do Ca(OH)_2 como agente de neutralização não contribuiu significativamente para o aumento da viscosidade das poliamidas, pois as amostras com maior valor de viscosidade foram sintetizadas sem a adição deste. Este fato pode ser atribuído ao processo de neutralização que libera água como produto, facilitando o processo de depolimerização das poliamidas.

Tabela 10. Parâmetros de reação a partir dos cloretos de acila.

Amostra	Tempo	Solvente	Atm/vácuo	Temperatura (°C)	Ca(OH)_2 (mmol)	$[\eta]$ (mL/g)	Mn^b (g/mol)
PAT 64 ^a	24h	NMP	24h atm	T. amb.	---	16	2200
PAT 48 ^a	6h	NMP	6h atm	60	100	29	3500
PAT 53 ^a	8h	NMP	8h atm	60	50	39	4400
PAT 58 ^a	20h	NMP	2h atm	60	40	29	3400
PAT 74 ^a	8h	NMP	8h atm	60	40	47	5100
PAT 76 ^a	24h	NMP	24h atm	60	---	52	5500
PAF 47	4h	NMP	4h atm	60	30	40	---
PAF 80	24h	NMP	24h atm	60	40	49	---
PAF 81	8h	NMP	8h atm	60	40	29	---
PAF 108	8h	DMF	7h atm	130	---	63	---
PAF 114	8h	DMAc	---	130	---	53	---
PAF 128	4h	NMP	4h atm	130	---	127	---
PAF 132	4h	DMAc	4h atm	130	---	64	---
PAF 156	8h	NMP	1h/7h	130	---	31	---
PAF 168	8h	DMAc	1h/7h	130	---	65	---

^a Sínteses utilizando cloreto de tereftaloíla e p-fenilenodiamina.

^b Determinação da Mn a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPCl e PPD.

O tempo de reação é um parâmetro muito importante, pois se verificou que as reações de 4 horas (PAF 128 e PAF 132) apresentaram os melhores resultados de viscosidade. Isto deve ocorrer porque o cloreto de furoíla é muito reativo, não necessitando de tempos prolongados de reação. Devido à alta reatividade do monômero, as reações acima de 6h apresentaram viscosidades inferiores, provocando a hidrólise do monômero ou algumas reações laterais, como a protonação do grupo amina, formando poliamidas de baixa massa molar.

Outro parâmetro também importante é a variação na temperatura de reação. Com o aumento da temperatura, a reação é ativada mais rapidamente, tendendo ao aumento dos valores de viscosidade. Isto pode ser comprovado pela poliamida PAT 64 que foi

sintetizada em temperatura ambiente e apresenta o menor valor de viscosidade para este sistema de reação. Também se observa que na poliamida PAF 128 a temperatura foi aumentada para 130 °C de forma a eliminar o ácido clorídrico formado durante a reação. A eficiência da reação está refletida na viscosidade desta amostra (PAF 128), pois em 130 °C a eliminação do subproduto pelo fluxo de atmosfera inerte foi mais eficiente que nas reações à 60 °C e com adição do agente de neutralização. Por este motivo observa-se que em sínteses realizadas em temperaturas elevadas não há a necessidade da utilização do agente de neutralização. Nas sínteses utilizando o Ca(OH)_2 também observa-se um decréscimo nos valores de viscosidade em função da formação de H_2O a partir do processo de neutralização com o HCl formado.

De maneira geral, a partir destes resultados, pode-se verificar que a utilização de cloretos de acila na policondensação de poliamidas se mostrou mais razoável e mais adequada, visto que os valores de viscosidade apresentaram uma melhora em relação aos outros métodos já discutidos (seções 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3). Porém, os valores das viscosidades, e conseqüentemente da massa molar dessas poliamidas, não aumentaram como o esperado para obtenção de uma poliamida com elevada massa molar, verificando-se a necessidade de variar mais alguns parâmetros de síntese, como a aplicação de pressão reduzida, a utilização de catalisador e a variação na técnica de reação.

Os resultados das sínteses utilizando o cloreto de furoíla apresentaram variações mais significativas nos valores de viscosidade. Os baixos valores de viscosidade são indicativos da hidrólise do monômero FDCl ou do polímero formado, ocorrendo a quebra das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, diminuindo a massa molar da poliamida. Além disso, no processo de policondensação, os cloretos de ácido tem uma série de limitações relacionadas com sua rápida hidrólise, criando dificuldades na síntese e principalmente no armazenamento destes monômeros.

5.1.5 Sínteses utilizando TPP como agente condensante

Outros métodos de condensação são também conhecidos, onde obtém-se poliamidas aromáticas pela reação de ácidos dicarboxílicos aromáticos e diaminas aromáticas na presença de fosfitos aromáticos (Figura 23), como por exemplo, o trifenilfosfite. Neste método, o fosfite deve ser utilizado numa quantidade equimolar ao do grupo amina (100). A utilização somente do trifenilfosfite na policondensação das poliamidas furânicas é um novo método de reação que está sendo proposto neste trabalho,

visando a obtenção de poliamidas com elevada massa molar utilizando um agente condensante.

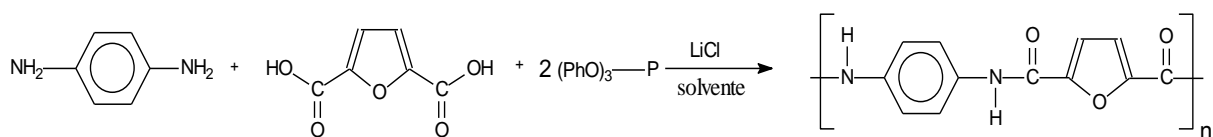


Figura 23. Síntese de poliamidas utilizando trifenilfosfito (TPP).

A partir destas reações, foram variados alguns parâmetros a fim de verificar as melhores condições de síntese (Tabela 11), como a variação do tempo e da temperatura, mudança do solvente e variação no tempo de aplicação da pressão reduzida e atmosfera inerte.

Comparando as reações, verificou-se que em 8h de reação já se obtém poliamidas com elevada viscosidade, indicando um aumento significativo da massa molar do polímero. Com o aumento da temperatura e a utilização de um reator fechado com controle de temperatura e pressão digital (reator Parr), observou-se que as propriedades viscosimétricas se mantiveram elevadas (e com valores muito próximos), com exceção das reações com 24h de duração (PAF 100, PAF 103, PAF 183, PAF 189 e PAF 199), onde se percebe que a utilização de pressão reduzida por tempo muito prolongado pode promover mais dificuldades na formação de cadeias poliméricas maiores. Nas reações feitas em reator de vidro verifica-se uma variação mais pronunciada nos valores de viscosidade. Estes resultados podem estar relacionados ao melhor controle de temperatura e pressão que o reator Parr proporciona.

Durante a realização destas sínteses, também foram testados outros solventes polares apróticos. A mudança de solvente nas reações utilizando TPP (dos solventes NMP e DMF para DMAc) ocorreu devido à maior solubilidade e polaridade, que pode ser dada pela constante dielétrica do solvente DMAc de 38,85 em relação ao NMP e ao DMF que é de 32,55 e 35,7, respectivamente, facilitando a solvatação do sistema, aumentando a reatividade da reação e promovendo maior mobilidade das cadeias (101, 102). A escolha do solvente é muito importante, porque a maior solubilidade do polímero durante a reação favorece a policondensação.

Foram realizadas algumas sínteses sem a adição de LiCl (PAF 172, PAF 174 e PAF 199) para avaliar a interação deste sal na solubilidade destas reações, mas não foi observada mudança significativa nos valores de viscosidade em comparação às poliamidas

sintetizadas com os mesmos parâmetros, mas com adição de LiCl, como por exemplo as poliamidas PAF 173 e PAF 189, porém as poliamidas PAF 166 e PAF 177 apresentam viscosidades superiores, indicando que a adição de LiCl pode melhorar a solubilidade das reações.

Tabela 11. Parâmetros de reação pelo método de policondensação utilizando TPP.

Amostra	Tempo	Solvente	Atm/vácuo	LiCl (g)	Temperatura (°C)	[η] (mL/g)	Reator
PAF 97	8h	NMP	7h vácuo	1,2	130	77	Vidro
PAF 98	8h	DMAc	7h vácuo	1,2	130	74	Vidro
PAF 99	8h	DMF	7h vácuo	1,2	130	72	Vidro
PAF 166	8h	DMAc	1h/7h	1,2	130	148	Vidro
PAF 167	8h	DMAc	1h/7h	1,2	130	65	Vidro TPP/2
PAF 172	8h	DMAc	1h/7h	---	130	83	Vidro
PAF 173	8h	DMAc	2h/6h	1,2	130	82	Vidro
PAF 174	8h	DMAc	2h/6h	---	130	145	Vidro
PAF 177	8h	DMAc	1h/7h	1,2	130	179	Parr
PAF 121	8h	DMAc	2h/6h	1,2	150	142	Parr
PAF 127	8h	DMAc	1h/7h	1,2	150	94	Parr
PAF 129	8h	NMP	1h/7h	1,2	150	147	Parr
PAF 154	8h	DMF	1h/7h	1,2	150	146	Parr
PAF 188	8h	DMAc	2h/6h	1,2	100	10	Parr
PAF 100	24h	DMAc	23h vácuo	1,2	150	73	Parr
PAF 103	24h	DMF	23h vácuo	1,2	150	43	Parr
PAF 140	25h	DMAc	1h/24h	1,2	150	110	Parr
PAF 183	24h	DMAc	2h/22h	1,2	150	26	Parr
PAF 189	24h	DMAc	16h vácuo	1,2	100	28	Parr
PAF 199	24h	DMAc	16h vácuo	---	100	21	Parr

Também foi sintetizada uma poliamida (PAF 167) adicionando 50% da quantidade total de TPP (22 mmols), a fim de verificar se essa quantidade é suficiente para reagir com a *p*-fenilenodiamina (PPD). A partir desta reação verificou-se que a diminuição da quantidade de agente condensante na reação não foi eficiente, pois a amina aromática é bifuncional, necessitando de mais TPP para promover a reação de policondensação. Portanto, esta reação teste comprova que a quantidade de TPP deve ser equimolar ao grupo amina, conforme descrito em literatura (100).

Avaliando a relação do tempo de aplicação de pressão reduzida e atmosfera inerte, pode-se observar que as reações que foram submetidas à pressão reduzida por 7 horas tiveram valores de viscosidade mais elevados, em geral. Então, deslocando a reação para a formação da poliamida, obtêm-se massas moleculares maiores.

Outro parâmetro muito importante é a variação da temperatura de reação. As reações foram mais efetivas nas temperaturas de 130 e 150 °C (nas poliamidas PAF 121, PAF 174 e PAF 177, por exemplo), pois apresentaram maiores valores de viscosidade do que nas reações a 100 °C (PAF 188, PAF 189 e PAF 199). Estes resultados podem ser devido à dificuldade para retirada das moléculas de água em temperaturas mais baixas, pois estas estão situadas entre as cadeias formadas, dificultando o processo de policondensação e aumento da cadeia.

Em comparação com os métodos anteriores, nos modelos de reação utilizando somente TPP como agente condensante a ocorrência de reações laterais é menor, pois não ocorre a formação dos subprodutos a partir do intermediário ativo pela presença da piridina. Os resultados são comprovados a partir das propriedades térmicas, apresentando maior estabilidade térmica e maior percentual de perda de massa na faixa de degradação referente às poliamidas, bem como um pequeno aumento na T_g de algumas poliamidas furânicas (item 5.3.5). As viscosidades destas poliamidas também apresentaram melhora nos valores quando comparadas com os parâmetros de reação já experimentados até este ponto, indicando um aumento no tamanho da cadeia e conseqüentemente uma poliamida com maior massa molar.

5.1.6 Sínteses utilizando os catalisadores $Ti(OBu)_4$ e $Ti(OiPr)_4$

A policondensação de poliamidas utilizando catalisadores de titânio está sendo proposta, uma vez que estes catalisadores são muito eficientes na policondensação de poliésteres (53), devido ao aumento da atividade catalítica, à melhor coloração e, principalmente, à redução na quantidade de catalisador necessária durante a polimerização, em comparação aos outros catalisadores mais convencionais utilizados nos sistemas de policondensação (56).

A variação do catalisador de titânio utilizado nas sínteses das poliamidas destaca-se pela possibilidade dos substituintes mais volumosos, na base de Lewis, proporcionar sistemas catalíticos adequados para a produção de polímeros de alta massa molar. A partir destas possibilidades, utilizaram-se os catalisadores titanato de tetrabutila ($Ti(OBu)_4$) e titanato de tetraisopropila ($Ti(OiPr)_4$) que são mostrados na Figura 24.

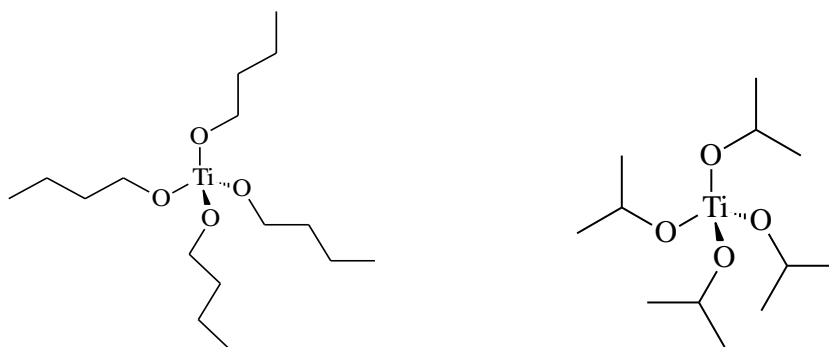


Figura 24. Catalisadores titanato de tetrabutila ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) e titanato de tetraisopropila ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$).

Outro fator importante, é que o catalisador a base de titânio interage fortemente com o anel furânico formando um complexo que facilita a reação com a diamina, obtendo-se a poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida). De acordo com Moreau *et al.* (10), os alcóxidos de titânio interagem fortemente com o anel furânico formando um complexo que pode ser observado na Figura 25.

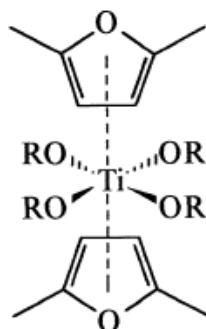


Figura 25. Complexo formado pela forte interação do alcóxido de titânio com o anel furânico (10).

As sínteses das poliamidas a partir da catálise ácida foram realizadas variando alguns parâmetros como o catalisador utilizado, o tempo de reação, a temperatura e o solvente adicionado de acordo com a Tabela 12. Estas reações também foram realizadas em reator de vidro e reator fechado (reator Parr), a fim de verificar a necessidade da realização de reações mais controladas.

A partir destas reações pode-se observar que a mudança do solvente polar apótico NMP para o solvente DMAc contribuiu para o aumento da viscosidade, pois o solvente DMAc facilita a solvatação do sistema, aumentando a reatividade da reação e promovendo

maior mobilidade das cadeias poliméricas formadas. O mesmo não pode ser observado com a mudança para o solvente DMF, pois não contribuiu para melhoria no valor de viscosidade nem para o aumento da solvatação. Este comparativo pode ser comprovado observando-se os valores de viscosidade das poliamidas PAF 101, PAF 102 e PAF 104 sintetizadas com DMAc, DMF e NMP, respectivamente.

Tabela 12. Parâmetros de reação pelo método de policondensação via catálise ácida.

Amostra	Tempo	Solv.	Cat.	Atm/vac	LiCl (g)	Temp. (°C)	[η] (mL/g)	Mn ^c (g/mol)	Reator
PAT 70	8h	NMP	Ti(OBu) ₄	8h atm	1,2	130	66	6700	Vidro
PAT 71	8h	NMP	Ti(OBu) ₄	1h/7h	1,2	190	82	8000	Parr
PAT 73	8h	NMP	Ti(OBu) ₄	1h/7h	1,2	150	120	10700	Parr
PAT 78	24h	NMP	Ti(OBu) ₄	1h/23h	1,2	150	39	4400	Parr
PAT 95 ^a	24h	NMP	Ti(OBu) ₄	23h vac	1,2	130	47	5700	Vidro
PAF 72	8h	NMP	Ti(OBu) ₄	1h/7h	1,2	190	73	---	Parr
PAF 88 ^a	8h	NMP	Ti(OBu) ₄	1h/7h	1,2	130	45	---	Vidro
PAF 89 ^b	8h	NMP	Ti(OBu) ₄	1h/7h	1,2	130	44	---	Vidro
PAF 82	24h	NMP	Ti(OBu) ₄	1h/23h	1,2	150	39	---	Parr
PAF 169	8h	DMAc	Ti(OBu) ₄	1h/7h	1,2	130	84	---	Vidro
PAF 170	8h	DMAc	Ti(OBu) ₄	1h/7h	---	130	85	---	Vidro
PAF 171	8h	DMAc	Ti(OBu) ₄	2h/6h	1,2	130	80	---	Vidro
PAF 176	8h	DMAc	Ti(OBu) ₄	2h/6h	---	130	155	---	Vidro
PAF 178	8h	DMAc	Ti(OBu) ₄	1h/7h	1,2	130	138	---	Parr
PAF 93 ^a	24h	NMP	Ti(OiPr) ₄	23h vac	1,2	150	46	---	Parr
PAF 104 ^a	8h	NMP	Ti(OiPr) ₄	7h vac	1,2	130	45	---	Vidro
PAF 131 ^a	8h	NMP	Ti(OiPr) ₄	1h/7h	1,2	150	57	---	Parr
PAF 101 ^a	8h	DMAc	Ti(OiPr) ₄	7h vac	1,2	130	82	---	Vidro
PAF 125 ^a	8h	DMAc	Ti(OiPr) ₄	1h/7h	1,2	150	57	---	Parr
PAF 102 ^a	8h	DMF	Ti(OiPr) ₄	7h vac	1,2	130	52	---	Vidro

^a Quantidade de Ti(OBu)₄ ou Ti(OiPr)₄ adicionado na reação: 410 μ L (3 x 137 μ L).

^b Quantidade de Ti(OBu)₄ adicionado na reação: 685 μ L (5 x 137 μ L).

^c Determinação da Mn a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.

O tempo de reação e a aplicação de atmosfera inerte e pressão reduzida são parâmetros que já foram verificados na reação discutida anteriormente (item 5.1.5, Tabela 10), comprovando que com 8h de reação e aplicação de pressão reduzida por 7h promovem reações mais eficazes quanto aos valores de viscosidade.

De acordo com a temperatura utilizada durante a reação, verifica-se que em 130 °C a viscosidade das poliamidas furânicas apresentaram valores superiores às poliamidas

sintetizadas em 190 °C (PAF 72) e 150 °C (PAF 82). Com relação às poliamidas sintetizadas com o ácido tereftálico e a diamina aromática (formação da PAT), verificou-se que a viscosidade, e conseqüentemente a massa molar, são superiores nas sínteses realizadas em 150 °C e 190 °C durante 8h de reação (PAT 73 e PAT 71, respectivamente), sendo devido à maior estabilidade química e estabilidade térmica das cadeias durante a formação da PPPT.

Algumas poliamidas furânicas, como por exemplo, as PAFs 88, 89, 93, 101, 102, 104, 125 e 131 e a poliamida tereftálica PAT 95 foram sintetizadas com excesso de catalisador (tanto com o $Ti(OBu)_4$ e principalmente com o $Ti(OiPr)_4$), a fim de verificar a saturação destes durante a policondensação. Pode-se observar que com um aumento de 3 vezes na quantidade de catalisador adicionado, o sistema catalítico já se mostrou saturado, pois verifica-se um decréscimo no valor de viscosidade, indicando que a quantidade excessiva de catalisador pode promover a diminuição da estabilidade química e hidrolítica, ocorrendo a quebra das cadeias formadas. Estes fatores também são relatados na síntese de poliésteres, onde os alcóxidos de titânio podem influenciar negativamente a estabilidade hidrolítica de poliésteres, promovendo as reações de degradação que levam à formação de grupos carboxílicos terminais, que são responsáveis pela baixa estabilidade térmica dos poliésteres (54).

Os resultados de viscosidade obtidos a partir da variação do catalisador de titânio estão relacionados com a interação do titânio com o anel furânico. As sínteses realizadas com o $Ti(OiPr)_4$ apresentaram viscosidades inferiores, pois acredita-se que o substituinte isopropil, por ser mais volumoso (maior impedimento estérico), dificulta a formação deste complexo.

Além disso, também observa-se que essas reações não apresentam percentual de conversão muito elevado (de 39 a 84%), em função do grau de hidrólise dos catalisadores de Ti que promovem um efeito pronunciado na diminuição da atividade do catalisador.

Os resultados das sínteses utilizando o catalisador de titânio apresentaram variações mais significativas nos valores de viscosidade. Os baixos valores de viscosidade são indicativos da adição do catalisador organometálico em excesso, ocorrendo quebra das cadeias poliméricas. O catalisador organometálico também é muito sensível à umidade, podendo hidrolisar facilmente, sendo responsável pela baixa estabilidade térmica e hidrolítica das poliamidas sintetizadas.

5.1.7 Sínteses da poliamida furânica utilizando o monômero FDMe

A utilização de um monômero na forma de éster para obtenção de poliamidas furânicas também é um novo método proposto neste trabalho, uma vez que este monômero é mais estável no manuseio e no armazenamento e é facilmente purificável. Katsarava *et al.* (103) estudaram policondensações de ésteres bis-pentaclorofenil de ácidos dicarboxílicos com objetivo de obter poliamidas de alto peso molecular. Os autores descreveram que os ésteres eram mais fáceis de purificar, estáveis para armazenamento e eram facilmente obtidos. Portanto, o uso do éster e da *p*-fenileno-diamina, que são compostos facilmente purificáveis, é muito promissor. O 2,5-furano-dicarboxilato de dimetila (FDMe) usado na síntese pode ser obtido através da esterificação de Fischer que envolve apenas uma etapa e é de execução simples, utilizando excesso de metanol e um ácido mineral como o ácido sulfúrico (104).

Neste método, as poliamidas foram sintetizadas a partir do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila (FDMe) e da *p*-fenilenodiamina (PPD), sendo obtidas pelo processo de polimerização por condensação em solvente polar aprótico. Na reação de policondensação do éster com a diamina (Figura 26) verifica-se que há a liberação de metanol durante a reação, obtendo-se a poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida).

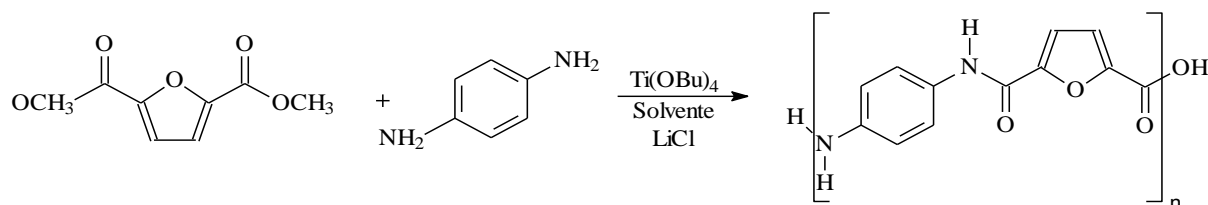


Figura 26. Obtenção da poliamida furânica a partir do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila (FDMe) e da *p*-fenilenodiamina (PPD).

Sínteses com o monômero FDMe e atmosfera inerte renderam poliamidas com maior massa molar, pois verificou-se que o processo de esterificação levou a uma purificação do monômero, acarretando um aumento na viscosidade da poliamida.

As sínteses foram realizadas em reator fechado (reator Parr) sob agitação mecânica, variando o tempo e a temperatura de reação e a utilização dos solventes NMP e DMAc juntamente com o LiCl, utilizado para facilitar a solubilização dos monômeros. Também foram realizadas sínteses com uso de atmosfera inerte durante todo o processo reacional ou

apenas por uma hora de reação para efeito de comparação. A formação das poliamidas (Tabela 13) foi realizada utilizando somente o catalisador $Ti(OBu)_4$ (135 μL), visto que é um dos catalisadores mais utilizados em polimerizações quando se tem o emprego de grupos ésteres.

Tabela 13. Parâmetros de reação das sínteses utilizando FDMe.

Amostra	Tempo	Solvente	Atm/vácuo	LiCl (g)	Temperatura (°C)	[η] (mL/g)
PAF 122	8h	DMAc	1h/7h	1,2	150	97
PAF 147	8h	DMAc	1h/7h	1,2	130	97
PAF 145	8h	NMP	1h/7h	1,2	150	121
PAF 151	8h	NMP	8h atm	1,2	150	95
PAF 158	24h	NMP	24h atm	1,2	150	---
PAF 159	22h	DMAc	22h atm	1,2	130	111
PAF 191	24h	DMAc	23h vácuo	1,2	100	15
PAF 192	24h	DMAc	16h vácuo	1,2	100	22

De acordo com os dados apresentados na Tabela 13, pode-se observar que a mudança do solvente não alterou significativamente os resultados de viscosidade, visto que o fator relacionado à solubilidade e à polaridade do solvente não prejudicou nem favoreceu a reatividade das reações.

Avaliando o tempo de reação, o tempo de aplicação de atmosfera inerte e a utilização de pressão reduzida, observou-se que nas reações de 8h (PAF 122, PAF 145, PAF 147 e PAF 151) a aplicação da pressão reduzida favoreceu o deslocamento da reação para a formação de poliamidas com viscosidade mais elevada. Já nas reações de 22h (PAF 159) e 24h (PAF 158, PAF 191 e PAF 192), os valores de viscosidade foram favorecidos nas sínteses com aplicação de atmosfera inerte durante todo o processo de reação.

De acordo com a temperatura utilizada durante as sínteses, verifica-se que as reações foram mais efetivas nas temperaturas de 130 e 150 °C, pois apresentaram maiores valores de viscosidade do que nas reações a 100 °C (PAF 191 e PAF 192). Estes resultados podem ser devido à dificuldade para retirada das moléculas do metanol formado em temperaturas mais baixas, dificultando o processo de policondensação e o aumento da cadeia polimérica.

A partir destes resultados, verificou-se que a utilização do éster furânico na policondensação das poliamidas furânicas se mostrou mais adequado, visto que os valores de viscosidade apresentaram uma melhora significativa, porém a desvantagem deste tipo de reação foi o rendimento muito baixo, determinado na faixa de 15 a 45% em massa. Este

fato foi observado durante a etapa de precipitação do polímero e após a secagem do mesmo.

Em função destes fatores, buscaram-se outros métodos de policondensação para obtenção de poliamidas furânicas com valores de viscosidade mais elevados, como por exemplo, a policondensação no estado sólido (SSP) que é muito utilizada na produção de polímeros com elevada massa molar.

5.2 Policondensação no estado sólido

A reação de policondensação ou polimerização no estado sólido (SSP) é efetuada entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão do material proposto. Ela é utilizada para a produção de polímeros com alta massa molar ($>24.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). O aspecto mais importante da SSP na síntese das poliamidas é aumentar o grau de cristalinidade do material em um intervalo de tempo curto sob elevada pressão reduzida ou com um sistema de atmosfera inerte sob agitação (56). A temperatura da SSP para os monômeros deve ser suficientemente elevada para facilitar o crescimento da cadeia, mas não tão alta que leve a fusão parcial com aglomeração ou outras reações secundárias. O subproduto da condensação (formação de água) é retirado do meio pela aplicação de pressão reduzida ou pela passagem de gases inertes, pois se verifica que a remoção de água é muito importante para evitar a despolimerização. A utilização de catalisadores visa aumentar a taxa de reação e evitar aglomeração das partículas (105).

Além destes parâmetros, também verificou-se que nas reações em solução o tempo de reação não necessita ser tão prolongado como na policondensação no estado sólido. Isto se deve pela facilidade das moléculas que estão em solução se movimentar para formar as cadeias (maior mobilidade das moléculas). Na reação em estado sólido necessita-se de muito mais tempo para formação das cadeias, mas por outro lado, tem suas vantagens como o melhor controle de reação e o aumento do tamanho de cadeia. Com relação à temperatura de reação, observa-se que quando se utiliza solvente na reação, a temperatura não pode ser tão elevada (máximo de $150 \text{ }^\circ\text{C}$) quanto nas reações no estado sólido (cerca de $260 \text{ }^\circ\text{C}$), pois o solvente será arrastado para fora da reação.

5.2.1 Policondensação no estado sólido utilizando TPP

A partir dos melhores e inovadores resultados das sínteses em solução, utilizando o TPP como agente condensante, foi proposta a realização de reações em estado sólido utilizando o mesmo sistema catalítico. Neste sistema também foram variados alguns parâmetros (Tabela 14) como o tempo e a temperatura de reação, bem como a adição de pequena quantidade de solvente para facilitar a mobilidade dos monômeros no início da reação, melhorar a mobilidade das cadeias em crescimento e evitar a aglomeração das cadeias. Ao final das reações foi observado que o solvente era quase sempre eliminado durante a polimerização resultando em amostras secas que foram então, armazenadas em dessecador para evitar contato com a umidade do ar. Todas as reações foram realizadas no reator Parr.

Tabela 14. Parâmetros de reação da policondensação em estado sólido utilizando TPP.

Amostra	Tempo	TPP	Solvente	Atm/vácuo	Temperatura (°C)	[η] (mL/g)	Mn ^b (g/mol)
PAF 196	24h	44 mmol	---	7h vácuo	100	10	---
PAF 212	24h	88 mmol	---	24h N ₂	180	18	---
PAF 221	24h	88 mmol	---	24h N ₂	240	7	---
PAF 225	8h	88 mmol	---	8h N ₂	240	26	---
PAF 226	4h	88 mmol	---	4h N ₂	260	14	---
PAF 227	4h	88 mmol	---	4h N ₂	260	59	---
PAF 228	65h	88 mmol	10g DMAc	51h/14h	130	217/112	5000
PAF 231	71h	88 mmol	20g DMAc	53h/18h	130	21	---
PAF 232	50h	88 mmol	10g DMAc	34h/16h	130	70	---
PAF 229	115h	88 mmol	10 g DMAc	98h/17h	130	---	6000
PAF 230 ^a	113h	22 mmol	3g DMAc	97h/16h	130	---	12000
PAF 254	58h	88 mmol	10g DMAc	38h/20h	130	14	---
PAF 257	58h	88 mmol	10g DMAc	38h/20h	130	16	5300

^a Síntese utilizando ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) e hexametilenodiamina (HMD).

^b Massa molar a partir da determinação de grupos terminais por potenciometria.

De acordo com os resultados da Tabela 14 confirma-se que, nos sistemas sem adição de solvente, aplicando menores tempos de reação (4 e 8h) e temperaturas elevadas (240 e 260 °C) obtém-se melhores resultados de viscosidade (PAF 225, PAF 226 e PAF

227) em comparação às sínteses realizadas em 24h (PAF 196, PAF 212 e PAF 221). Porém, os valores de viscosidade não são promissores. Isto pode ter ocorrido porque as poliamidas aromáticas não sofrem fusão antes da degradação do polímero ou porque houve degradação dos monômeros durante a reação. Além disso, como os dois monômeros são aromáticos, possuem grande impedimento estérico e mobilidade de cadeia reduzida, dificultando a polimerização.

Então, a partir destes resultados, verificou-se a necessidade da adição de uma pequena quantidade de solvente para dar início à reação, a fim de promover maior mobilidade das cadeias, facilitando a policondensação. Neste sistema também foram variadas a temperatura e o tempo de reação. A temperatura foi reduzida para 130 °C a fim de evitar evaporação do solvente logo no início da reação, bem como permitir um tempo maior de reação. O tempo foi elevado para mais de 46h, facilitando o aumento da cadeia polimérica e, conseqüentemente, o aumento da massa molar. A pressão reduzida foi aplicada gradativamente para ocorrer eliminação das moléculas de água ao longo do tempo.

Foi possível observar que a PAF 228 obteve a maior viscosidade indicando que uma maior conversão é atingida em 65 horas, portanto há o aumento exponencial da viscosidade. Nesta síntese foram acrescentadas pequenas quantidades de solvente durante a reação para evitar a secagem do meio reacional, facilitando a mobilidade das cadeias poliméricas. Além disso, durante a noite a aplicação de pressão reduzida foi desligada, sendo utilizada a atmosfera inerte para manter a reação estável durante este período.

Em função da elevada viscosidade da PAF 228, tentou-se reproduzir esta reação sintetizando a PAF 257, porém não foi verificada a viscosidade elevada (16,2 mL/g). Entretanto, observa-se que a Mn determinada por titulação potenciométrica ficou muito próxima à PAF 228. No entanto, no mesmo período em que se realizou a titulação potenciométrica foi realizada nova determinação da viscosidade intrínseca da PAF 228 (após alguns meses) e foi obtido o valor de 112 mL/g. Isto se deve pelo fato de que as poliamidas sintetizadas são muito higroscópicas e muito instáveis com o tempo, e que os resultados da Mn obtidas por titulação não podem ser comparados entre as poliamidas PAF 228 (poliamida envelhecida) e PAF 257. Estes fatores podem ser explicados pela hidrólise das ligações amídicas, reduzindo diretamente o tamanho das cadeias e, conseqüentemente a viscosidade do material.

Além dos fatores que fazem com que a viscosidade das poliamidas não aumente durante a reação, o solvente utilizado na determinação da viscosidade (H₂SO₄ 98%)

também pode provocar a hidrólise das poliamidas. A hidrólise pode acontecer através da quebra da ligação peptídica da poliamida, ocorrendo a protonação dos grupos terminais amina e carboxílico e, conseqüentemente a diminuição do tamanho das cadeias poliméricas. A partir destes resultados buscam-se outros solventes que solubilizem as poliamidas aromáticas como alternativa para determinação do valor de viscosidade.

A partir das discussões anteriores, observou-se que a policondensação no estado sólido pode ser mais bem controlada em função do elevado tempo de reação. Este resultado foi constatado através da realização de testes utilizando o monômero hexametilendiamina (HMD). A ideia de utilizar um monômero alifático serviu para verificar se a formação da poliamida seria facilitada em função da mobilidade da cadeia. A reação utilizando os monômeros FDCA e HMD (PAF 230) foi realizada no estado sólido com adição de TPP como agente condensante e uma pequena quantidade do solvente DMAc. Para acompanhar o andamento da reação, foram retiradas alíquotas para determinação da massa molar utilizando a técnica de determinação de grupos terminais amino e carboxílicos por potenciometria. Para comparar os resultados, foi realizada uma síntese com os monômeros FDCA e PPD (PAF 229) nas mesmas condições que na síntese da poliamida semi-aromática. A massa molar da poliamida semi-aromática é de $M_n=12000$ g/mol e da poliamida aromática $M_n=6000$ g/mol.

Outro fator determinante é a menor basicidade da diamina aromática (PPD) em comparação à diamina alifática (HMD). A baixa basicidade da PPD nas reações acarreta maior dificuldade ao ataque nucleofílico à carbonila do ácido furânico, porque pode realizar ressonância com os elétrons das ligações π do anel benzênico, fazendo com que a sua disponibilidade para realização de ligações covalentes diminua, podendo acarretar na formação de polímeros de baixa massa molar.

Este estudo serviu para avaliar que a utilização de monômeros aromáticos dificulta o aumento do tamanho das cadeias, atribuído pelo impedimento estérico dos anéis, pela basicidade das aminas e pela baixa mobilidade das cadeias aromáticas na formação do polímero.

A partir destas discussões sobre os sistemas reacionais, verificou-se que este sistema é promissor pelo fato de poder controlar melhor a reação devido ao maior tempo estipulado, além de permitir controle e aumento gradativo da pressão reduzida.

A fim de verificar a utilização do TPP como catalisador e não como agente condensante, foram realizadas reações (Tabela 15) adicionando 2 mmol de TPP (5% em

massa), quantidade bem inferior à utilizada anteriormente. As amostras sintetizadas com TPP como catalisador tiveram tempo de reação de 8h e temperatura de 130 °C.

Tabela 15. Parâmetros de reação da policondensação em estado sólido utilizando TPP como catalisador.

Amostra	Tempo	TPP	Solvente	Atm/vácuo	Temperatura (°C)	[η] (mL/g)	Mn ^a (g/mol)
PAF 236	8h	5% (2 mmol)	10 g DMAc	1h/7h	130	19,6	3800
PAF 237	8h	5% (2 mmol)	10 g NMP	1h/7h	130	13,7	3200
PAF 242	8h	2,5 + 2,5% (2 mmol)	10 g DMAc	1h/7h	130	11	---
PAT 243	8h	5% (2 mmol)	10 g DMAc	1h/7h	130	5	800 ^b

^a Massa Molar a partir da determinação de grupos terminais por potenciometria.

^b Determinação da Mn a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.

Nas reações com 5% de TPP (PAF 236 e PAT 243) observa-se que a poliamida furânica apresentou maior viscosidade e massa molar, porém muito inferior à utilização do TPP como agente condensante. Na reação da poliamida PAF 242 a quantidade de TPP foi separada em duas partes (2,5% + 2,5%) a fim de verificar se isto influenciaria positivamente na viscosidade, no entanto, isto não se confirmou.

Também se pode observar que a PAF 237 apresentou uma viscosidade inferior a PAF 236, utilizando as mesmas condições reacionais exceto no tipo de solvente (na PAF 237 foi utilizado NMP e na PAF 236 foi utilizado DMAc). Conforme discutido anteriormente o NMP não foi eficiente na solvatação do sistema, acarretando em um impedimento do crescimento da cadeia e, portanto em uma baixa viscosidade.

Nestas reações houve a formação de poliamidas, mas devido à quantidade de TPP utilizado ser muito pequena, as poliamidas apresentaram baixa viscosidade e consequentemente baixa massa molar. O uso de TPP como catalisador não foi eficiente para promover o crescimento das cadeias, portanto pensou-se na utilização de catalisador a base de titânio, como o Ti(OBu)₄.

5.2.2 Polimerização no estado sólido utilizando catalisador Ti(OBu)₄

A polimerização no estado sólido tem sido amplamente utilizada na produção de PET (poli(etileno tereftalato)) com massa molar maior que 24000 g/mol (58,59). Estes resultados encontrados na literatura promoveram o interesse na realização deste método reacional, buscando a obtenção de poliamidas furânicas de elevada massa molar.

A utilização do catalisador Ti(OBu)₄ mostrou-se necessária para o sistema, portanto estudou-se o uso de alcóxidos de titânio por serem catalisadores muito reativos e eficientes na síntese de poliésteres furânicos (10). As sínteses foram realizadas em temperatura de 130 °C, variando alguns parâmetros como o tempo de reação, a quantidade e a ordem de adição do catalisador e o tempo de aplicação de atmosfera inerte e pressão reduzida (Tabela 16), bem como adição de pequena quantidade de solvente (10g) para facilitar a mobilidade dos monômeros no início da reação. Ao final das reações foi observado que o solvente era quase sempre eliminado durante a polimerização, resultando em amostras secas que foram armazenadas em dessecador para evitar contato com a umidade do ar.

Tabela 16. Parâmetros de reação da polimerização em estado sólido utilizando Ti(OBu)₄.

Amostra	Tempo	Catalisador	Atm/vácuo	[η] (mL/g)	Mn ^a (g/mol)
PAF 238	8h	2%	1h/7h	34,7	5200
PAF 239	8h	2%	1h/7h	11,3	--
PAF 240	8h	5%	1h/7h	20,5	6900
PAF 241	8h	2%	8h atm	9	--
PAF 244	8h	5 + 2%	1h/7h	23	9800
PAT 245	8h	5%	1h/7h	14	1900 ^b
PAF 246	8h	2 + 2%	1h/7h	55	2900
PAF 247	8h	2 + 2%	2h/6h	16,6	3100
PAF 248	8h	1%	1h/7h	16,4	--
PAF 249	8h	1 + 1%	1h/7h	6,5	--
PAT 250	8h	2%	1h/7h	5,5	800 ^b
PAF 252	12h	2 + 2 + 2%	1h/11h	29,2	5800
PAF 253	8h	2 + 2%	1h/7h	6	3500
PAT 255	8h	2 + 2%	1h/7h	7,5	1900
PAF 256	12h	2 + 2%	1h/11h	10	--
PAF 260	8h	2%	1h/7h	14	--
PAF 261	4h	2 + 2%	1h/3h	20	--
PAF 262	4h	2 + 1 + 1%	1h/3h	10,8	--
PAF 263	4h	1 + 1 + 1 + 1%	1h/3h	13,4	--

^a Massa molar a partir da determinação de grupos terminais por potenciometria.

^b Determinação da Mn a partir dos valores de viscosidade e das constantes K e α para as poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.

De acordo com os dados da Tabela 16, iniciou-se o estudo com 2% de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ adicionados logo no início da reação (PAF 238, PAF 239 e PAF 241). Também foram testadas reações (PAF 240 e PAT 245) com maior quantidade de catalisador (5%), de forma a observar se este aumento influenciava diretamente na viscosidade. A partir deste estudo verificou-se que o aumento na quantidade de catalisador fez com que a reação ocorresse rapidamente e depois estacionasse, pois formou um produto rígido onde não foi possível promover a mobilidade das cadeias e, portanto impedindo o crescimento destas. Com o crescimento das cadeias impedido a viscosidade não aumentou.

Visto que o catalisador utilizado é muito reativo, e que ele fica inativo muito rapidamente, foi proposta a adição do catalisador em duas ou mais etapas, verificando que esta divisão pode ser vantajosa, pois impede que o catalisador diminua a sua eficiência durante a polimerização.

De maneira geral, observou-se que este sistema é eficiente na produção de poliamidas com viscosidade mais elevada. A PAF 244 apresentou uma melhora na viscosidade, significando que a divisão da quantidade de catalisador em duas etapas foi promissora, de modo a manter a atividade do catalisador e permitir que a reação prossiga. No entanto a quantidade total de catalisador é demasiada, formando novamente um produto muito rígido. Deste modo a PAF 246 foi reagida com 2% de catalisador no início da reação e mais 2% após 4h, verificando que a viscosidade é ainda mais elevada. Isto significa que este sistema é eficiente, porém com a adição de menor quantidade de catalisador.

A partir destes resultados, foram realizadas sínteses com adição de menor quantidade de catalisador (PAF 248 e PAF 249), a fim de verificar se este método iria afetar a viscosidade positivamente, mas esta hipótese não se confirmou.

Foram sintetizadas as poliamidas tereftálicas baseadas nos melhores resultados de viscosidade das poliamidas furânicas, e observou-se que para os mesmos parâmetros reacionais, as amostras sintetizadas com TPA possuem um comportamento diferente das poliamidas furânicas, referente ao uso deste tipo de catalisador. Observou-se que o catalisador $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ tem pouca reatividade (ou interação) com o ácido tereftálico, provavelmente devido à estabilidade do anel benzênico e ausência de um heteroátomo em sua estrutura, provocando a diminuição da viscosidade destas poliamidas, como observado na Tabela 17.

Tabela 17. Comparação da viscosidade entre as poliamidas furânicas e tereftálicas.

Amostra	Catalisador (%)	[η] (mL/g)
PAF 238	2	34,7
PAT 250	2	5,5
PAF 240	5	20,5
PAT 245	5	13,6
PAF 246	2 + 2	55,0
PAT 255	2 + 2	7,5

Desta forma foram realizadas sínteses com tempo de reação de 12h, com adição de 2% de catalisador no início da reação e acrescentados 2% num intervalo de quatro horas de reação para a PAF 252 e 2% de catalisador no início da reação e mais 2% após 6h de reação para a PAF 256. A PAF 252 formou um produto muito rígido pelo fato do solvente ter sido retirado do meio reacional pela linha de vácuo. Por isso, na PAF 256 foi adicionado mais 5 g de solvente após 6h de reação, a fim de promover maior mobilidade das cadeias e promover um aumento da viscosidade. No entanto, a viscosidade desta amostra apresentou valor inferior à PAF 252.

Estas poliamidas mostraram viscosidades inferiores às reações de 8h, significando que para 12h de reação é necessário utilização de mais solvente e catalisador, de modo a evitar o ressecamento do meio reacional e a inativação do catalisador.

Nas reações feitas em 4h não foi observado aumento da viscosidade, mesmo na PAF 263, onde 1% do catalisador foi adicionado a cada hora de reação.

Então, a partir destas variações da SSP utilizando catalisador $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (que é uma aposta promissora para policondensação de poliamidas), observa-se que para a obtenção de poliamidas furânicas de alta massa molar deve-se realizar sínteses com maior tempo de reação (superior a 24h) e maior tempo de aplicação de pressão reduzida, bem como o controle periódico de adição de solvente para evitar a secagem do meio reacional e facilitar a mobilidade das cadeias poliméricas. Porém este método de reação não foi possível realizar, pois durante a noite a aplicação de pressão reduzida deve ser desligada, sendo utilizada a atmosfera inerte para manter a reação estável.

Contudo, nas sínteses com adição do catalisador de titânio esta reação não ficaria estável durante a noite, pois o catalisador é muito instável, podendo se tornar inativo pela presença de umidade no sistema reacional ou pela formação das moléculas de água, subproduto da reação de policondensação.

5.3 Caracterizações das poliamidas

Após as discussões sobre os modelos reacionais de policondensação das poliamidas realizados, buscou-se determinar as propriedades térmicas, físico-químicas, moleculares e estruturais dos polímeros obtidos. As poliamidas furânicas sintetizadas foram caracterizadas por FTIR-ATR e RMN ^1H a fim de confirmar a estrutura química das poliamidas com os valores dos deslocamentos químicos obtidos em comparação com os valores conhecidos da literatura.

Na Figura 27 os espectros de infravermelho das poliamidas sintetizadas apresentam picos de absorção característicos de poliamidas aromáticas.

Nas bandas de absorção comuns em todos os métodos de reação observa-se que o pico entre $1310\text{-}1215\text{ cm}^{-1}$ está associado à ligação C-N. Bandas atribuídas à ligação C-H dos anéis furânicos e benzênicos aparecem entre $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Os estiramentos C=C que aparecem entre $1450\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$ confirmam a presença de estrutura aromática. O grupamento C=O está entre $1700\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$ e o estiramento do grupo furano (C-O) aparece em $1022\text{ e }1016\text{ cm}^{-1}$. A absorção em 820 cm^{-1} (deformação C-H fora do plano) indica o padrão 1,4 dissubstituído. Os espectros de infravermelho das poliamidas tereftálicas (PAT 29 e PAT 10) na Figura 27c apresentam as mesmas bandas atribuídas ao grupamento amida e ao estiramento C=C do anel aromático, porém observa-se a ausência do estiramento referente ao grupo furano (C-O).

No entanto, além das bandas referidas anteriormente, o principal indicador de que a reação de policondensação das poliamidas ocorreu é o desaparecimento da banda referente às vibrações do grupo hidroxila presente no espectro do FDCA e do grupo amina no espectro do monômero PPD, apresentados na parte experimental (item 4.2). Observando mais detalhadamente cada espectro de infravermelho, pode-se verificar que existem diferenças em algumas bandas de absorção, sendo atribuídas à variação nos métodos de reação, como a mudança de solvente, a adição de catalisador, a síntese do monômero e também a presença de impurezas, já que o produto obtido das reações não foi purificado posteriormente.

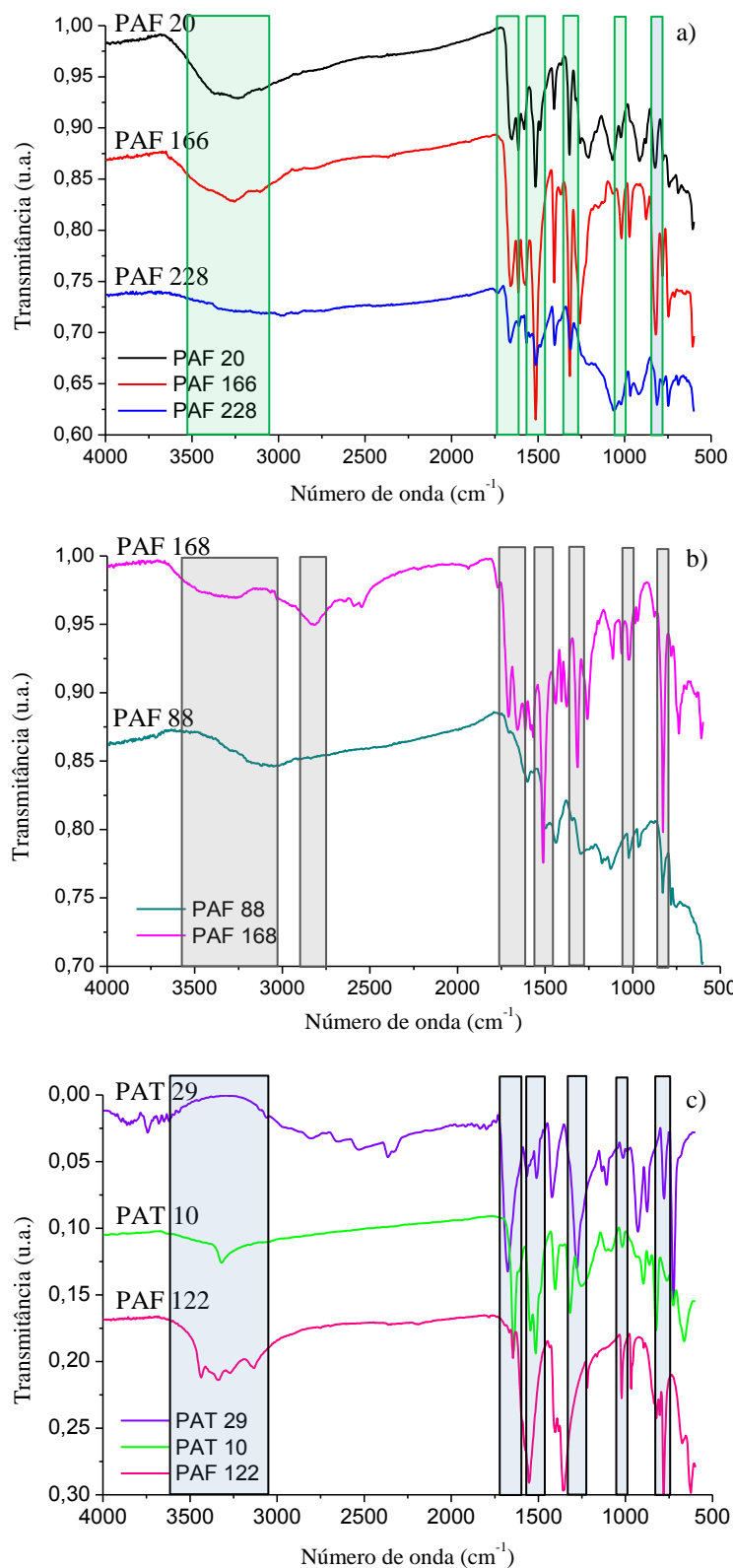


Figura 27. Espectro de Infravermelho das poliamidas furânicas: a) Modelos de reação utilizando TPP; b) Sínteses utilizando FDCI e $\text{Ti}(\text{OBU})_4$; c) Sínteses pela formação do sal, utilizando líquido iônico e o monômero FDMe.

Na Figura 27a observam-se os espectros das poliamidas PAF 20 (Yamazaki-Higashi), PAF 166 (TPP como agente condensante) e PAF 228 (polimerização no estado sólido). Estes espectros estão sendo comparados porque estas poliamidas foram sintetizadas a partir da utilização do TPP. Nas poliamidas PAF 20 e PAF 166 são observados estiramentos entre 3500 e 3070 cm^{-1} , atribuídos ao grupo N-H, que confirmam a presença da amida secundária na cadeia polimérica. Na PAF 228 observa-se que esta banda não se apresenta tão intensa (apenas uma leve ondulação no espectro), sendo devido à pequena intensidade dos sinais neste espectro, de maneira geral.

Na Figura 27b, a amostra PAF 168 (síntese utilizando o monômero FDCI) apresenta duas bandas de absorção da carbonila entre 1650 e 1710 cm^{-1} , sendo devido à vibração de estiramento C=O e da deformação N-H, bem como por causa do efeito de ressonância do grupo amida. Portanto, estas bandas são chamadas de bandas de amida I e II. Esta poliamida também apresenta o estiramento N-H entre 3600 e 3100 cm^{-1} e o estiramento O-H (pouco intenso) entre 3000 e 2500 cm^{-1} , sendo atribuído ao grupo amida e a presença de grupos terminais ácidos, respectivamente. A PAF 88, sintetizada com $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, apresenta as bandas características de poliamidas aromáticas, porém bem menos intensas, se tornando de difícil identificação (possivelmente devido à menor compactação do polímero durante a análise).

A Figura 27c apresenta os espectros das poliamidas PAT 29 (formação do sal), PAT 10 (síntese com $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ e TPP) e PAF 122 (utilização do monômero FDMe). Comparando as poliamidas tereftálicas, pode-se observar que a PAT 29 apresenta absorções pouco intensas na região de 3200-2500 cm^{-1} e na região de 3700-3500 cm^{-1} , confirmando a presença do grupo terminal O-H do ácido tereftálico e NH_2 da diamina. Na PAT 10 foi observada a presença da banda característica do grupo N-H (3400-3100 cm^{-1}), confirmando a formação da poliamida. A partir destes resultados podemos observar que a PAT 29 (viscosidade de 14,8 g/mL) não apresentou a formação significativa de grupos amida, visto que a banda referente ao grupo N-H (3400-3100 cm^{-1}) não está presente no espectro e que a posição da carbonila (1690 cm^{-1}) está um pouco deslocada para valores maiores que na PAT 10 (1640 cm^{-1}), apresentando característica de ácido.

Através da análise de RMN ^1H (Figuras 28a e 28b) foi possível observar os hidrogênios característicos de poliamidas aromáticas, bem como as terminações das cadeias poliméricas com menor intensidade.

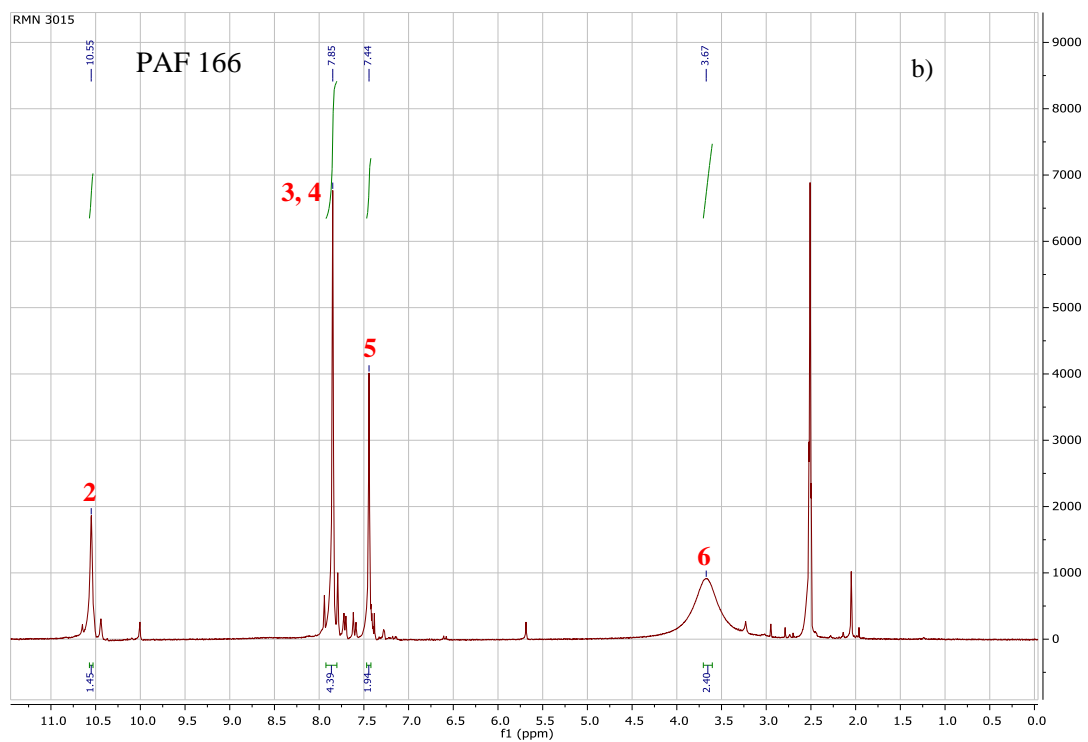
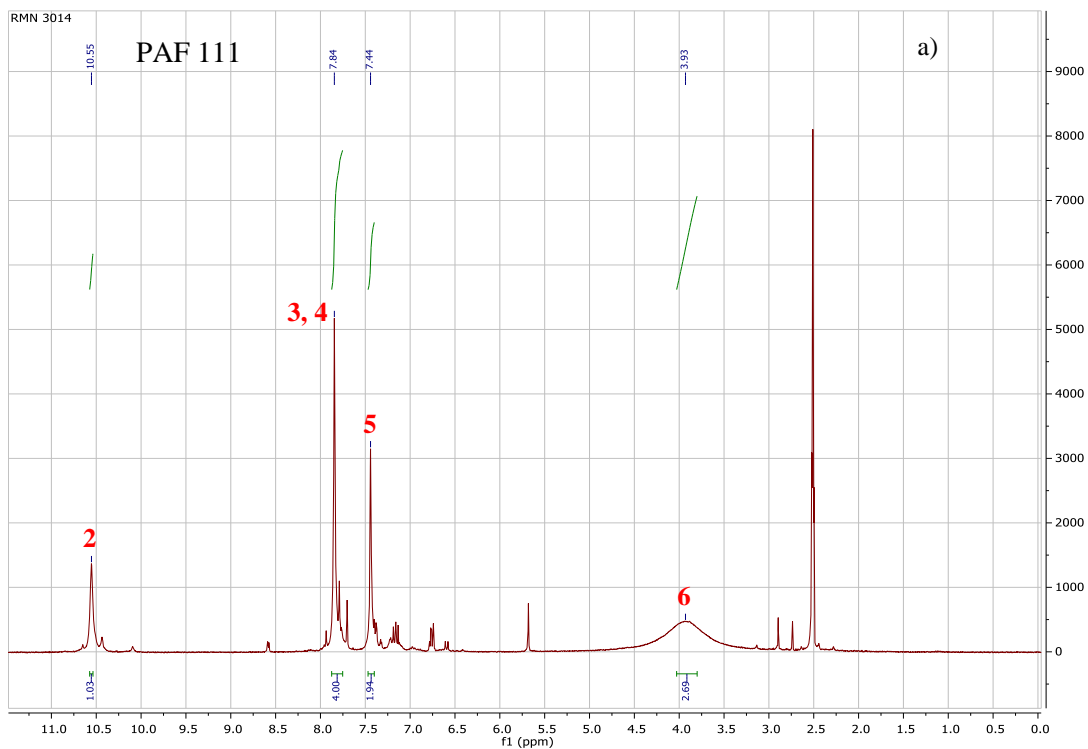
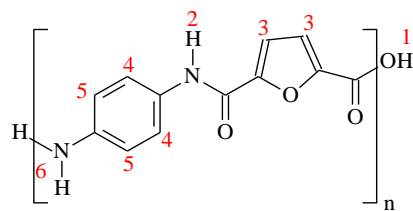


Figura 28. Espectros de RMN ^1H das poliamidas sintetizadas: a) Fosforilação de Yamazaki-Higashi e b) Síntese utilizando TPP.

Após a formação da poliamida pela fosforilação de Yamazaki-Higashi, no espectro de RMN ^1H da PAF 111 (Figura 28a), pode-se verificar que o hidrogênio dos grupos carboxilas do FDCA desapareceram, e que os hidrogênios do grupo amina da PPD que apresenta um singleto em 4,18 ppm sofreu deslocamento para 3,9 ppm. Estas mudanças nos sinais indicam a redução destes grupos para a formação da cadeia polimérica. Outra característica importante é o aparecimento do singleto em 10,55 ppm referente ao hidrogênio do grupamento amida (hidrogênio 2). Os sinais referentes aos hidrogênios dos anéis furânicos (H de número 3) e os hidrogênios mais desblindados do anel benzênico (H de número 4) aparecem na mesma posição na forma de um singleto em 7,84 ppm. Os outros hidrogênios do anel benzênico da poliamida tem sinal mais desblindado (em 6,7 ppm) que os hidrogênios da PPD (singleto em 6,35 ppm). Estas variações nos sinais são indicativos da formação de poliamidas, pois com o aumento da cadeia e o enrijecimento das moléculas pela presença dos anéis, os sinais serão mais desblindados.

Na PAF 166 (policondensação utilizando TPP), observa-se o mesmo comportamento no deslocamento dos picos e no desaparecimento ou na diminuição na intensidade dos sinais referentes aos hidrogênios dos grupos terminais carboxíla e amina (10,5 e 3,7 ppm, respectivamente). O aparecimento do singleto em 10,55 ppm, referente ao hidrogênio do grupamento amida (hidrogênio 2), também é apresentado na Figura 28b. Os sinais referentes aos hidrogênios dos anéis furânicos (H de número 3) também aparecem na forma de um singleto em 7,85 ppm, assim como os hidrogênios (H de números 4 e 5) do anel benzênico da poliamida têm sinais mais desblindados (em 7,85 e 7,44 ppm) que os hidrogênios da PPD (singleto em 6,35 ppm).

Os espectros de RMN ^1H confirmaram a formação da ligação amídica através da diminuição, do desaparecimento e/ou do deslocamento dos picos característicos dos monômeros. Para os demais modelos de reação não foi determinado o espectro de RMN ^1H porque as amostras não solubilizaram nos solventes deuterados disponíveis.

5.3.1 Propriedades das poliamidas obtidas por Fosforilação de Yamazaki-Higashi

As poliamidas foram caracterizadas em relação as suas propriedades térmicas. Estas propriedades estão diretamente ligadas com as forças intermoleculares das cadeias e com a massa molar do polímero. Fortes interações intermoleculares aumentam a estabilidade térmica da poliamida, enquanto que facilitam o empacotamento das cadeias poliméricas. O

maior empacotamento acarreta em elevada rigidez das cadeias o que dificulta a sua mobilidade, e, portanto, aumentando sua temperatura de transição vítrea e, conseqüentemente, a temperatura de fusão do material.

A Tabela 18 apresenta os resultados de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura máxima de degradação ($T_{dmáx}$) das poliamidas sintetizadas pela Fosforilação de Yamazaki-Higashi. A partir destes resultados, verifica-se que as poliamidas furânicas apresentam valores de T_g entre 220 e 290°C e a poliaramida comercial apresenta T_g superior a 300°C (20). Esta diferença ocorre em função do efeito da rigidez introduzido pelas moléculas contendo anéis benzênicos, bem como pelo impedimento estérico promovido pelos anéis quando comparado às poliamidas de cadeias alifáticas. A partir destes resultados, verifica-se que as PATs possuem T_g mais elevada, devido à linearidade das cadeias e pela presença das ligações de hidrogênio, do que as PAFs. As PAFs apresentam linearidade inferior em função de o anel furânico introduzir maior número de deformações na estrutura da poliamida. Porém, esta estrutura ainda confere rigidez à cadeia.

Tabela 18. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas sintetizadas pela Fosforilação de Yamazaki-Higashi.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{dmáx}$ (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	577	634
PAT 1	---	510	571
PAT 3	---	519	568
PAF 4	287	---	477
PAT 5	---	505	559
PAT 6	n.d.	551	593
PAT 9	n.d.	n.d.	574
PAF 20	240	n.d.	486
PAF 111	256	n.d.	488
PAF 112	223	---	253
PAF 113	223	---	223
PAT 7	---	523	573
PAT 14	---	---	601
PAF 11	---	---	476
PAF 15	---	---	478
PAF 16	---	---	476

n.d.: não detectado

Como as poliamidas aromáticas tendem a formar estruturas planares e rígidas, impedindo a mobilidade das cadeias e promovendo aumento da T_g , verifica-se que as conformações estruturais das poliamidas sintetizadas refletem diretamente nas suas propriedades térmicas e físico-químicas.

A análise térmica diferencial (DTA) é outra forma de caracterização de grande importância para as poliamidas aromáticas, pois devido à sua grande resistência térmica, a temperatura de fusão (T_m) dessas poliamidas apresentam valores elevados, observando-se um pico endotérmico na faixa de 500 a 580°C. Na Figura 29 pode-se verificar o início da fusão e a degradação térmica do material. As poliamidas aromáticas não fundem de maneira convencional, já que sua fusão ocorre simultaneamente com a decomposição.

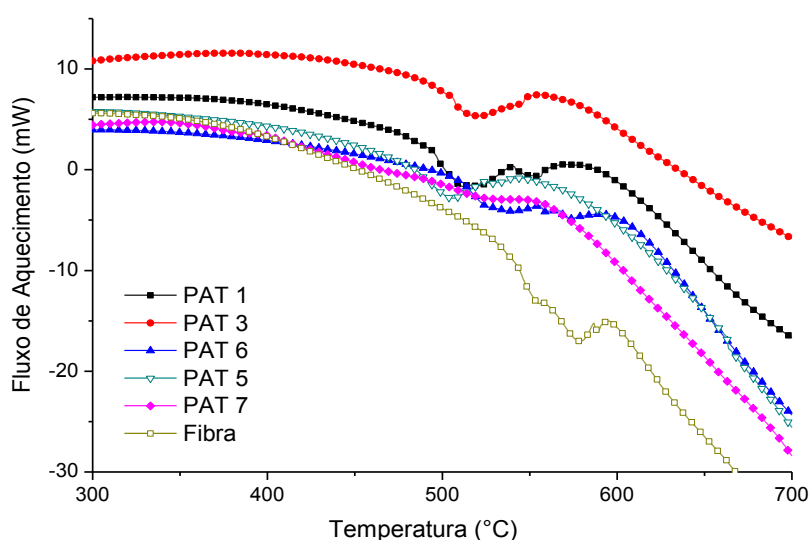


Figura 29. Termograma (DTA) para determinação da T_m das PATs sintetizadas pela Fosforilação de Yamazaki-Higashi.

A partir destes termogramas, nas reações feitas durante 8h (PAT 3 e PAT 6) observa-se um aumento da T_m de até 45 °C em comparação com os valores de T_m das poliamidas PAT 1 ($T_m = 510$ °C) e PAT 5 ($T_m = 505$ °C), sintetizadas durante 4h e 20h, respectivamente. Este fator pode estar diretamente relacionado com os resultados de massa molar determinados por GPC (dados podem ser observados na Tabela 6), onde as poliamidas PAT 3 e PAT 6 apresentam os maiores valores de M_n e M_w . Na poliamida sintetizada em MO (PAT 7), verificou-se uma T_m próxima às demais poliamidas sintetizadas em reator.

A Figura 30 mostra a análise termogravimétrica das poliamidas sintetizadas. As três fases de degradação existentes podem ser observadas na faixa de 50-130 °C, 150-280 °C e 300-600 °C, respectivamente. A primeira faixa é associada ao solvente residual. Isto é esperado por causa da elevada concentração de ligações hidrogênio entre os grupos amida formados e a molécula de água liberada durante a policondensação. A segunda faixa de degradação pode estar correlacionada com os monômeros não reagidos ou oligômeros formados. A terceira faixa de degradação está principalmente associada com a degradação da cadeia do polímero.

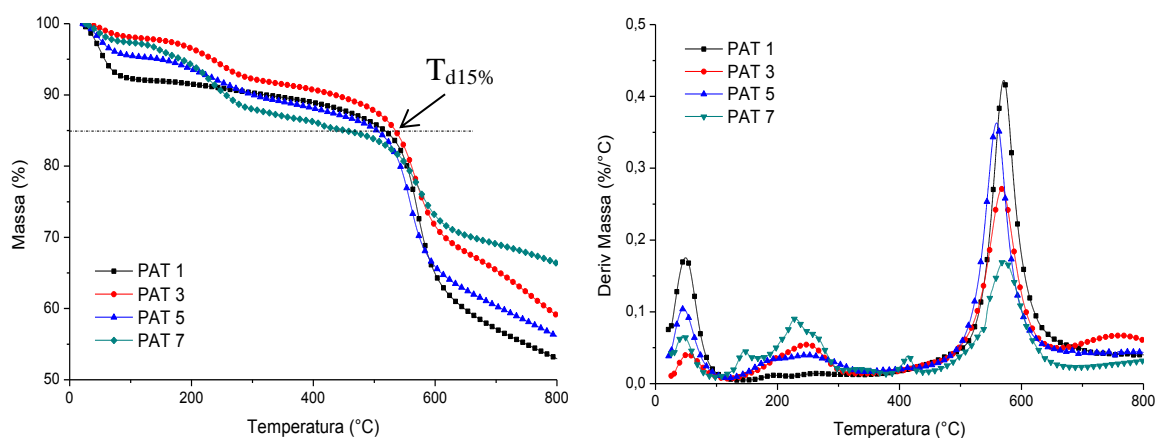


Figura 30. Termograma das poliamidas sintetizadas com TPA e PPD em reator e MO.

A partir da análise dos termogramas das poliamidas tereftálicas, tem-se como resultado que a síntese realizada em 8h (PAT 3) apresentou maior estabilidade térmica quando comparada com as reações de 4h, 20h e em MO. Pode-se observar no termograma da Figura 30 que na $T_{d15\%}$ as temperaturas das poliamidas PAT 1 (519 °C), PAT 5 (505 °C) e PAT 7 (459 °C) são inferiores que a $T_{d15\%}$ da PAT 3 (535 °C). Este resultado confirma que as sínteses realizadas em 8h apresentam melhor formação e conformação das cadeias poliméricas para uma poliamida aromática.

Comparando as propriedades térmicas das poliamidas furânicas, as amostras PAF 4, PAF 11, PAF 20 e PAF 111 (Figura 31) apresentam redução de massa até a temperatura de 320 °C associada à primeira e segunda faixas de degradação. Porém, verifica-se que as poliamidas PAF 4, PAF 11 e PAF 111 apresentam maior estabilidade térmica (400 °C e 380 °C, respectivamente) que a PAF 20 (330 °C). A maior estabilidade da PAF 111 se deve pela diminuição de LiCl adicionado durante a reação e pelo aumento do valor de viscosidade. Já a estabilidade da PAF 11, sintetizada em MO, é superior porque o

percentual de perda de massa na segunda faixa de degradação é um pouco inferior às outras amostras, mantendo a curva constante antes da degradação. Porém, observa-se que o valor da $T_{dm\acute{a}x}$ das poliamidas furânicas PAF 20 e PAF 111 são superiores à PAF 11.

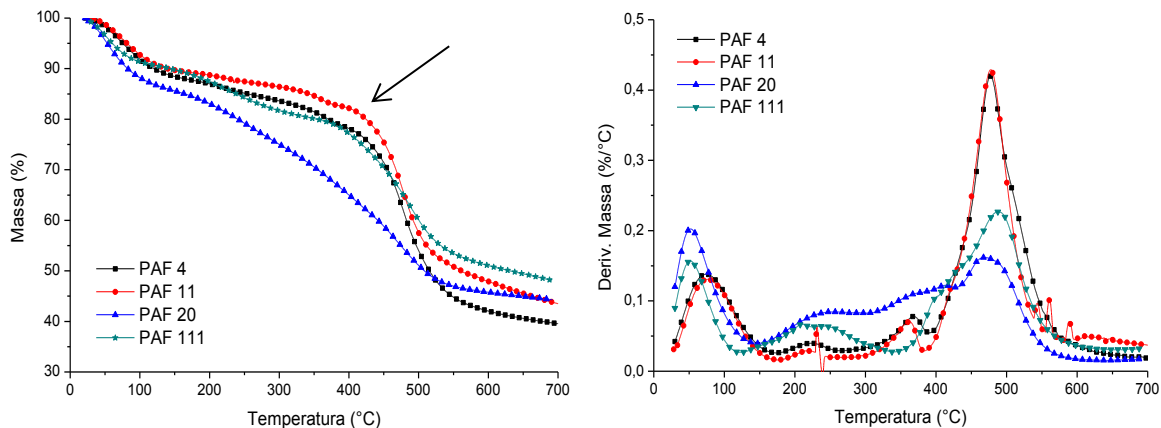


Figura 31. Curvas de TG das poliamidas sintetizadas a partir do modelo de reação de Fosforilação Yamazaki-Higashi.

Como o método de fosforilação de Yamazaki-Higashi também permitiu a utilização de micro-ondas para realizar as sínteses das poliamidas aromáticas, foram realizados testes variando a potência do equipamento, a fim de aperfeiçoar esta síntese em micro-ondas. As Figuras 32 e 33 apresentam os gráficos de TG e DTG das poliamidas tereftálicas e furânicas sintetizadas em micro-ondas com variação da potência do equipamento em 100, 200 e 300 W.

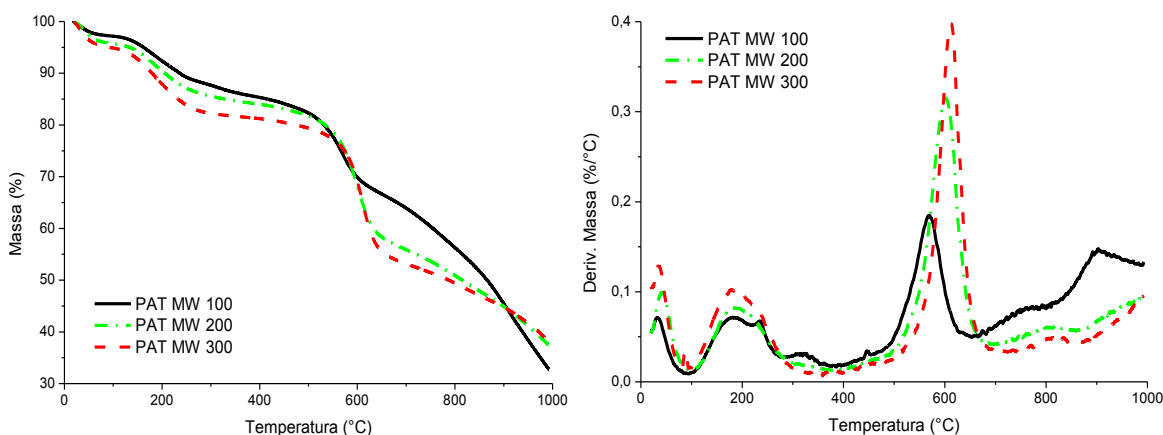


Figura 32. Estudo da variação da potência do MO na síntese da PAT.

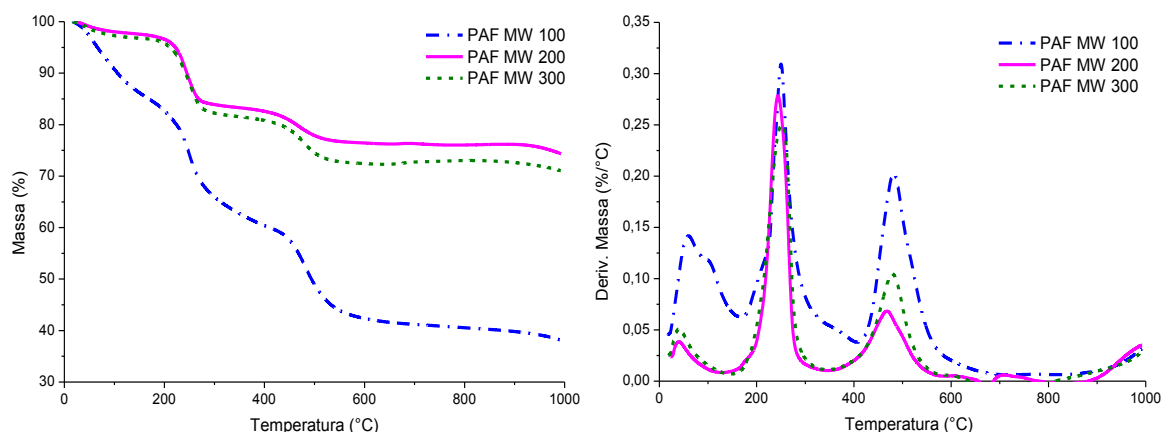


Figura 33. Estudo da variação da potência do MO na síntese da PAF.

De acordo com os resultados das análises termogravimétricas, observou-se que a reação realizada na potência de 200 W foi a mais satisfatória para as duas poliamidas (PAT e PAF), apresentando uma estabilidade térmica levemente mais elevada e uma temperatura máxima de decomposição superior à potência de 100 W e igual à potência de 300 W no caso da PAT e em função da maior perda de massa da PAF MO 100. Em função destes resultados, todas as reações em MO foram realizadas na potência de 200 W.

Para compreender melhor o comportamento da estrutura das poliamidas aromáticas, sintetizadas pelos diferentes métodos de reação, bem como para avaliar a mudança das suas propriedades térmicas e físico-químicas, foram realizadas análises de difração de raios X. Do ponto de vista da microestrutura das poliamidas aromáticas, a análise de difração de raios X (DRX) apresenta alguns comportamentos diferentes de acordo com sua cristalinidade. A cristalinidade das poliamidas aromáticas pode ser avaliada por medidas de difração de raios X na faixa de $2\theta = 20$ a 35° , exibindo, na maioria das vezes, dois picos de difração atribuídos aos planos cristalográficos (200) e (110), sendo descritos como uma camada carbônica intercalada (106). Os picos de difração estreitos sugerem uma forma cristalina mais ordenada. Portanto, este padrão de DRX indica a presença de um estado semicristalino nas cadeias poliméricas dos polímeros sintetizados (107-109).

A partir destas observações, pode se salientar que o valor de 2θ está diretamente relacionado com o arranjo das cadeias do polímero no cristal. O valor de 2θ do plano (200) está relacionado com a distância entre as camadas adjacentes, que interagem principalmente por forças de van der Waals e, em certa medida, pela sobreposição de elétrons π . O valor de 2θ no plano cristalino (110) é, no entanto, relacionada com a distância entre as cadeias de polímeros adjacentes ao longo dos planos cristalográficos

(110), ($1\bar{1}0$), ($\bar{1}10$) e ($\bar{1}\bar{1}0$), que são caracterizadas por uma concentração evidente de interações intermoleculares (106).

Os gráficos de DRX das poliamidas sintetizadas com TPA e PPD (Figura 34), apresentam dois picos de difração em $2\theta = 20$ e 23° para a PAT 6, indicando a presença de camadas interlamelares com cristais bem definidos e forças intermoleculares intensas. Na PAT 7 também pode-se observar a presença dos dois picos em $2\theta = 20$ e 23° , porém, a presença de maior quantidade de picos bem definidos e fora da faixa característica de formação dos cristais das poliamidas também são observados. Estes picos fora da faixa característica estão relacionados à presença de monômeros não reagidos ou à formação de subprodutos durante a reação em MO.

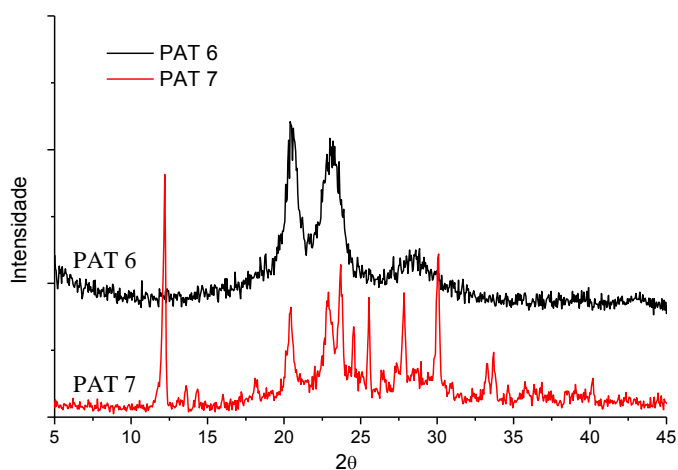


Figura 34. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas com TPA e PPD.

Comparando com o difratograma do monômero TPA (Figura 35), verifica-se a presença de alguns picos semelhantes, mas com menor intensidade na PAT 7. Este fato se deve pela reação ter sido realizada em MO, confirmando que as reações em micro-ondas não foram completas, indicando a presença da microestrutura do ácido não reagido e possivelmente de algum subproduto formado.

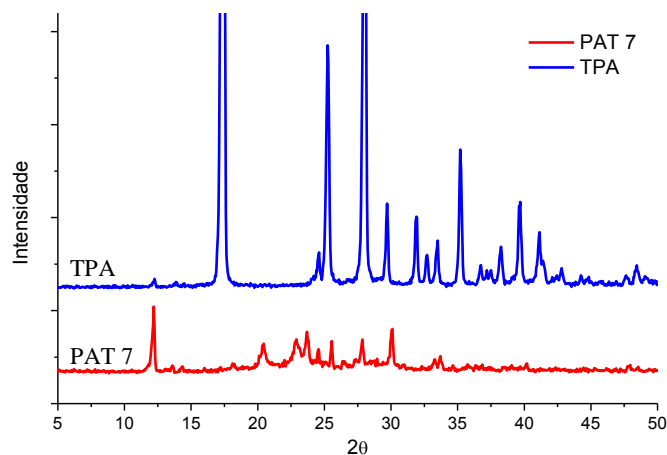


Figura 35. Difração de Raios X da poliamida PAT 7 em comparação ao monômero TPA.

Na Figura 36, a amostra PAF 111 apresenta dois picos de difração bem devinidos em $2\theta = 23$ e 24° e um pequeno pico em $2\theta = 26^\circ$, ocorrendo a formação de camadas interlamelares mais estreitas com cristais maiores e forças intermoleculares de maior intensidade que a poliamida PAF 20, com um pico em $2\theta = 26^\circ$ menos intenso com a indicação da formação de cristais menores, ou a presença de monômeros não reagidos. Os picos estreitos sugerem uma forma cristalina mais ordenada. A PAF 11 apresenta um pico mais largo em $2\theta = 26^\circ$, indicando a formação de uma poliamida com cristais menos ordenados. Esta forma cristalina menos ordenada sugerida pelos picos de difração mais largos pode ser explicada pela diminuição das forças intermoleculares das poliamidas aromáticas (109), que promovem a distorção da cadeia do polímero, o que dificulta a formação das ligações de hidrogênio e causando a diminuição da cristalinidade.

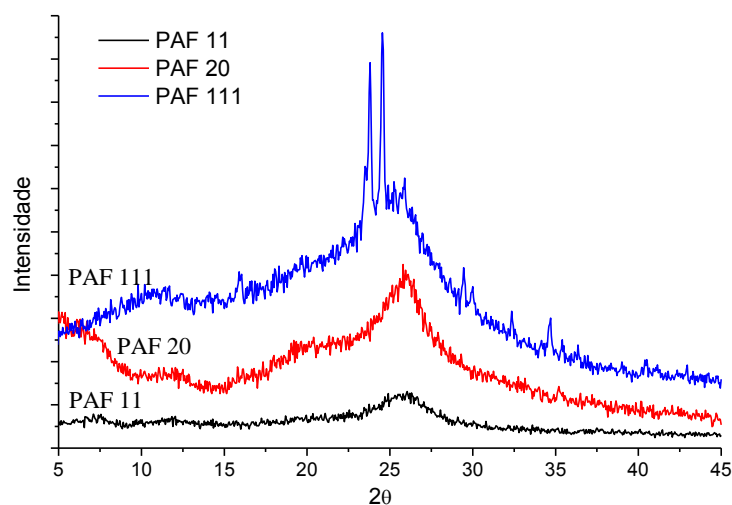


Figura 36. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) Fosforilação de Yamazaki-Higashi.

A fim de comprovar a formação de cristais mais definidos da PAF 111 pela presença dos picos mais estreitos, foi realizada uma comparação com o difratograma do monômero FDCA (Figura 37) e verificou-se que os dois picos são semelhantes. Este fato pode indicar a presença do monômero não reagido, porém os demais picos do FDCA não estão presentes na microestrutura da poliamida.

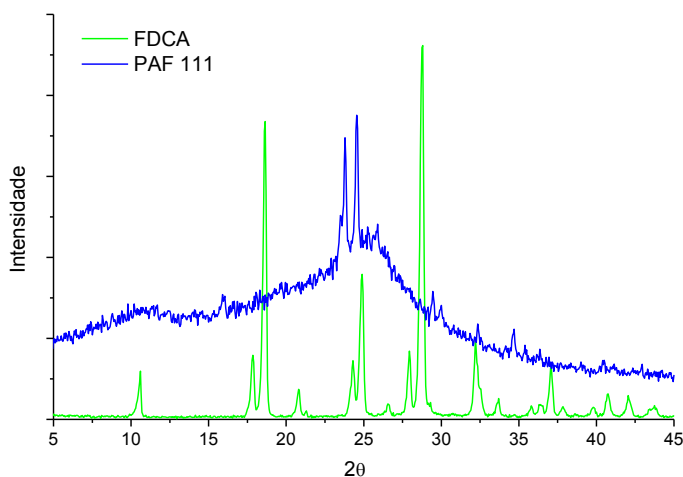


Figura 37. Difração de Raios X da poliamida PAF 111 em comparação ao monômero FDCA.

Estas características dos picos indicam que as poliamidas sintetizadas em reator (PAF 111 e PAF 20) apresentam maior intensidade na difração de raios X em função da melhor conformação das cadeias e do melhor empacotamento das mesmas. Na síntese em MO, em função de reação não ter sido completa e pela formação dos sub-produtos, observa-se a presença de um pico mais largo que aponta para uma conformação e empacotamento das cadeias mais empobrecido.

5.3.2 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando líquidos iônicos.

As poliamidas sintetizadas com líquidos iônicos também foram caracterizadas em relação as suas propriedades térmicas e físico-químicas. A Tabela 19 apresenta os resultados de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura máxima de degradação ($T_{dmáx}$) dessas poliamidas. A partir destes resultados, verifica-se tereftálica apresenta T_g de 279 °C e T_m entre 487 e 503 °C e a T_g das poliamidas furânicas não foram detectadas durante as análises de DSC.

Tabela 19. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas obtidas pela policondensação utilizando líquidos iônicos.

Amostra	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{dmáx} (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	577	634
PAT 8	---	503	552
PAT 10	279	487	542
PAF 12	---	n.d.	405
PAF 13	---	---	460
PAF 17	n.d.	---	497
PAF 21	---	---	519
PAF 22	n.d.	---	405

n.d.: não detectado

Na Figura 38 pode-se observar os termogramas das poliamidas sintetizadas com líquido iônico. Na Figura 38a observa-se que a estabilidade térmica da PAT 10 é superior que a PAT 8, sendo devido à síntese da primeira ter sido realizada em reator, que favorece o controle de reação e o aumento do tamanho das cadeias, em comparação à síntese em micro-ondas que não é possível o controle dos parâmetros de reação. Nos termogramas das poliamidas furânicas sintetizadas em MO (Figura 38b) e em reator (Figura 38c) verifica-se que a PAF 17 apresenta maior estabilidade térmica e maior T_{dmáx} do que a PAF 12 e que a PAF 21 e a PAF 13 são termicamente mais estáveis que a PAF 22. Este comportamento do gráfico indica que a adição de menor quantidade de TPP e do LI [BMIm]BF₄ interfere no processo reacional, promovendo maior dificuldade na dispersão dos monômeros e na retirada das moléculas de água formada durante a policondensação. Nestes termogramas também se confirma a presença de monômeros não reagidos na faixa de degradação entre 200 e 350 °C.

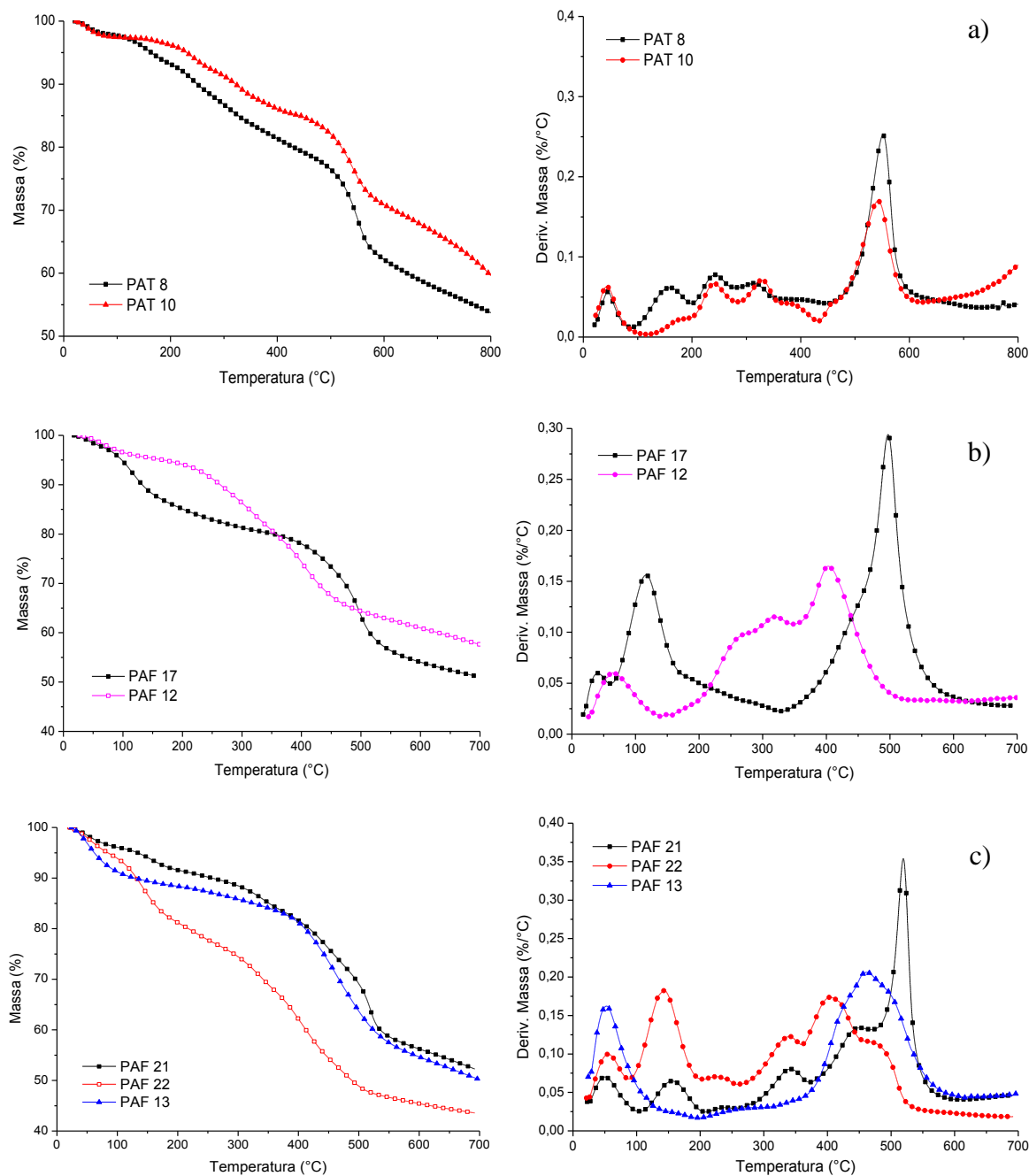


Figura 38. Termogramas das poliamidas furânicas sintetizadas a partir da adição de LIs: a) Poliamidas tereftálicas; b) Sínteses em MO; b) Sínteses em reator.

A determinação da temperatura de fusão (T_m) das poliamidas PAT 8, PAT 10 e PAF 12 estão identificadas na Figura 41. Observa-se que os picos de fusão das poliamidas tereftálicas estão mais bem definidos que a poliamida furânica, a qual não apresentou um pico, e sim uma queda no fluxo de aquecimento na faixa de 400 a 600 °C.

No termograma da Figura 39 também pode-se observar a presença de um pico exotérmico antes da fusão das poliamidas PAT 10 e PAF 12. Este pico exotérmico

observado é devido ao processo de cristalização a frio originado do rearranjo das regiões amorfas numa fase cristalina. A cristalização a frio ocorre durante o aquecimento do polímero, a partir do estado sólido, pois a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g), as cadeias adquirem mobilidade suficiente para se rearranjarem e formarem regiões cristalinas (110). Os picos referentes à cristalização a frio podem ser observados na faixa entre 300 e 410 °C (faixa entre a T_g e a T_m das poliamidas sintetizadas).

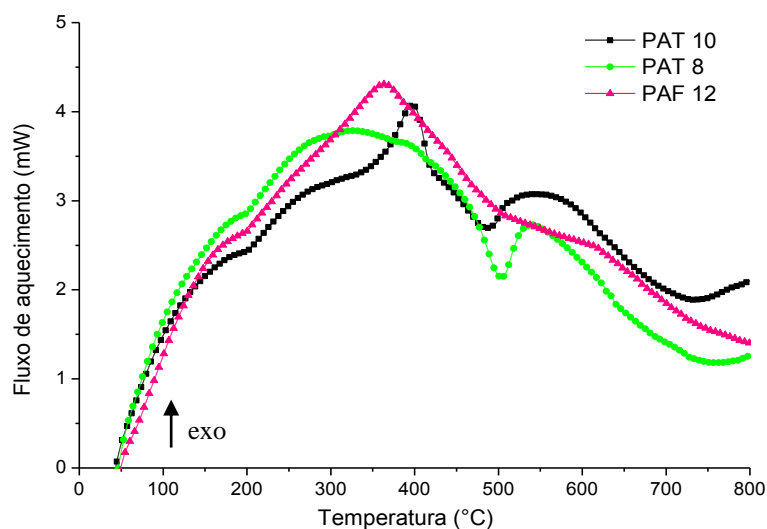


Figura 39. Curvas das poliamidas sintetizadas com adição de LI para determinação da T_m .

Este resultado está relacionado com o maior grau de cristalinidade e com a regularidade da estrutura molecular das poliamidas tereftálicas, em função da geometria linear da cadeia pela presença dos anéis aromáticos e pela facilidade do empacotamento entre essas cadeias.

A cristalinidade das PATs pode ser evidenciada pelos difratograma da Figura 40 que apresentam dois picos definidos em $2\theta = 20$ e 23° e a presença um halo mais largo em $2\theta = 28^\circ$.

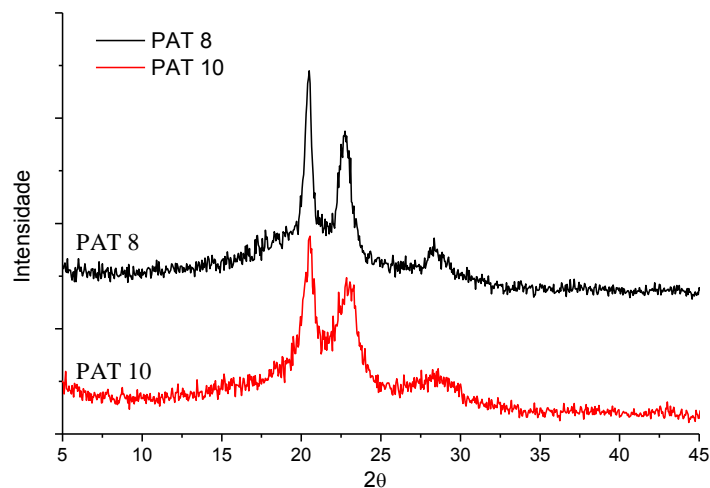


Figura 40. DRX das poliamidas sintetizadas com líquido iônico.

A presença dos picos das poliamidas PAT 8 e PAT 10, em $2\theta = 20^\circ$ e 23° , indica a formação de cristais mais definidos na cadeia das poliamidas, bem como a formação de uma estrutura mais ordenada, proporcionando melhor interação intermolecular entre as cadeias. Este resultado pode ser comprovado pelas análises térmicas, onde a PAT 8 e a PAT 10 apresentaram os maiores valores de $T_{dm\acute{a}x}$ (552 e 542 °C, respectivamente) e pela presença dos picos de fusão durante o processo de degradação destas poliamidas.

5.3.3 Propriedades das poliamidas obtidas a partir da formação do sal

Para a formação do sal da poliamida, foram escolhidos alguns solventes insolúveis nos monômeros, como por exemplo, o THF (tetrahydrofurano), o MIBK (metil-isobutilcetona) e H_2O (água destilada). Neste caso, vale a pena notar que a utilização da água como solvente para a reação de formação do sal é muito mais vantajosa, pois é mais barata e mais amigável ambientalmente em comparação com os demais solventes usados na preparação destas e de outras poliamidas comuns.

Para confirmar a formação do sal das poliamidas, foram realizadas análises termogravimétricas a fim de observar se ocorreria a degradação dos dois monômeros utilizados. Nas Figuras 41 e 42 verificam-se duas quedas de perda de massa nos termogramas, indicando que os dois reagentes (diamina e o diácido) estão presentes.

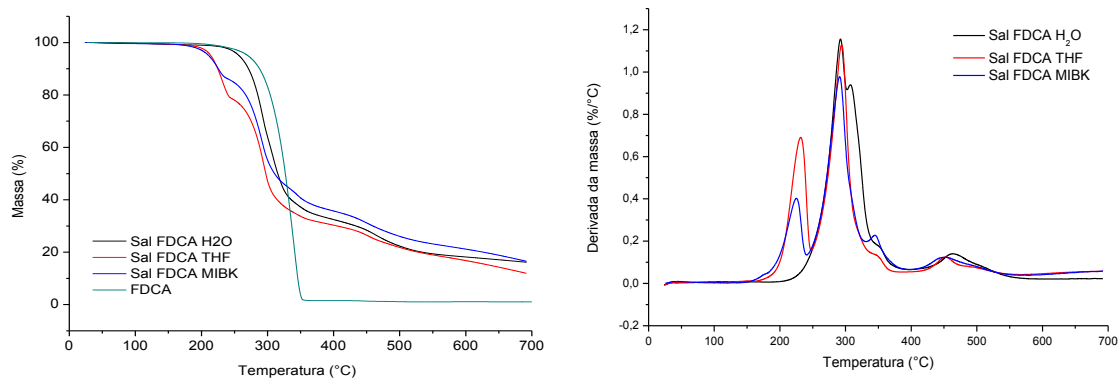


Figura 41. Termogramas de TGA e DTG do sal da poliamida furânica em diversos solventes.

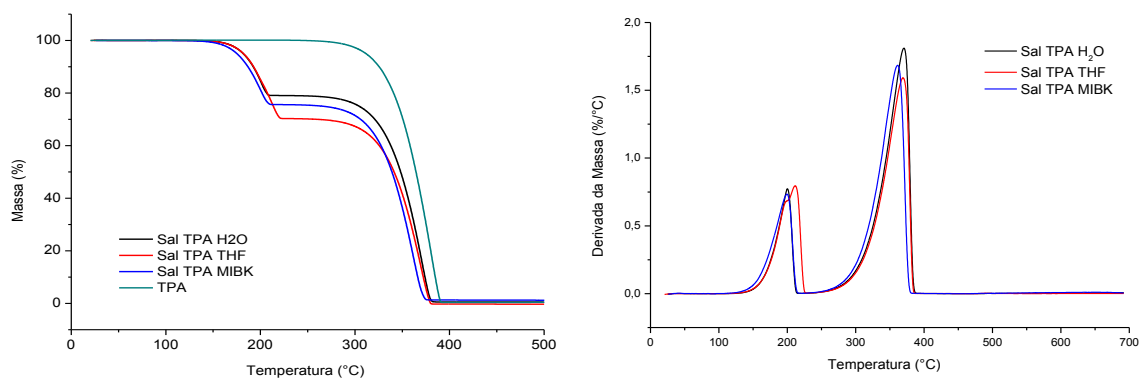


Figura 42. Termogramas de TGA e DTG do sal da poliamida tereftálica em diversos solventes.

Após a verificação das faixas de degradação do sal das poliamidas furânicas e tereftálicas, foram realizadas análises de TGA e DSC dessas poliamidas, onde os valores de temperatura de degradação e da temperatura de transição vítrea podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 20. Propriedades térmicas obtidas a partir da formação do sal das poliamidas.

Amostra	T _g (°C)	T _{dmáx} (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	634
PAF 23 ^a	240	472
PAF 25 ^a	---	483
PAF 26 ^b	301	503
PAF 27	---	397/567
PAT 29	---	365
PAT 30	---	353

^a Síntese com adição de [BMIm]BF₄

^b Síntese com adição de [BMIm]Cl

A Figura 43a apresenta o comportamento das poliamidas furânicas sintetizadas a partir da formação do sal em NMP (PAF 23, PAF 25 e PAF 26), com adição do agente condensante TPP e adição dos LIs ([BMIm]BF₄ e [BMIm]Cl) utilizados como solventes da reação. A PAF 26 possui maior estabilidade térmica, pois resistiu à temperatura um pouco mais elevada em comparação à PAF 23 e PAF 25. Na Figura 43b, observa-se que a estabilidade térmica das poliamidas PAT 29 e PAT 30 são um pouco inferiores a estabilidade térmica do monômero ácido (TPA). Isto se deve a pequena quantidade de poliamida formada, pela presença de monômeros não reagidos, e pelo fato da PPD ser um pouco solúvel nos solventes utilizados, interferindo na estequiometria da reação.

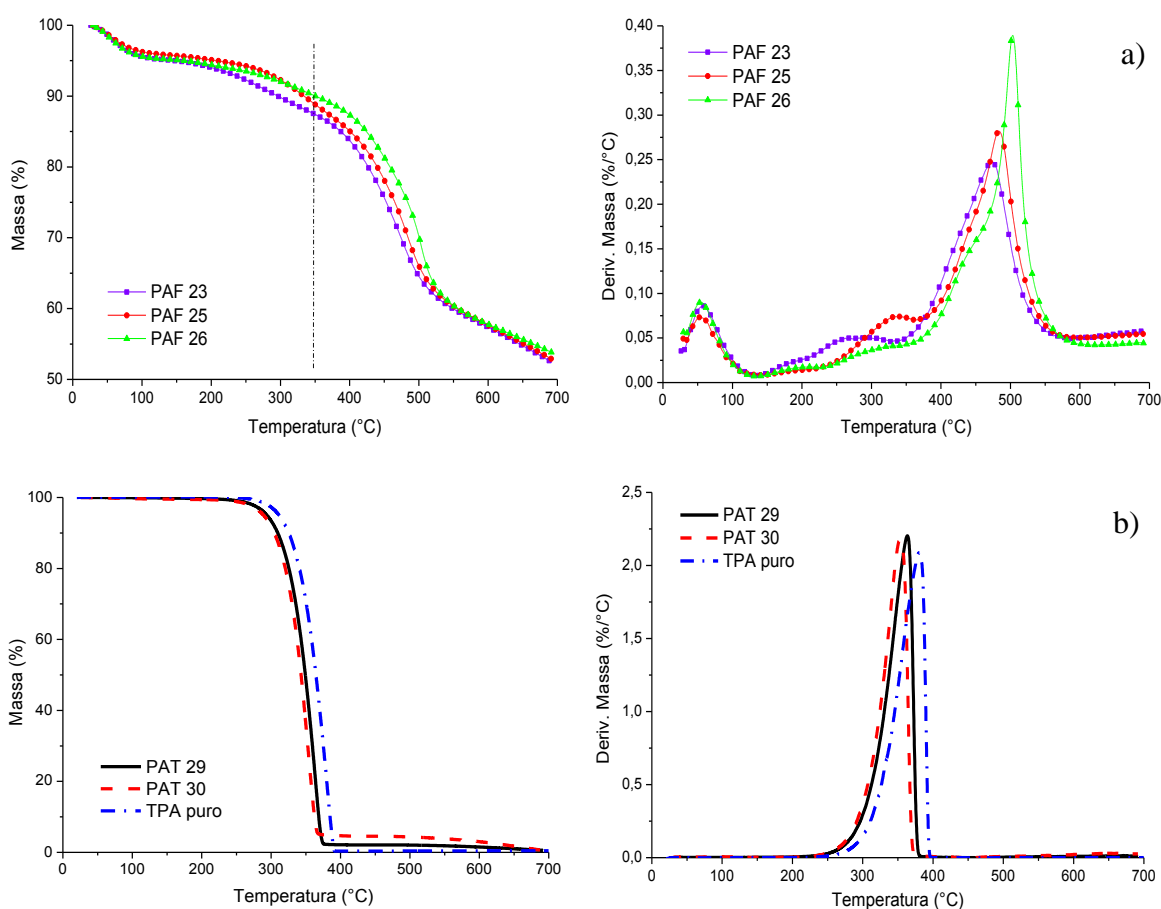


Figura 43. TGA das poliamidas a partir da formação do sal: a) Poliamidas furânicas; b) Poliamidas tereftálicas.

Nas propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas a partir da formação do sal pode-se verificar que a poliamida com [BMIm]Cl (PAF 26) apresentou temperatura máxima de decomposição mais elevada do que nas poliamidas sintetizadas com o [BMIm]BF₄ (PAF 23 e PAF 25), assim como um incremento na estabilidade térmica.

5.3.4 Propriedades das poliamidas obtidas pela utilização do cloreto de ácido como monômero

Os valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de máxima degradação das poliamidas obtidas a partir da polimerização *In situ* podem ser observados na Tabela 21. De maneira geral, observa-se que as propriedades térmicas dessas poliamidas tereftálicas estão muito próximas à fibra comercial, pois verifica-se que as poliamidas sintetizadas possuem temperaturas de degradação elevadas (na faixa de 590 a 750 °C).

Tabela 21. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas *In situ*.

Amostra	T _g (°C)	T _{dmáx} (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	634
PAT 37	---	417/627
PAT 38	---	312
PAT 39	---	457
PAT 40	n.d.	595/632
PAT 41	327	592
PAT 42	294	610
PAT 43	---	436/574
PAT 44	---	450
PAT 51	325	560
PAT 52	n.d.	637/755
PAT 54	251	573
PAT 56	n.d.	649/752
PAT 57	n.d.	637/746
PAT 61	n.d.	651/755
PAT 63	244	---

n.d.: não detectado

Observando os valores de T_g das poliamidas PAT 41, PAT 42 e PAT 51, pode-se confirmar as excelentes propriedades térmicas semelhantes às propriedades da fibra comercial. Este comportamento pode estar relacionado com a maior interação entre as cadeias, formando uma estrutura mais rígida e uniforme.

Nas reações de 4h (Figura 44a), observa-se que a estabilidade térmica das amostras PAT 40 e PAT 41 são superiores com relação às amostras PAT 38 e PAT 39, pois se verifica um percentual maior de perda de massa na faixa de degradação do ácido

tereftálico. Isto indica a presença de grande quantidade de monômero não reagido. Nas reações de 6h (Figura 44b), observa-se melhor estabilidade térmica nas poliamidas PAT 42 e PAT 43 em comparação à PAT 44, pois é observado um percentual muito grande de perda de massa na faixa de degradação do monômero ácido.

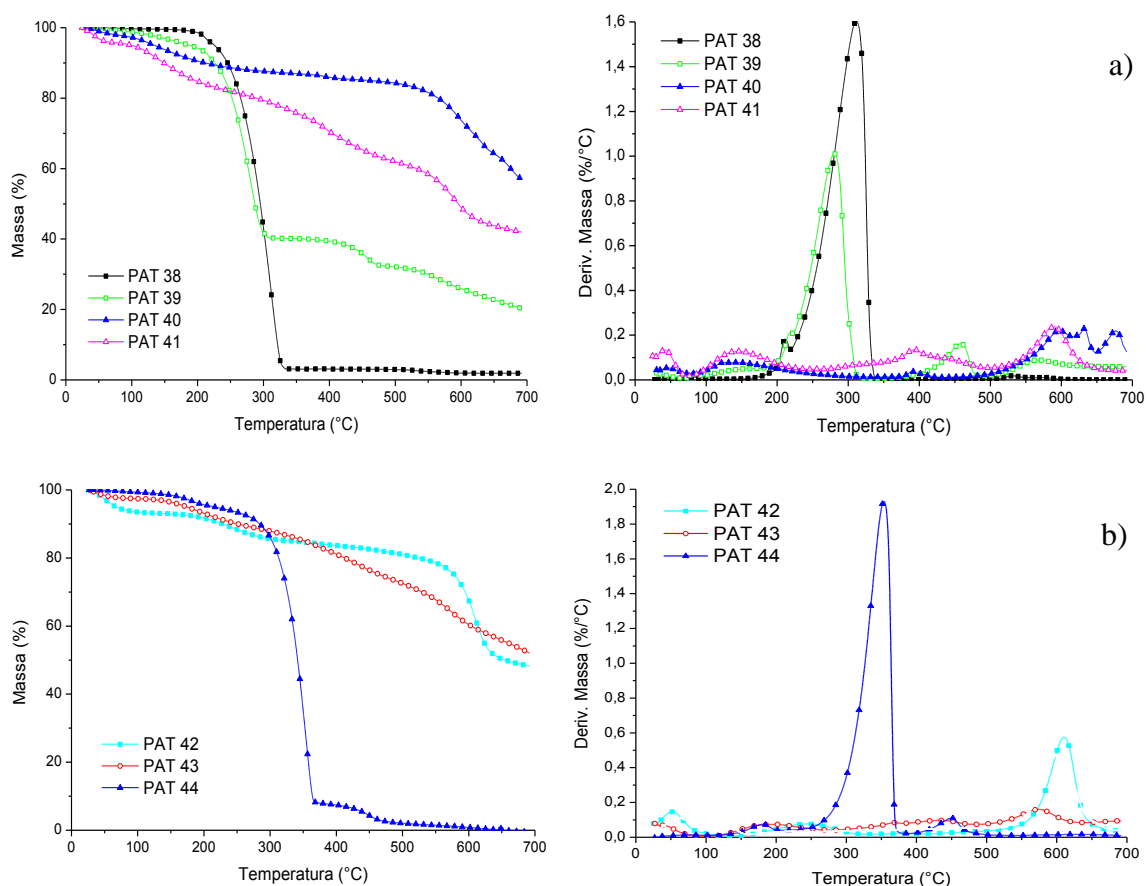


Figura 44. Termogramas das poliamidas sintetizadas a partir da polimerização *In situ*: a) Reação de 4h; b) Reação de 6h.

Com a comprovação das propriedades térmicas das poliamidas tereftálicas serem muito semelhantes às propriedades da fibra comercial, verificou-se a importância da realização das sínteses das poliamidas furânicas. Porém, como existiram muitas dificuldades na obtenção do cloreto de furoíla a partir deste método reacional (polimerização *In situ*), foram realizadas sínteses das poliamidas furânicas a partir da utilização do cloreto de acila previamente preparado.

A Tabela 22 expõe as principais propriedades térmicas das poliamidas furânicas e tereftálicas a partir da obtenção dos cloretos de acila e posterior policondensação.

Tabela 22. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas a partir do cloreto de acila.

Amostra	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{dmáx} (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	577	634
PAF 47	245	---	465/805
PAT 48	---	---	677/797
PAT 53	---	---	639/737
PAT 58	---	---	642/751
PAT 74	241	700	604/738
PAT 76	236	713	631/734
PAF 80	235	727	447/754
PAF 81	233	---	443/737
PAF 108	239	---	273/373
PAF 114	255	---	426
PAF 128	232	---	281/357
PAF 132	231	---	243/353
PAF 156	264	---	464
PAF 168	253	---	256/489

Observa-se que os valores de T_g das poliamidas estão na faixa de 230 °C a 265 °C, mesma faixa observada nas poliamidas furânicas sintetizadas pelos métodos reacionais já descritos (seção 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3).

Porém, com relação à temperatura de fusão, observa-se que tanto nas poliamidas PAT 74 e PAT 76, quanto na PAF 80, o valor de T_m é superior à fibra comercial, acima de 700 °C. Este comportamento está diretamente relacionado às forças de interação intermoleculares que promovem maior interação entre as cadeias, promovendo um aumento da energia na rede cristalina do polímero. Esta energia coesiva adicional reforça a região cristalina, promovendo o aumento da T_m.

Os termogramas das poliamidas sintetizadas com os cloretos de acila (Figuras 45a e 45b) apresentaram duas faixas de degradação entre 440 e 800 °C para as poliamidas furânicas e tereftálicas. Na faixa de 440 a 500 °C verifica-se a temperatura de degradação das PAFs. Entre 500 e 800 °C verifica-se a degradação das PATs e dos anéis aromáticos sendo atribuído ao rearranjo das moléculas de carbono residual.

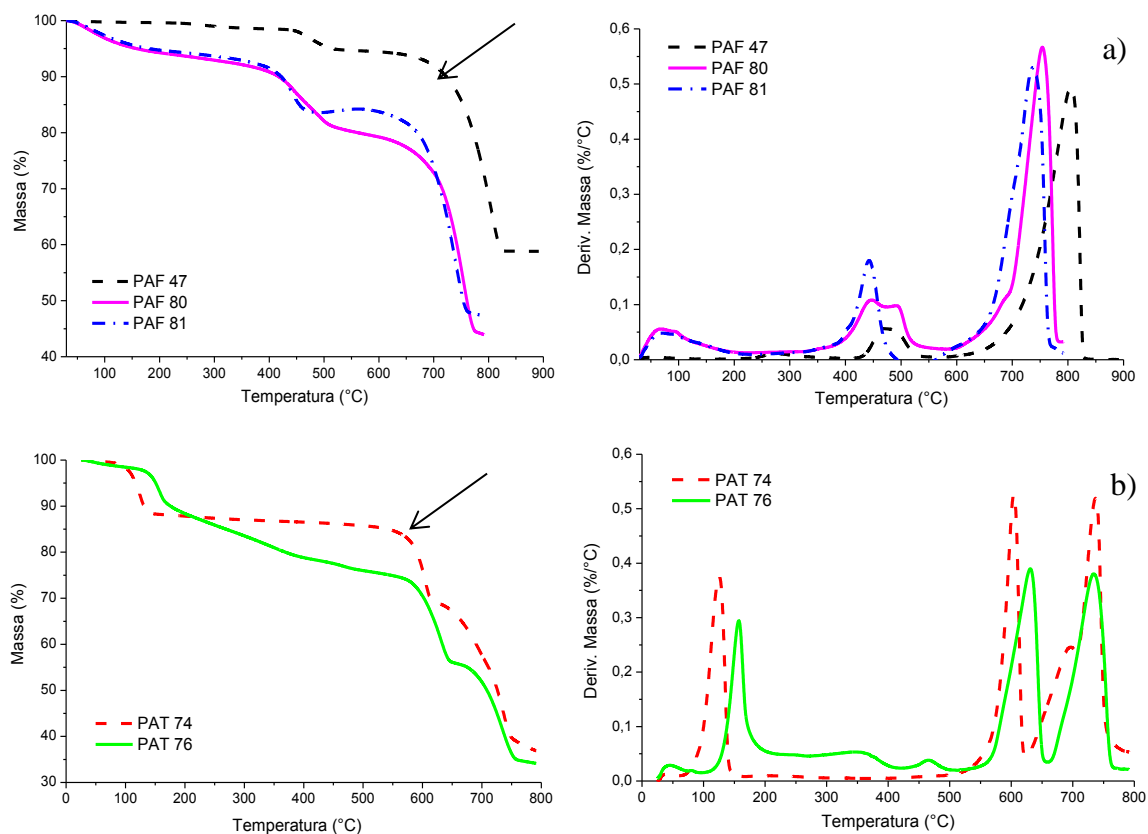


Figura 45. Análise termogravimétrica das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) Síntese com FDCI e PPD e b) Síntese com TPCI e PPD.

A partir das análises de DRX, observa-se na Figura 46 que a poliamida PAF 80 apresenta um pico estreito em $2\theta = 30^\circ$, verificando a formação de cristais grandes de forma ordenada. Na amostra PAF 81, três picos são observados, onde em $2\theta = 19^\circ$ e 30° ocorre a formação de cristais pequenos e de menor intensidade. O pico a $2\theta = 34^\circ$ pode ser atribuído a um rearranjo molecular, ocorrendo o aumento do tamanho dos cristais e uma diminuição das camadas interlamelares do polímero.

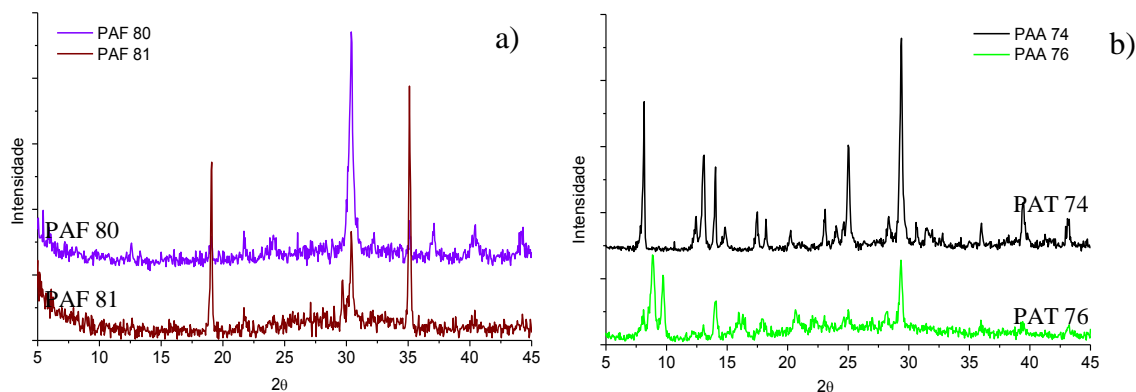


Figura 46. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) Reação com FDCI e PPD; b) Reação com TPCI e PPD.

A Figura 46b apresenta os picos de difração das poliamidas PAT 74 e PAT 76. Verifica-se que estes difratogramas apresentam maior número de picos estreitos, indicando uma forte relação com o arranjo das cadeias cristalinas do polímero e com a distância entre as camadas adjacentes, que interagem principalmente por forças de van der Waals e pela sobreposição de elétrons π dos anéis aromáticos.

5.3.5 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando TPP como agente condensante.

As propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas com TPP como agente condensante da polimerização estão apresentadas na Tabela 24.

Tabela 23. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas utilizando TPP como agente condensante.

Amostra	T_g (°C)	$T_{dmáx}$ (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	634
PAF 97	n.d.	468
PAF 98	n.d.	473
PAF 99	---	291/453
PAF 100	226	467
PAF 121	216	459
PAF 127	---	465
PAF 129	243	458
PAF 154	---	489
PAF 166	232	489
PAF 167	239	453
PAF 172	281	481
PAF 173	237	425
PAF 174	286	476
PAF 177	240	451
PAF 183	---	489
PAF 188	---	483
PAF 189	---	494
PAF 199	267	483

n.d. – não detectado.

Analisando os termogramas de algumas poliamidas sintetizadas com TPP (Figura 47), verifica-se que a poliamida PAF 172 apresenta maior estabilidade térmica (420 °C) com perda de massa de 33% quando comparado com as poliamidas PAF 97, 100 e 166 (estabilidade de 390 °C e perda de massa entre 24 e 31%). Estes resultados também são comprovados pelos valores de T_g (Tabela 24), apresentando uma diferença de até 50 °C da PAF 172 para as demais poliamidas furânicas.

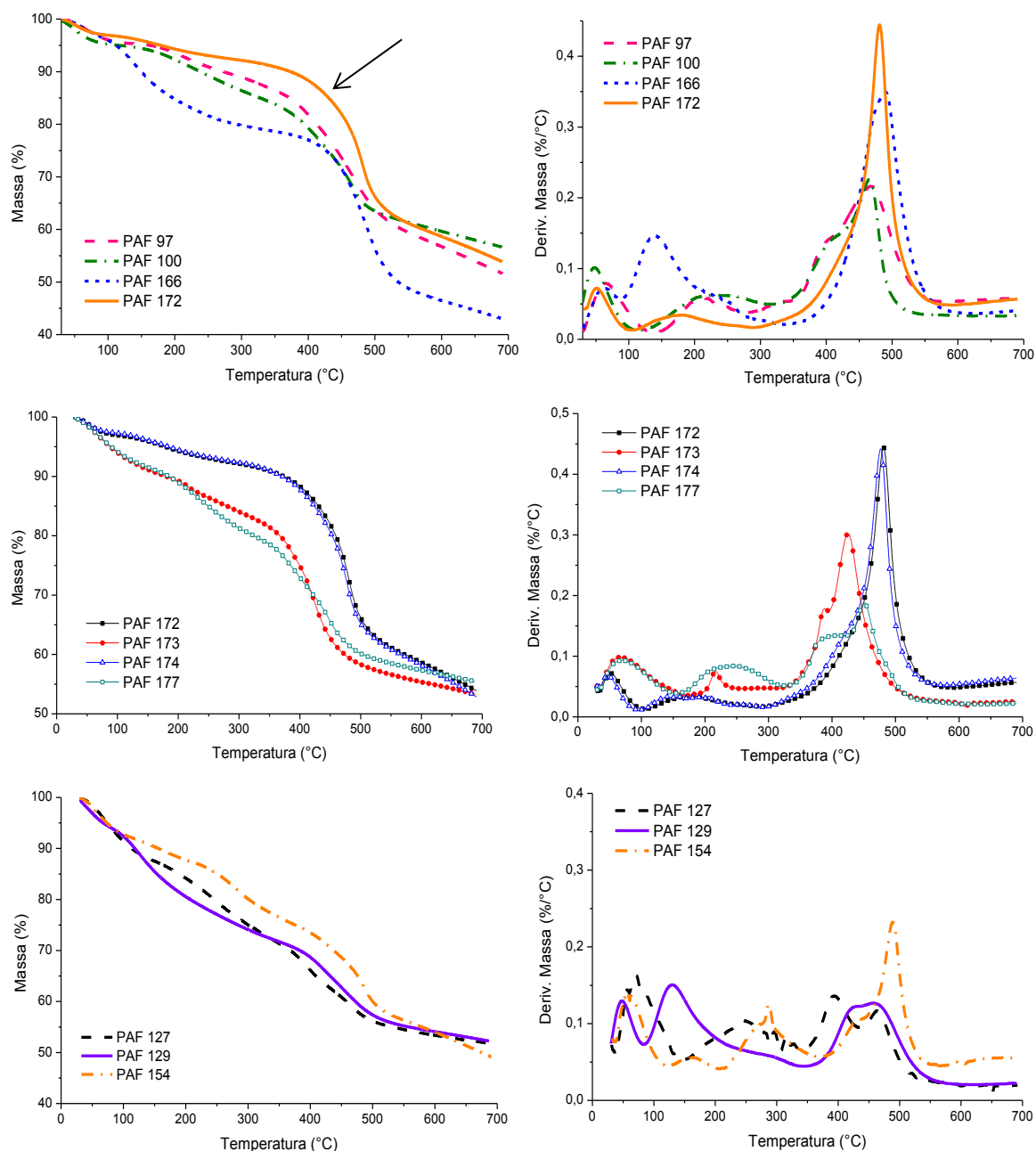


Figura 47. Curvas de TG e DTG das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: a) TPP como agente condensante; b) Alteração na utilização de LiCl, atmosfera inerte e pressão reduzida; c) Poliamidas sintetizadas com diferentes solventes.

Nos termogramas das poliamidas obtidas a partir da alteração na utilização de LiCl, atmosfera inerte e pressão reduzida (Figura 47b), identifica-se que as amostras que apresentaram estabilidade térmica elevada foram sintetizadas sem a adição de LiCl (PAF 172 e PAF 174). Avaliando as propriedades térmicas das poliamidas furânicas a partir da mudança de solvente (Figura 47c), observa-se que a PAF 154 (DMF) apresentou estabilidade térmica um pouco superior que as poliamidas sintetizadas com DMAc e NMP (PAF 127 e PAF 129, respectivamente). Percebe-se que esta característica pode estar relacionada com a viscosidade elevada da PAF 154 (146 mL/g), mas também pode estar sendo afetada pela solubilidade e polaridade do solvente.

A partir desta avaliação, percebe-se que o progresso da polimerização pode ser diretamente afetado pelas interações específicas do solvente com os grupos funcionais dos reagentes, ou seja, a reatividade do grupo funcional pode ser alterada a partir da interação com o solvente (104). A fim de compreender melhor a importância da solvatação no resultado final de uma polimerização, realizou-se o estudo da cinética de degradação das poliamidas furânicas com o objetivo de avaliar a relação entre a estabilidade térmica e a microestrutura das poliamidas.

5.3.5.1 Estudo da cinética de degradação das poliamidas furânicas sintetizadas com TPP como agente condensante

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a relação entre a estabilidade térmica e a microestrutura das poliamidas furânicas sintetizadas com diferentes solventes.

Na Figura 48 são observados três estágios de degradação nas faixas de 50-100 °C (estágio I), 150-250 °C (estágio II) e 300-600 °C (estágio III), respectivamente. Para a poliamida PAF 97 (sintetizada com NMP), a porcentagem de polímero que degradou no terceiro intervalo foi de 33%, enquanto que para a amostra PAF 98 (sintetizada com DMAc) foi de 28%. A massa residual foi de 51% e 60% para as amostras PAF 97 e PAF 98, respectivamente. A concentração do polímero pode não estar correlacionada com a conversão de polímero na síntese, porque as curvas termogravimétricas são uma soma de fenômenos físicos e químicos que ocorrem aleatoriamente. No entanto, a diferença observada entre os intervalos de temperatura da terceira faixa de degradação, sugere que os solventes utilizados provocam alterações na microestrutura das poliamidas, como por exemplo, o empacotamento molecular.

Além disso, as análises de DRX mostraram diferenças na formação de cristais. Semelhante às poliamidas aromáticas comerciais, a poliamida furânica não apresenta um ponto de fusão preciso, portanto, a temperatura é mais elevada e a degradação é dificultada pela sua microestrutura.

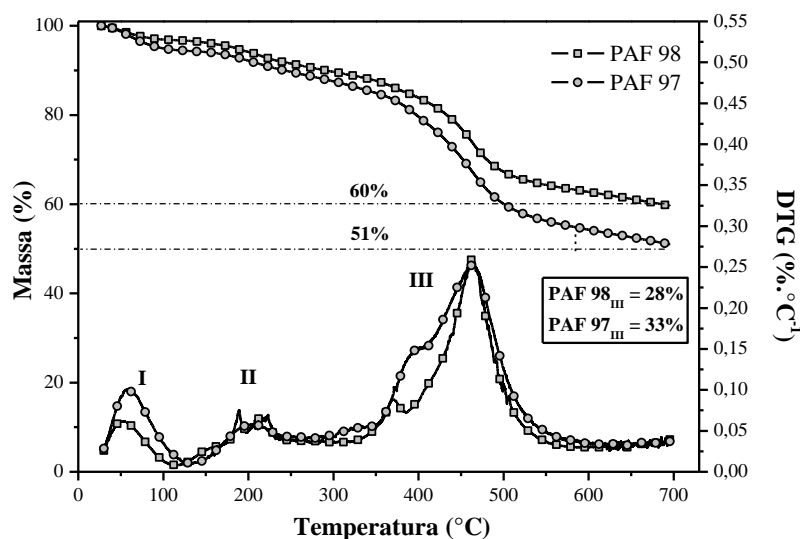


Figura 48. Análise de TGA obtida para o estudo cinético da PAF sintetizada com diferentes solventes.

A faixa de degradação III foi selecionada para análise porque representa a degradação da cadeia principal da poliamida. O progresso da reação de degradação (α) foi determinado apenas nessa região e os valores de α entre 0 e 1 são correspondentes à esta faixa de degradação. O aumento da taxa de aquecimento desloca a degradação a temperaturas mais elevadas. Este deslocamento linear permite a aplicação de métodos cinéticos, tais como o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) isoconversional (94,96). A Figura 49 mostra o ajuste linear pelo método FWO. A faixa de ajuste linear é $\alpha = 0,05-0,8$. Os ajustes lineares foram determinados com um intervalo de confiança de 95% e os coeficientes de correlação (r) para todos os ajustes variou 0,9985-0,1000.

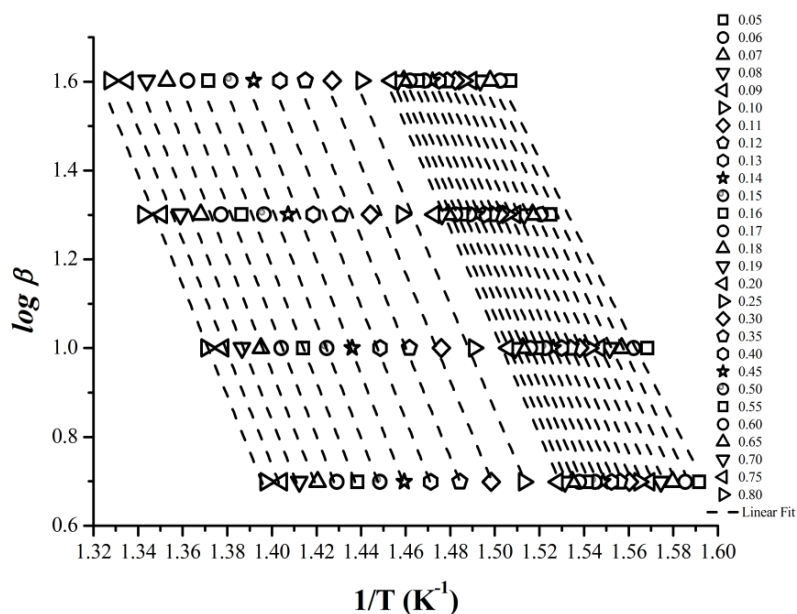


Figura 49. Ajuste linear do método FWO.

A E_a foi obtida pelo ajuste da inclinação da reta (inclinação = E_a/R), cujos resultados são mostrados na Figura 50. Na faixa de temperatura de 300 °C a 600 °C, os valores de E_a foram determinados nas faixas de 178-238 kJ/mol e 301-357 kJ/mol para amostras PAF 97 e PAF 98, respectivamente. Para algumas poliamidas estudadas pela literatura, a E_a exibe valores próximos dos obtidos com a poliamida sintetizada com NMP (PAF 97). Por exemplo, Herrera *et al.* (111) apresentaram valores de 162, 91 e 164 kJ/mol para as poliamidas PA6, PA66 e PA612, respectivamente (com degradação na faixa de 250-475 °C). Gu *et al.* (112) mostraram E_a de 197 kJ/mol de uma poliamida semi-aromática contendo benzoxazola a uma temperatura de degradação de aproximadamente 425 °C e Amintowlieh *et al.* (113) apresentou um valor de 201 kJ/mol para a PA6 em 437 °C. Estes valores estão previstos para as poliamidas não aromáticas, onde as variações entre elas resultam das variações no seu grau de cristalinidade e a concentração de grupos amida por unidade repetitiva. Os valores esperados para uma poliamida aromática, tal como Kevlar[®], estão na faixa de 300 kJ/mol e 200 kJ/mol sob atmosfera de nitrogênio e atmosfera de ar, respectivamente.

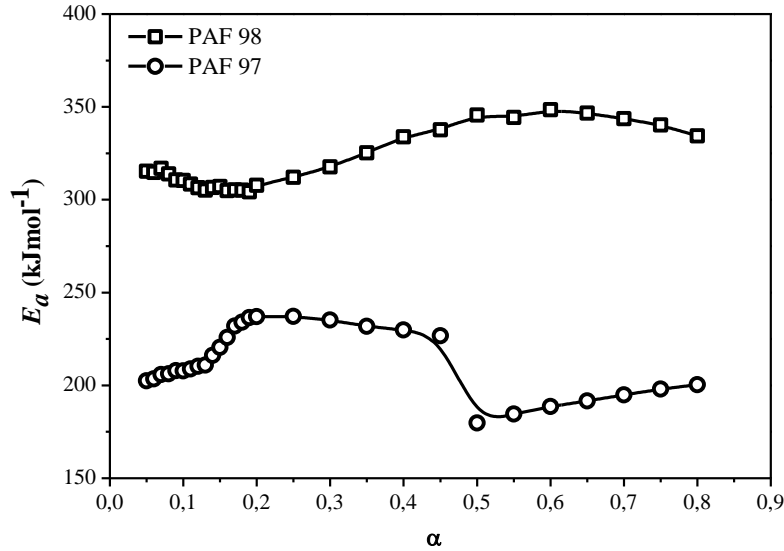


Figura 50. Evolução da E_a em função do progresso da reação de degradação correlacionada à cadeia principal das poliamidas furânicas.

A partir da Equação (3), utilizando os valores de E_a do método de FWO, os dados experimentais do mecanismo cinético no estado sólido foram estimados e mostrados na Figura 51. Para sobrepor os dados experimentais, foram utilizados quatro grupos de equações teóricas. Estes grupos correspondem às equações mostradas na Tabela 4. Nas conversões mais baixas, com valores de α até 0,15, o mecanismo cinético observado para todas as amostras variou de R1 a F1, o que corresponde a uma reação controlada sobre a superfície e uma nucleação aleatória, respectivamente.

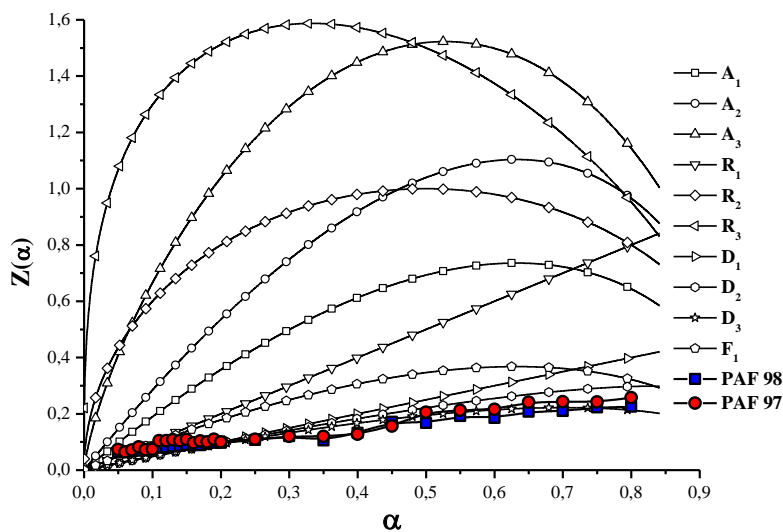


Figura 51. Curvas teóricas e dados experimentais obtidos pelo método de Criado.

A predominância de R1 (Tabela 4) no início da degradação é esperada, porque tanto a estrutura empacotada da poliamida como a elevada temperatura de fusão deste material (que é próxima da temperatura de degradação), faz que a degradação seja dificultada, ou seja, por meio de um mecanismo de difusão que ocorre de dentro para fora. Em contraste, a sobreposição com o mecanismo F1 sugere que a formação de núcleos na degradação inicial pode estar correlacionada com a eliminação de oligômeros com massas moleculares menores. Nesta fase da degradação, as amostras PAF 97 e PAF 98 apresentam comportamento similar. Após $\alpha = 2$ as duas poliamidas mudaram o comportamento de degradação para D3, ou seja, a degradação foi favorecida pela quebra heterogênea ao longo das cadeias. Isto já era esperado, pois uma vez que α é igual a 0,2, a temperatura já é maior que 360 °C, o que corresponde à quebra das ligações de hidrogênio próximo da temperatura de fusão.

Observa-se então, que as amostras não apresentaram diferenças relacionadas com os seus mecanismos cinéticos, mas, no entanto, a diferença da E_a pode ser um resultado da orientação cristalina e do número de ligações de hidrogênio presentes na microestrutura de cada poliamida, visto que a E_a da poliamida sintetizada com o solvente NMP é inferior à poliamida sintetizada com DMAc, devido à dificuldade de sua solvatação.

Na Figura 52, a poliamida PAF 98 apresenta dois picos de difração em $2\theta = 21$ e 22° . Os picos de difração estreitos sugerem uma forma cristalina mais ordenada. Este padrão de difração de raios X indica a presença do estado semicristalino formado durante a policondensação (56). Já a poliamida PAF 97 apresenta um halo mais largo em $2\theta = 22^\circ$, indicando que o polímero é amorfo, porque o solvente NMP apresenta menor solvatação, impedindo a formação de cristais na cadeia. Este resultado pode ser explicado pela diminuição das forças intermoleculares das poliamidas aromáticas (57), ocorrendo maior distorção da cadeia polimérica, dificultando as ligações de hidrogênio e causando a diminuição da cristalinidade.

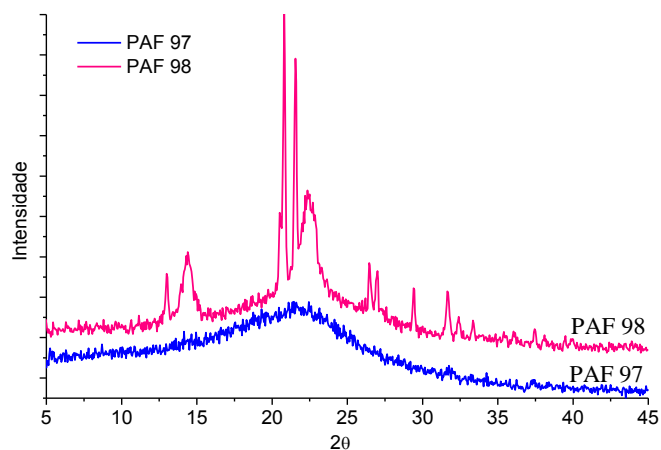


Figura 52. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: b) TPP como agente condensante.

A Figura 53 ilustra a estrutura provável da PAF 97, sugerindo uma menor interação entre as camadas, bem como pelo menor número de ligações de hidrogênio em comparação com a estrutura atribuída à PAF 98. Neste caso, uma maior interação lamelar é formada devido ao maior número de ligações de hidrogênio. O comportamento destas estruturas pode estar relacionado com a cristalinidade das poliamidas, bem como a análise de difração de raios X apresentados. A poliamida PAF 98 exibe formas cristalinas mais definidas, devido ao maior poder de solvatação do DMAc (109). As forças de interação entre as cadeias de poliamida também aumentam as interações entre as lamelas, facilitando a formação de ligações de hidrogênio entre a carbonila e os grupos amina, e as forças envolvidas no empilhamento aromático.

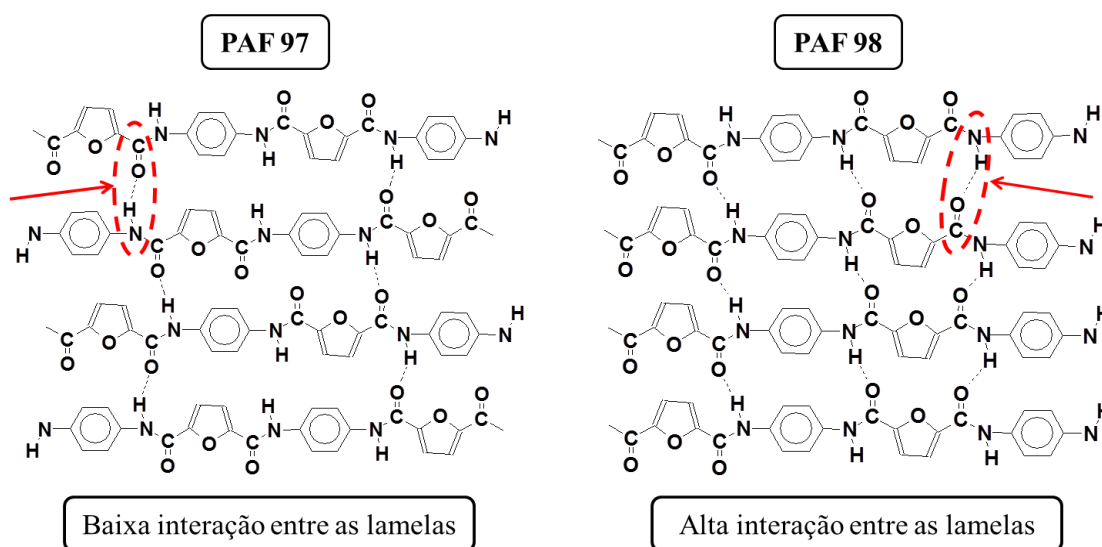


Figura 53. Orientação lamelar das poliamidas sintetizadas com diferentes solventes.

Então, observou-se que a reatividade do grupo funcional pode ser alterada pela interação específica com o solvente. Estes resultados demonstraram que os melhores sistemas de solvatação tem um efeito sobre a degradação das poliamidas. Desta maneira, as formas cristalinas mais definidas sugerem que a utilização do DMAc como solvente pode ser favorável devido ao seu maior grau de liberdade e ao seu menor impedimento estérico em comparação ao solvente NMP, permitindo um maior empacotamento do polímero durante a síntese, assim como melhores propriedades térmicas.

5.3.6 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando Ti(OBu)₄ e Ti(OiPr)₄ como catalisadores.

Após a discussão da eficiência dos catalisadores ácidos nas reações de policondensação e depois da realização das sínteses de poliamidas furânicas utilizando os catalisadores de titânio, foram determinadas algumas propriedades destas poliamidas. As propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas estão apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas com os catalisadores de Ti.

Amostra	T _g (°C)	T _{dmáx} (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	634
PAF 72	224	427
PAT 73	---	293/652
PAF 82	210	415
PAF 88	284	262
PAF 89	284	267
PAF 169	281	270
PAF 170	287	266
PAF 171	286	270/441
PAF 176	289	276
PAF 178	255	253
PAF 101	---	263/431
PAF 104	---	278
PAF 125	263	---
PAF 131	262	331/455

Observa-se que os valores de T_g dessas poliamidas não apresentaram alteração significativa. Isto indica que a presença do LiCl e a mudança no tempo de aplicação de

atmosfera inerte e pressão reduzida não interferem no empacotamento e na rigidez das cadeias formadas.

A partir dos termogramas da Figura 54a, observa-se maior estabilidade térmica das poliamidas PAF 72 e PAF 82 (polimerização utilizando catalisador $Ti(OBu)_4$) em comparação à PAF 88 onde a temperatura máxima de degradação está faixa da degradação dos monômeros ($262\text{ }^{\circ}C$), indicando a presença de monômeros não reagidos.

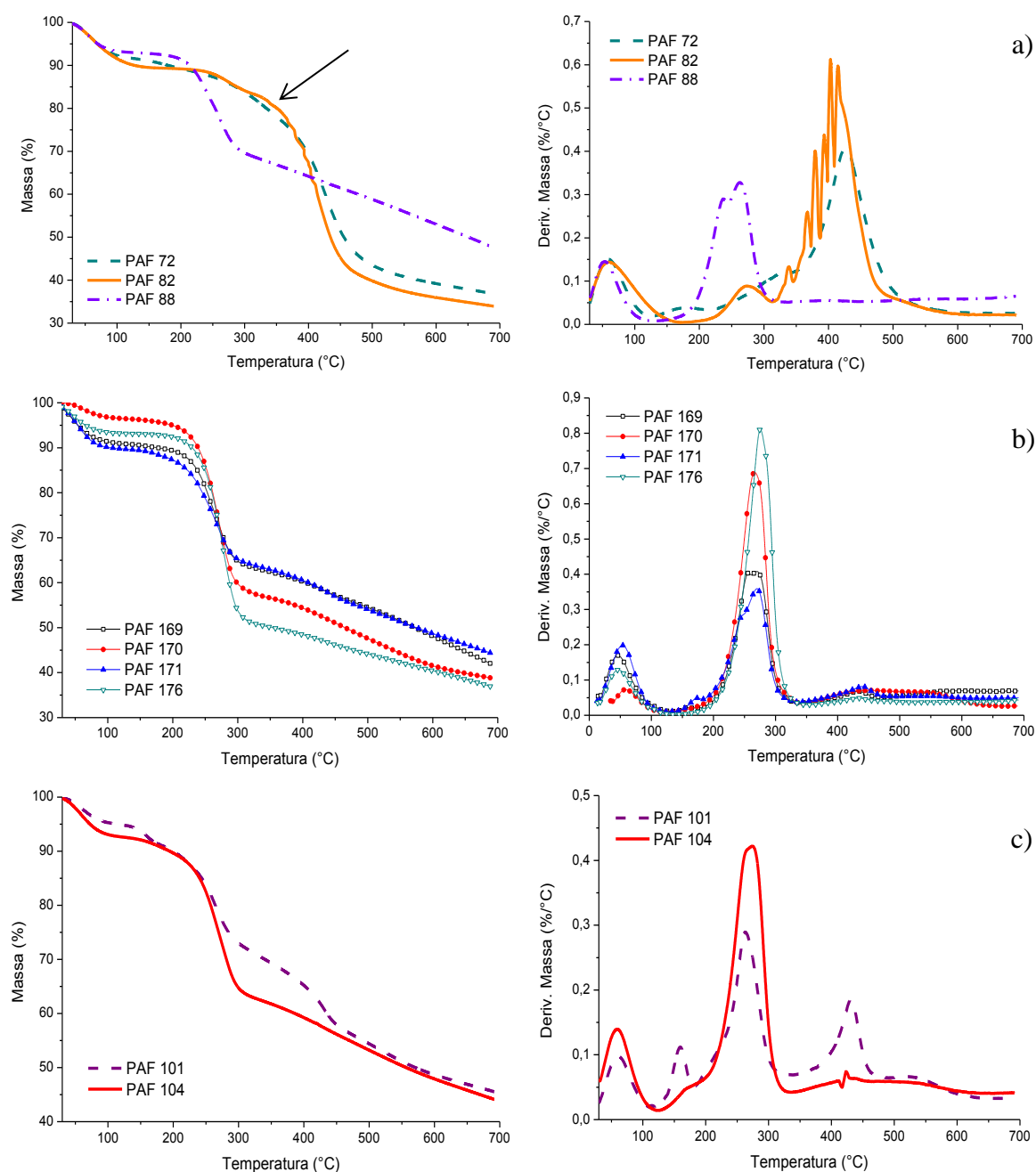


Figura 54. Análise termogravimétrica das poliamidas sintetizadas: a) com $Ti(OBu)_4$ em solvente NMP; b) pela utilização de LiCl, atmosfera inerte e pressão reduzida; c) com $Ti(OiPr)_4$ e diferentes solventes.

Avaliando a variação no tempo de aplicação da atmosfera inerte e da pressão reduzida, bem como a utilização de LiCl, percebe-se, na Figura 54b, que as poliamidas PAF 170 e PAF 176 (sintetizadas sem adição de LiCl) apresentaram melhor estabilidade térmica que a PAF 169 e a PAF 171. Esta característica indica que a utilização de LiCl neste método de reação pode estar colaborando para o maior percentual de absorção de umidade, bem como afetando a estabilidade hidrolítica do material. Na Figura 54c são apresentados os termogramas das poliamidas PAF 101 (sintetizada com DMAc) e PAF 104 (sintetizada com NMP), onde se percebe maior estabilidade da PAF 101. Estes resultados demonstraram que o melhor sistema de solvatação tem efeitos sobre a degradação das poliamidas.

Na Figura 55, pode-se verificar que a amostra PAF 88 apresenta dois picos de menor intensidade em $2\theta = 15$ e 27° , com indicativo da formação de cristais menores com forças intermoleculares menos intensas. A poliamida PAF 176 também apresenta dois picos em $2\theta = 15$ e 27° , porém mais intensos e definidos, sugerindo melhor regularidade na conformação do polímero.

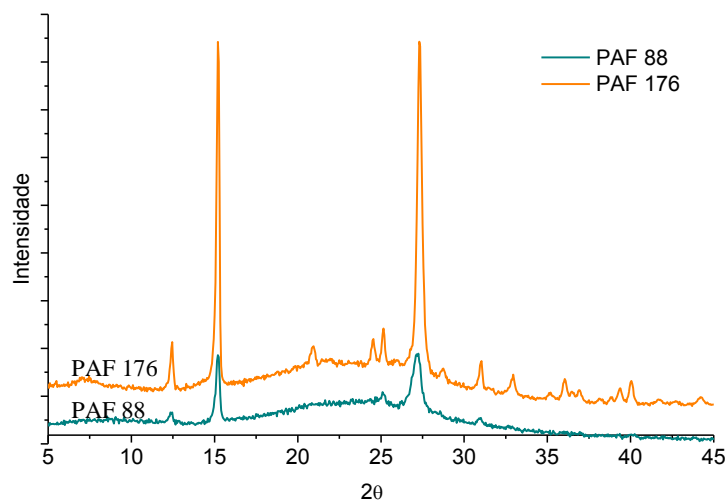


Figura 55. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir dos modelos de reação: c) Catalisador $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

5.3.7 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação utilizando o monômero FDMe.

Após discussão das sínteses das poliamidas furânicas utilizando o éster furânico como monômero (item 5.1.7), observou-se que as poliamidas apresentaram valores elevados de viscosidade em função da purificação do monômero a partir do processo de

esterificação. Com base nesses resultados, as poliamidas foram caracterizadas pelas técnicas de TGA e DSC, a fim de comprovar o bom desempenho do FDMe no processo de policondensação. A Tabela 25 apresenta esses resultados.

Tabela 25. Propriedades térmicas das poliamidas obtidas a partir do monômero FDMe.

Amostra	T _g (°C)	T _{dmáx} (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	634
PAF 145	235	446
PAF 147	269	274/563
PAF 151	286	440
PAF 191	281	---
PAF 192	254	---

Os termogramas da Figura 56a mostram estabilidades térmicas e temperaturas máximas de degradação na mesma faixa que os métodos de reações já discutidos anteriormente, apresentando maior percentual de perda de massa na faixa de temperatura de 440 °C a 560 °C. A partir das análises de DSC, observa-se que os valores de T_g são elevados, principalmente na PAF 151, com T_g = 286 °C. Este resultado está diretamente ligado com o maior empacotamento das cadeias a partir das forças intermoleculares presentes.

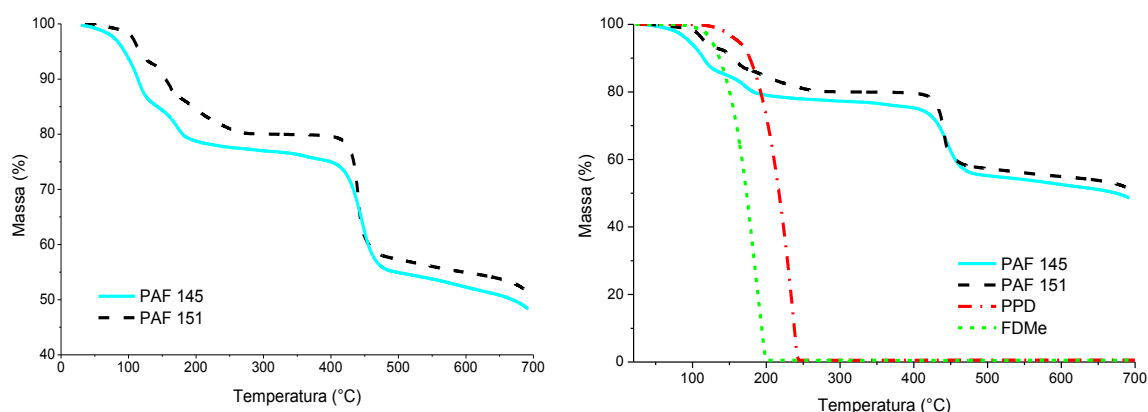


Figura 56. a) Análise de TGA das poliamidas furânicas sintetizadas com FDMe; b) Comparação das amostras com a temperatura de degradação da PPD.

O elevado grau de cristalinidade das poliamidas sintetizadas foi confirmado pela difração de raios X, observando nos seus difratogramas (Figura 57) a presença de dois

sinais intensos de difração a $2\theta = 27^\circ$ e 32° . A poliamida PAF 145 apresenta picos mais intensos que a PAF 151, podendo significar que esta amostra contém cristais maiores, ordenados e mais definidos, devido ao espaço disponível nas cadeias, permitindo o crescimento cristalino.

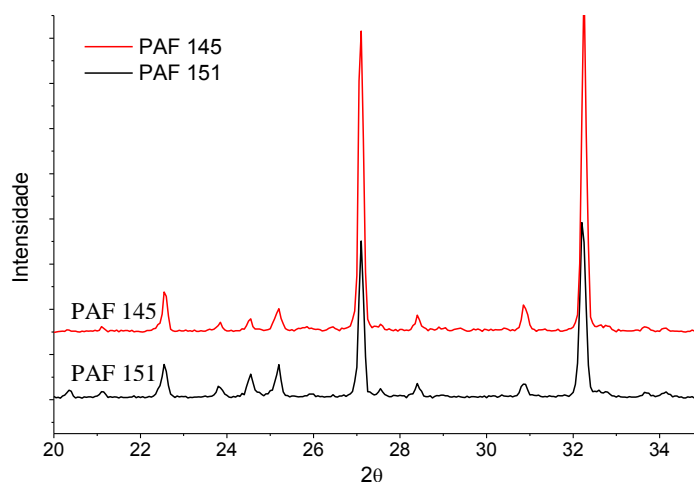


Figura 57. DRX das poliamidas sintetizadas com FDMe.

A partir desses resultados, observou-se que a utilização da pressão reduzida na reação foi eficaz na retirada do metanol formado durante o processo da policondensação, fazendo com que a cadeia polimérica cresça até formar um polímero mais cristalino.

5.3.8 Propriedades das poliamidas obtidas pela policondensação no estado sólido.

As propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas no estado sólido utilizando TPP como agente condensante podem ser observadas na Tabela 26. Essas propriedades foram determinadas a fim de comprovar a eficácia deste modelo de reação, buscando observar suas principais características, como a produção de polímeros com alta massa molar, estabilidade térmica elevada e o aumento do grau de cristalinidade do material.

Tabela 26. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas sintetizadas no estado sólido com TPP.

Amostra	T _g (°C)	T _{dmáx} (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	634
PAF 196	224	289/450
PAF 212	---	260/459
PAF 221	254	499
PAF 225	241	459
PAF 226	280	466
PAF 227	280	403
PAF 228	244	485
PAF 231	280	388
PAF 232	211	346
PAF 254	239	442
PAF 257	n.d.	446

n.d.: não detectado

Referente aos resultados de T_g pode-se observar que dentre as sínteses realizadas sem adição de qualquer quantidade de solvente (parte sombreada da Tabela 26), a PAF 226 e a PAF 227 apresentam T_g (280 °C) mais elevada. Este fator pode estar relacionado com a temperatura de reação (260 °C) dessas poliamidas. Acredita-se que em temperaturas muito elevadas há a formação de aglomerados nas cadeias poliméricas, dificultando ainda mais a mobilidade das cadeias.

De acordo com as curvas das análises termogravimétricas apresentadas na Figura 58a, as poliamidas PAF 225 e PAF 221 exibem maior estabilidade térmica. Esta característica é observada porque estas poliamidas foram sintetizadas em menor temperatura (240 °C), favorecendo a formação do polímero e a diminuição da quantidade de monômeros não reagidos. Na Figura 58b foram comparadas duas poliamidas: uma sem adição de solvente (PAF 212) e outra com adição de pequena quantidade de DMAc (PAF 228). Neste caso verificou-se que a amostra PAF 228 apresenta maior estabilidade térmica (400 °C) que a PAF 212 (380 °C). Na Figura 58c, a PAF 228 possui estabilidade térmica e T_{dmáx} mais elevada. Neste caso a estabilidade térmica pode ser atribuída a sua elevada viscosidade, o que significa que esta poliamida possui longas cadeias poliméricas facilitando sua conformação e promovendo maior interação entre as cadeias.

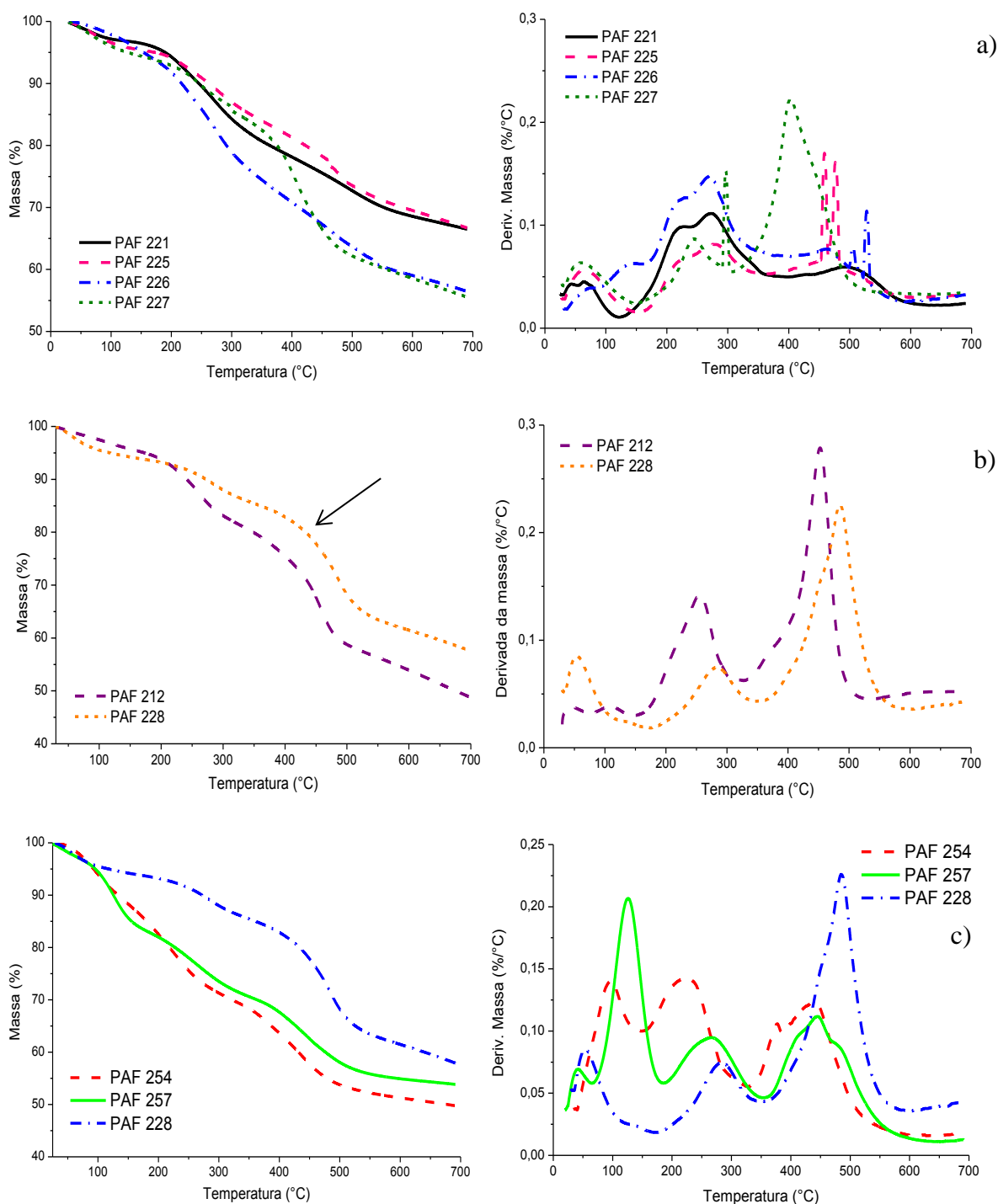


Figura 58. Poliamidas furânicas sintetizadas a partir da SSP: a) temperatura elevada, sem adição de solvente; b) com TPP como agente condensante; c) com TPP durante 58h e 65h.

As amostras sintetizadas durante 58h (PAF 254 e PAF 257) e 65h (PAF 228) obtiveram T_d mais elevadas, entre 442 e 485 °C. Estas poliamidas apresentaram valor de T_g na faixa de 240 °C, ou no caso da PAF 257 que a T_g não foi detectada, indicando que estas amostras são muito rígidas ou muito cristalinas (114). Estes resultados apontam para uma

estrutura regular das poliamidas furânicas. Esta estrutura cristalina formada foi favorecida pela adição de solvente logo no início da reação, facilitando a mobilidade dos reagentes para formação das cadeias poliméricas e evitando a formação de aglomerados.

Após observação das melhores propriedades térmicas da PAF 228, realizaram-se análises de DRX a fim de verificar a formação dos cristais, sua intensidade e tamanho na cadeia polimérica. Os picos de difração das poliamidas PAF 212 e PAF 228 (Figura 59) estão em $2\theta = 18$ e 25° , porém com diferentes intensidades.

Neste caso, como a PAF 212 foi sintetizada sem adição de solvente, pode ter ocorrido um rearranjo das moléculas formando uma intercamada carbônica, ou a formação de aglomerados nas cadeias, sugerindo uma forma cristalina menos ordenada em função dos picos de difração ser mais largos (58).

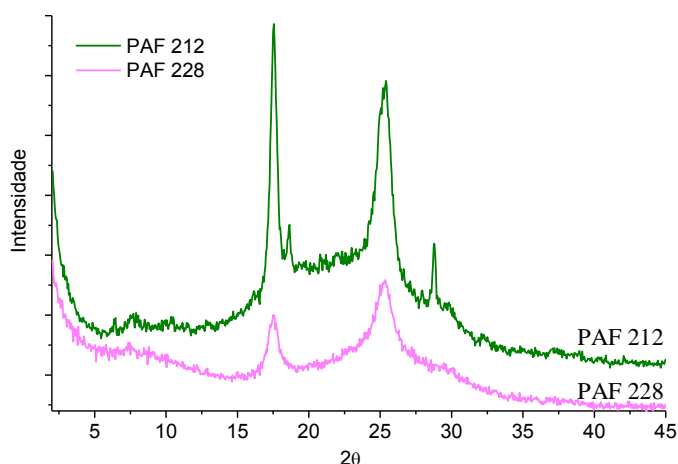


Figura 59. Difração de Raios X das poliamidas sintetizadas a partir da polimerização no estado sólido com TPP como agente condensante.

A caracterização das poliamidas sintetizadas com TPP como catalisador também foi realizada. A Tabela 27 apresenta os valores de T_g , T_m e $T_{dm\acute{a}x}$.

Tabela 27. Propriedades térmicas das poliamidas sintetizadas com TPP como catalisador.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{dm\acute{a}x}$ (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	577	634
PAF 236	231	363	356
PAF 237	n.d.	---	452
PAF 242	n.d.	---	435
PAT 243	297	329/567	580

n.d.: não detectado.

Nos gráficos da Figura 60 percebe-se um percentual de perda de massa elevado (entre 35 e 45%) na faixa de degradação referente aos monômeros, comprovando os baixos valores de viscosidade (faixa de 5 a 20 mL/g) destas poliamidas pela presença de monômeros não reagidos.

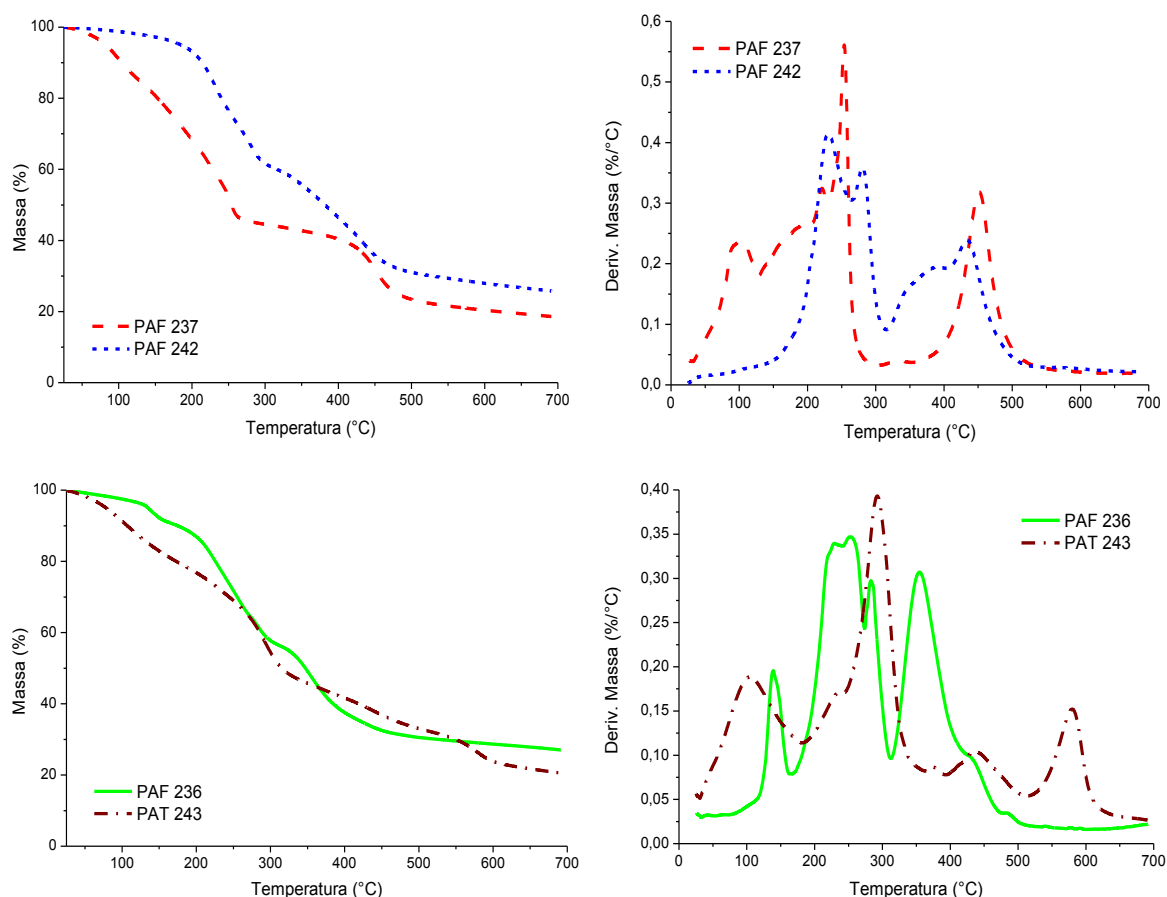


Figura 60. Análise termogravimétrica das amostras sintetizadas com TPP. a) Curvas de degradação das PAF 237 e 242; b) Curvas das PAF 236 e PAT 243.

A PAF 237 juntamente com a PAF 242, possuem cadeias mais rígidas devido às interações intermoleculares intensas, não sendo possível observar os valores de T_g . A mesma consideração pode ser atribuída na PAT 243, cujo empacotamento é ainda mais facilitado pela linearidade da molécula, aumentando mais o valor de sua T_g (297°C). A T_g da PAF 236 é menor, o que pode ser atribuído à conformação desfavorecida da cadeia furânica acarretando em forças intermoleculares menos intensas.

A partir dos dados da Tabela 27, observa-se que a T_m da poliamida PAF 236 se apresenta na mesma faixa que a temperatura da sua T_{dmax} , comprovando a ocorrência da fusão do polímero durante sua degradação. Já a T_m da PAT 243 apresenta dois valores de

fusão (329 °C e 567 °C). A fusão em 329 °C está relacionada com a formação de cadeias menores e menos empacotadas ou pela formação de pequena quantidade de cristais.

As caracterizações a partir as propriedades térmicas comprovaram que a utilização do TPP em quantidades catalíticas não foi eficiente para a formação de poliamidas com massa molar elevada. Por isso foram realizadas polimerizações no estado sólido utilizando catalisador de titânio. A Tabela 28 exibe os valores de T_g , T_m e $T_{dmáx}$ das poliamidas sintetizadas por SSP com o catalisador $Ti(OBu)_4$.

Tabela 28. Propriedades térmicas das poliamidas furânicas sintetizadas no estado sólido com $Ti(OBu)_4$.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{dmáx}$ (°C)
Fibra	> 300 ⁽²⁰⁾	577	634
PAF 238	274	366	394
PAF 240	329	368	404
PAF 244	252	384	373
PAT 245	235	361/553	563
PAF 246	256	359	369
PAF 247	---	362	---
PAF 248	236	356	366
PAF 249	257	357	355
PAT 250	314	---	557
PAF 252	n.d.	381	359
PAT 255	242	305/540	547
PAF 256	259	354	357

n.d.: não detectado.

Na Figura 61a é possível observar um comportamento térmico muito semelhante para as poliamidas PAF 238, PAF 240, PAF 244 e PAF 246. Este fator pode explicar que a variação na quantidade de catalisador adicionado não afeta drasticamente a estabilidade térmica das poliamidas furânicas. Na Figura 61b o comportamento dos termogramas das poliamidas tereftálicas é diferente que nas poliamidas furânicas, pois observa-se que a estabilidade térmica das PATs não é tão elevada, mesmo com temperaturas de máxima degradação superiores. Observa-se que os termogramas das poliamidas tereftálicas apresentam perda de massa de 35 a 50% na primeira e na segunda faixa de degradação. Essa diferença nos termogramas comprova que as sínteses com o catalisador $Ti(OBu)_4$ tem

pouca interação com o monômero TPA devido à maior estabilidade do anel benzênico e a ausência do heteroátomo na sua estrutura.

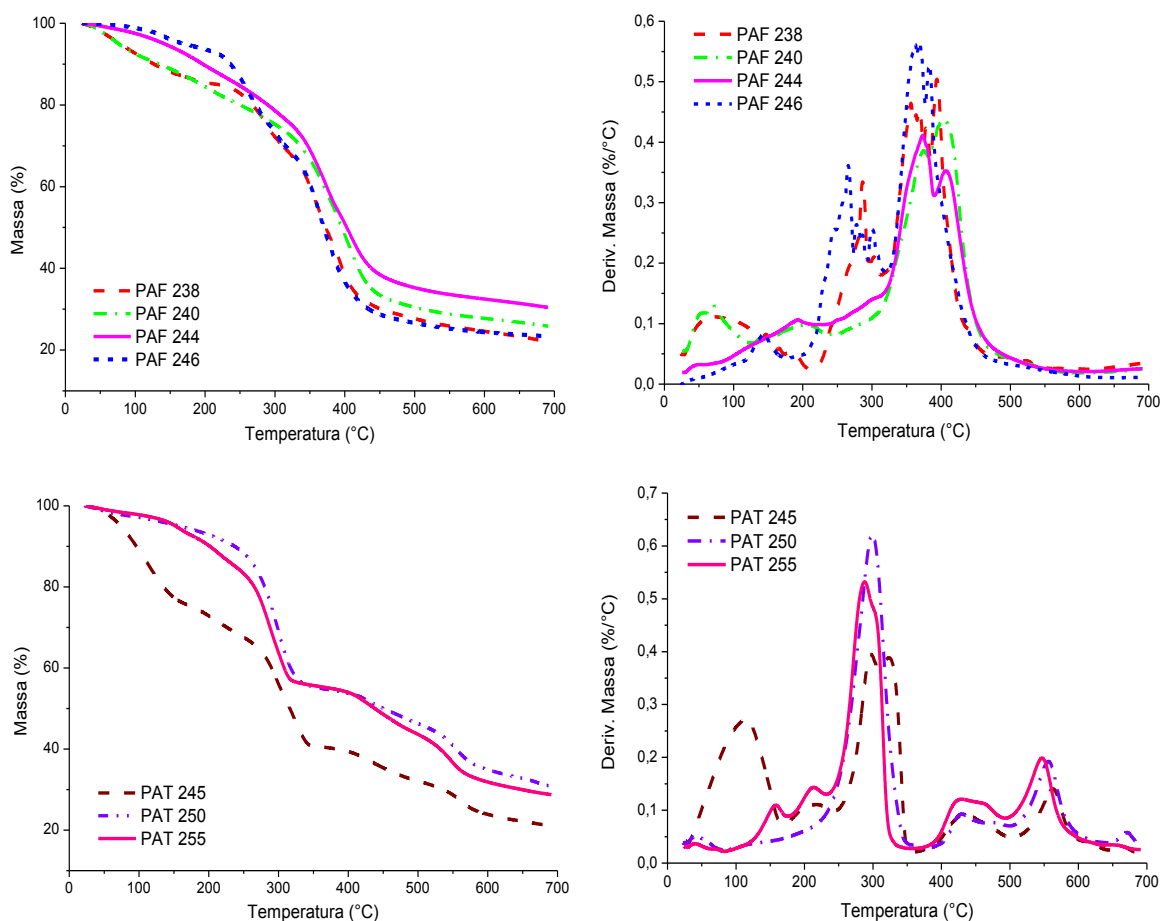


Figura 61. Análise termogravimétrica das poliamidas sintetizadas com $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. a) Degradação das poliamidas furânicas; b) Degradação das poliamidas tereftálicas.

Pode-se observar que as poliamidas tereftálicas, apresentam temperaturas de máxima degradação na faixa de 547-563 °C (Figura 61b). A PAT 250 apesar de apresentar baixa viscosidade (5,5 mL/g) possui fortes interações intermoleculares, elevada rigidez e linearidade, bem como maior estabilidade térmica. Estas características são comprovadas, pois esta poliamida possui elevada $T_{\text{dmáx}}$ (556,6 °C) e maior T_g (314 °C).

A partir dos dados de T_m das poliamidas sintetizadas com catalisador de titânio (Tabela 28), verifica-se que os valores determinados de fusão estão de acordo com os valores de massa molar determinados por potenciometria (Tabela 16), observando que quanto maior a M_n , maior o valor da temperatura de fusão. Um exemplo é a PAF 244, que apresenta massa molar de 9800 g/mol e T_m de 384 °C em comparação com a PAF 246 cuja

Mn é de 2900 g/mol e T_m de 359 °C. Com isso observa-se que a temperatura de fusão está diretamente relacionada com o tamanho da cadeia polimérica e com a energia necessária para que ocorra o processo de fusão durante o processo de degradação dessas poliamidas. As poliamidas tereftálicas também apresentaram dois valores de fusão (o primeiro na faixa de 300 a 350 °C e o segundo em torno de 550 °C). O primeiro valor de fusão está relacionado com a formação de cadeias menores ou pela pequena quantidade de cristais formados. Já a temperatura de fusão mais elevada está relacionada às forças intermoleculares entre as cadeias, promovendo aumento da energia na rede cristalina do polímero.

As poliamidas também foram caracterizadas em relação ao seu caráter cristalino e verificou-se que as poliamidas furânicas sintetizadas em estado sólido com o catalisador $Ti(OBu)_4$ apresentaram baixa cristalinidade (Figura 62), confirmando que a presença de anéis furânicos na estrutura da poliamida acarreta em uma conformação não linear que dificulta o empacotamento das cadeias poliméricas e, portanto, diminuindo a cristalinidade. Com isso, é possível observar que os picos do difratograma apresentam caráter menos intenso e são mais largos em $2\theta = 23^\circ$ e 25° .

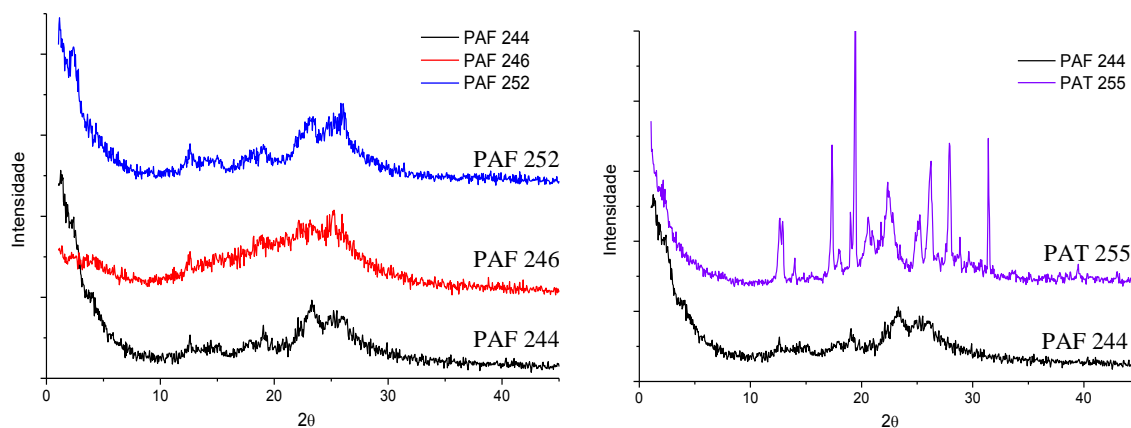


Figura 62. DRX das poliamidas obtidas por SSP: a) Difratoograma das poliamidas furânicas; b) Difratoograma comparando as poliamidas furânicas e tereftálicas.

Foram realizadas comparações do comportamento da poliamida furânica com a poliamida tereftálica (Figura 73b) e foi possível verificar que a PAT 255 possui maior cristalinidade (mesmo apresentando menor viscosidade e massa molar), caracterizado por picos estreitos e intensos na faixa ao longo de $2\theta = 15$ a 32° , significando que esta amostra possui uma estrutura mais ordenada, devido em grande parte a elevada linearidade da

poliamida tereftálica pela presença dos anéis benzênicos na cadeia polimérica de forma constante.

As caracterizações a partir as propriedades térmicas comprovaram que a utilização do $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ como catalisador na policondendação no estado sólido foi mais eficiente para a formação de poliamidas com massa molar mais elevada em comparação aos resultados obtidos com o TPP (utilizado em quantidades catalíticas).

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram realizadas e discutidas diversas técnicas de policondensação para obtenção de poliamidas furânicas com elevada massa molar e excelentes propriedades. A partir dos estudos efetuados, pode-se observar que dos métodos de policondensação já estudados e aplicados para as poliamidas aromáticas, os resultados de viscosidade e massa molar das poliamidas furânicas, obtidos neste trabalho, ficaram na mesma faixa de determinação que dos métodos descritos na literatura. Isto indica que as poliamidas furânicas podem ser consideradas como potenciais substitutos às demais poliamidas aromáticas já sintetizadas e/ou comerciais.

Este estudo também destinou a realização de métodos de reação inovadores a partir da utilização de reagentes empregados nas sínteses de outros polímeros, como a utilização de líquidos iônicos, de catalisadores ácidos, utilização de agente condensante e realização da policondensação no estado sólido. A partir destes novos métodos propostos, observou-se que a síntese utilizando TPP como agente condensante e a policondensação no estado sólido (SSP) apresentaram resultados de viscosidade e massa molar mais promissores, com relação aos demais modelos de reação analisados em função da menor ocorrência de reações laterais, comprovados a partir das propriedades térmicas, apresentando maior estabilidade térmica e maior perda de massa relacionada à formação de poliamidas e o deslocamento para o aumento na T_g de algumas poliamidas.

O sistema SSP também apresentou melhores condições de síntese, pelo fato de permitir melhor controle das condições reacionais. As viscosidades destas poliamidas também apresentaram melhora nos valores quando comparadas com os demais parâmetros de reação já experimentados, indicando um aumento no tamanho da cadeia e conseqüentemente uma poliamida com maior massa molar.

As melhores condições para a síntese de poliamidas furânicas foram: a utilização do reator Parr devido ao melhor controle da temperatura e pressão reduzida; a utilização do solvente DMAc, devido a sua maior polaridade e solubilidade do sistema; a temperatura de 130 °C, evitando a evaporação do solvente e a degradação dos monômeros; a adição de pequena quantidade de LiCl, usado para aumentar a solubilidade do polímero na reação e a utilização de pressão reduzida para forçar o deslocamento da reação para a formação da poliamida a partir da retirada das moléculas de água formadas durante a policondensação.

A partir das caracterizações realizadas, pode-se verificar que de acordo com a avaliação estrutural das poliamidas sintetizadas, é possível observar que as propriedades térmicas, moleculares e físico-químicas se mostraram promissoras para futura aplicação. As poliamidas apresentaram estabilidade térmica, temperatura máxima de degradação em torno de 470 °C e temperatura de transição vítrea em torno de 250 °C, sendo confirmadas pelas análises de difração de raios-X que evidenciaram a formação de estruturas cristalinas mais ordenadas nas reações utilizando o catalisador ácido $Ti(OBu)_4$, com formação das camadas interlamelares mais estreitas e menos ordenadas na policondensação por fosforilação e no estado sólido, apresentando menor regularidade na estrutura. Os espectros de RMN 1H e as análises de infravermelho também confirmaram a formação das poliamidas aromáticas pela presença dos sinais e das bandas características, indicando que o polímero constitui um material de grande interesse pelas propriedades associadas ao heterociclo do anel furânico e à maior orientação e linearidade da cadeia da poliamida tereftálica.

Estas diversidades de técnicas podem contribuir no momento da adequação para o aumento da escala reacional. Além disso, a incorporação de novas técnicas de polimerização pode alavancar possibilidades de um modelo inovador para a síntese de poliamidas.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da cinética de degradação comparando o comportamento das poliamidas sintetizadas com FDCA/PPD e TPA/PPD.
- Avaliação da cristalização e da conformação molecular a partir da verificação da regularidade das cadeias das poliamidas.
- Determinação do grau de instabilidade das poliamidas com o tempo (envelhecimento), compreendendo as transformações estruturais dessas poliamidas e a diminuição das propriedades.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wiebeck H., Harada J. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. Editora Artliber: São Paulo, 350 p., 2005.
2. Mohanty A.K., Das A., Panigrahi A.K., Misra M. Synthesis and characterization of a novel polyamide: polycondensation of 2,5-diaminothiazole with terephthalic acid. *Journal of Europe Polymerization*, v. 34, p. 1889-1892, 1998.
3. Yen Y-C., Polyamides other than nylons 6 and 66. *Stanford Research Institute (SRI)*, report n° 94, part1, 1974.
4. Boukouvalas N.T., Wiebeck H., Caracterização térmica de fios de poliaramida. *Polímeros*, v. 17, n. 4, p. 284-288, 2007.
5. Lichtenthaler F. W., Peters S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *Comptes Rendus Chimie*, v. 7, p. 65-90, 2004.
6. Tao F., Song H., Chou L. Efficient conversion of cellulose into furans catalyzed by metal ions in ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 357, p. 11-18, 2012.
7. Hu S., Zhang Z., Song J., Zhou Y., Han B. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in a ionic liquid. *Green Chemistry*, v. 11, p. 1746-1749, 2009.
8. Su Y., Brown H.M., Huang X., Zhou X., Amonette J.E., Zhang C. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. *Applied Catalysis A: General*, v. 361, p. 117-122, 2009
9. Finke J., Bartmann M., Feinauer R. Catalytic production of aromatic polyamides from high purity monomers. US Patent 4980451, 1990.
10. Moreau C., Belgacem M. N., Gandini A. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. *Topics in Catalysis*, v. 27, p. 11-30, 2004.
11. Gandini A. Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules*, v. 41, n. 24, p. 9491-9504, 2008.
12. Garcia J.M., Garcia F.C., Serna F., De la Peña J.L., High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 623-686, 2010.

13. Zeng H., Guan Z. Direct Synthesis of polyamides via catalytic dehydrogenation of diols and diamines. *Journal of the American Chemical Society*, v.133, p. 1159-1161, 2011.
14. Gandini, A., Coelho D., Gomes M., Reis B., Silvestre A. Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: work in progress. *Journal of Material Chemistry*, v. 19, p. 8656-8664, 2009.
15. Tong X., Ma Y., Li Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General*, v. 385, p. 1-13, 2010.
16. Verdeguer P., Merat N., Gaset A. Oxydation catalytique du HMF em acide 2,5-furane dicarboxylique. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 85, p. 327-344, 1993.
17. Sava I., Iosip M-D, Bruma M., Hamciuc C., Robison J. Okrasa L., Pakula T. Aromatic polyamides with pendente acetoxymethylamide groups and thin films made therefrom. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 725-738, 2003.
18. Hong Y-T., Suh D.H., Kim S-Y., Choi K-Y. Synthesis and characterization of new poly(amide imide)s by direct polycondensation of diamine containing diimide group and diacids using thionyl chloride. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 259, p. 39-44, 1998.
19. Carpintero V.C. Síntesis, Caracterización, Propiedades y Aplicaciones de Nuevas Poliamidas Aromáticas com Subestructuras Benzoéter Corona y Benzopodandos em la cadena lateral. *Tese de Doutorado*, Universidad de Burgos, 2007.
20. Bittencourt, G. A. Efeito da radiação gama em blindagens balísticas compósitas de poliaramida. 175f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
21. Rondestvedt C.S. Aromatic acid chloride process. US Patent 3681452, 1972.
22. Dupont. Kevlar[®] Aramid Fiber, Technical Guide.
23. Young, R.J., Lu D., Day R.J., Knoff W.F., Davis H.A. Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres. *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 20, p. 5431-5440, 1992.
24. Northolt, M. G. X-ray diffraction study of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres. *European Polymer Journal*, v.10, p. 799-804, 1974.
25. Jain A., Vijayan K. Kevlar 49 fibres: Thermal expansion coefficients from high temperature X-ray data. *Current Science*, v. 78, n. 3, p. 331-344, 2000.

26. Ferreiro J.J., De la Campa J.G., Lozano A.E., Abajo J. Polyisophthalamides with heteroaromatic pendent rings: Synthesis, physical properties and water uptake. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 43, p. 5300-5311, 2005.
27. Banihashemi A., Firoozifar H. Synthesis and characterization of novel aromatic polyamides derived from two heterocyclic diamines. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 281-289, 2003.
28. Carretero P., Sandin R., Mercier R., Lozano A. E., De la Campa J. G., Abajo J. Microwave-induced synthesis of aromatic polyamides by the phosphorylation reaction. *Australian Journal of Chemistry*, v. 62, p. 250-253, 2009.
29. Schubert U.S., Hoogenboom R. Microwave-Assisted Organic and Polymer Chemistry. *Australian Journal of Chemistry*, v. 62, p. 181-182, 2009.
30. Sanseverino A.M. Micro-ondas em Síntese Orgânica. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.
31. Park K.H., Watanabe S., Kakimoto M. e Imai Y. Rapid synthesis of aromatic polyamides by microwave-assisted directed polycondensation of aromatic diamines with aromatic dicarboxylic acids. *Polymer Journal*, v. 25, n. 2, p. 209-213, 1993.
32. Pourjavadi A., Zamanlu M.R. e Zohuriaan-Mehr M.J. Microwave-induced synthesis of partially aromatic polyamides via the Yamazaki phosphorylation reaction. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 269, p. 54-60, 1999.
33. Mallakpour S., Rafiee Z. Safe and fast polyamidation of 5-[4-(2-phthalimidylpropanoylamino)-benzoylamino] isophthalic acid with aromatic diamines in ionic liquid under microwave irradiation. *Polymer*, v. 49, p. 3007-3013, 2008.
34. Yang C-P, Yang H-W, Chen R-S. Syntheses of regular copolyamides using triphenyl phosphite and pyridine. *Journal Applied Polymer Science*, v. 77, p. 116-122, 2000.
35. Yamazaki N., Higashi F. Production of aromatic polyamides from dicarboxylic acid and diamine. US Patent 4118374, 1978.
36. Higashi F., Akiyama N., Ogata S. Further study of polyamide synthesis by direct polycondensation reaction with triphenyl phosphite and metals salts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 21, p. 913-916, 1983.
37. Yamazaki N., Higashi F., Kawabata J. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XI Preparation of polypeptides and polyamides by means of triaryl phosphites in pyridine. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 12, p. 2149-2154, 1974.

38. Cerino V.S., Gallardo P.S., López A.S., Rocha M.A.L. e Berumen C.M.P. Síntesis de poliaramidas utilizando el proceso de policondensación en solución, 2005.
39. Venkatesan D., Srinivasan M. Synthesis and characterization of polyamideimides by direct polycondensation with triphenyl phosphite. *European Polymer Journal*, v. 29, n. 5, p. 765-768, 1993.
40. Hsiao S-H, Yang C-P, Preparation of poly(amide-imide)s by direct polycondensation with triphenyl phosphite. IV. Aliphatic-aromatic poly(amide-imide)s based on *N,N'*-bis(ω -carboxyalkyl)pyromellitimides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 28, n. 8, p. 2169–2178, 1990.
41. Hong Y-T, Jin M.Y., Suh D.H., Lee J-H, Choi K-Y. New preparation method of poly(amide-imide)s using direct polycondensation with thionyl chloride and their characterization. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 248, p. 105-122, 1997.
42. Shimada K., Sasaki H., Mera H, Sawaki T., Aoki A. Wholly aromatic halogenated polyamide fiber and film. US Patent 4507467, 1985.
43. Nava R. L., Moreno F. S. V., Casanova R. P., Vega M. A. Gas permeability coefficients of isomeric aromatic polyamides obtained from 4,4-(9-fluorenylidene) diamine and aromatic diacid chlorides. *Polymer Bulletin*, v. 49, p. 165-172, 2002.
44. Shabbir S., Zulfiqar S., Ahmad Z., Sarwar M. I. Pyrimidine based carboxylic acid terminated aromatic and semiaromatic hyperbranched polyamide-esters: synthesis and characterization. *Tetrahedron*, v. 66, p. 7204-7212, 2010.
45. Mallakpour S., Rafiee Z. Microwave-assisted clean synthesis of aromatic photoactive polyamides derived from 5-(3-acetoxynaphthoylamino)-isophthalic acid and aromatic diamines in ionic liquid. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 5017-5025, 2007.
46. Mallakpour S., Kolahdoozan M. Microwave-accelerated preparation of aromatic polyamides containing phthalimide and S-valine pendant group in ionic liquids. *Iranian Polymer Journal*, v. 17, n. 7, p. 531-539, 2008.
47. Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S. Ionic liquids as novel reaction media for the synthesis of condensation polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 23, p. 676-680, 2002.
48. Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Vygodskii Y. S. Direct Polycondensation in ionic liquids. *European Polymer Journal*, v. 40, p. 2065-2075, 2004.
49. Mallakpour S., Kowsari E. Ionic Liquids as Novel Solvents and Catalysts for the Direct Polycondensation of *N,N*-(4,4-Oxydiphthaloyl)-bis-L-phenylalanine Diacid with

- Various Aromatic Diamines. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, v. 43, p. 6545-6553, 2005.
50. Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Lyssenko K. A., Antipin M. Y., Urman Y. G. Implementation of ionic liquids as activating media for polycondensation process. *Polymer*, v. 45, p. 5031-5045, 2004.
51. Mallakpour S., Kowsari E. Microwave heating in conjunction with ionic liquid as a novel method for the fast synthesis of optically active poly(amideimide)s derived from *N,N*-(4,4-Hexafluoroisopropylidenedipthaloyl)-bis-L-methionine and various aromatic diamines. *Iranian Polymer Journal*, v. 15, p. 239-247, 2006.
52. Abdolmaleki A., Varnamkhasti S. K. Synthesis of Some New Polyhydrazides by Direct Polycondensation in Ionic Liquid and their Metallization Through Transition Metal Complexation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, p.1935–1944, 2009.
53. MacDonald, W. A. New advances in poly(ethylene terephthalate). Polymerization and degradation. *Polymer International*, v. 51, p. 923-930, 2002.
54. Finelli, L., Lorenzetti C., Messori M., Sisti L., Vannini M. Comparison between titanium tetrabutoxide and a new commercial titanium dioxide based catalyst used for the synthesis of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, p. 1887-1892, 2004.
55. Karayannidis, G. P., Roupakias, C. P., Bikiaris, D. N., Achilias, D. S. Study of various catalysts in the synthesis of poly(propylene terephthalate) and mathematical modeling of the esterification reaction. *Polymer*, v. 44, p. 931-942, 2003.
56. Romão W., Spinacé M.A.S., De Paoli M.A. Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros*, v. 19, p. 121-132, 2009.
57. Parshall G.W., Ittel S.D. Homogeneous Catalysts. The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes. *John Wiley & Sons*, 2nd ed., p. 275-280, 1992.
58. Duh B. Reaction kinetics for solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, p. 1748-1761, 2001.
59. Duh B. Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, v. 43, p. 3147-3154, 2002.
60. Pó, R., Occhiello E., Giannotta G., Pelosini L., Abis L. New polymeric materials for containers manufacture based on PET/PEN copolyesters and blends. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 7, p. 365-373, 1996.

61. Jeyakumar A. Solid-state modification of Polyamide-6,6. 174f. *Tese de Doutorado*. Technische Universiteit Eindhoven, 2012.
62. Okkerse C., van Bekkum H. From fossil to green. *Green Chemistry*, v. 1, p. 107-114, 1999.
63. Gandini A., Belgacem M.N. Furan derivatives and furan chemistry at the service of macromolecular materials, In: Gandini, A. and Belgacem, M.N. (eds.) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
64. Boisen A., Christensen T.B., Fu W., Gorbaney, Y.Y., Hansen T.S., Jensen J.S., Klitgaard S.K., Pedersen S., Riisager A., Stahlberg T., Woodley J.M. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p. 1318-1327, 2009.
65. Ferreira V.F., Rocha D.R. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.
66. Schuchardt U., Ribeiro M.L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.
67. Coelho D.S.C. Novos materiais poliméricos furânicos baseados na reação reversível de Diels-Alder. *Tese doutoramento*. Universidade de Aveiro, Portugal, 2011.
68. Boscolo, M. Sucroquímica: síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose. *Química Nova*, v.26, p. 906-912, 2003.
69. Gandini A., Belgacem M.N. Furans in polymer chemistry. *Program Polymer Science*, v. 22, p. 1203-1379, 1997.
70. Jiang F., Zhu Q., Ma D., Liu X., Han X. Direct conversion and NMR observation of cellulose to glucose and 5-hydroxymethyl (HMF) catalyzed by the acidic ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 334, p. 8-12, 2011.
71. Klemm D., Heublein B., Fink H-P., Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International*, v. 44, p. 3358-3393, 2005.
72. Catal T., Li K., Bermek H., Liu H. Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.175, p. 196-200, 2008.
73. Gandini A., Belgacem M.N. The State of the art, In: Gandini, A. and Belgacem, M.N. (eds.) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, 2008.

74. Sain M.M., Biorefinaria – Desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. Workshop ABPol. *Polímeros*, v. 19, p. E9-E11, 2009.
75. Weastra s.r.o. Determination of market potential for selected platform chemicals Itaconic acid, Succinic acid, 2,5-Furandicarboxylic acid. Relatório. Disponível em: <http://www.bioconsept.eu/wp-content/uploads/BioConSepT_Market-potential-for-selected-platform-chemicals_report1.pdf> Acesso em: 18 setembro 2014.
76. Muñoz D.C., Schammel W.P., Dam M.A., Gruter G.J.M. Method for the preparation of 2,5-furandicarboxylic acid and esters thereof. WO 043660 A1, 2011.
77. Kröger M., Prübe U., Vorlop, K.D. A new approach for the production of 2,5-furandicarboxylic acid by *In situ* oxidation of 5-hydroxymethylfurfural starting from fructose. *Topics in Catalysis*, v. 13, p. 237-242, 2000.
78. Wright, D. L. Furans as versatile synthons for target-oriented and diversity-oriented synthesis. *Progress in Heterocyclic Chemistry*, v. 17, p. 1-32, 2005.
79. Gupta P., Singh S.K., Pathak A., Kundu B. Template-directed approach to solid-phase combinatorial synthesis of furan-based libraries. *Tetrahedron*, v. 58, p. 10469-10474, 2002.
80. Gandini A. Monomers and Macromonomers from renewable resources. *Biocatalysis in Polymer Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
81. Papageorgiou G. Z., Tsanaktsis V., Papageorgiou D.G., Exarhopoulos S., Papageorgiou M., Bikiaris D.N. Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate). *Polymer*, v. 55, p. 3846-3858, 2014.
82. Wu L., Mincheva R., Xu Y., Raquez J-M., Dubois P. High Molecular Weight Poly(butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) Copolyesters: From Catalyzed Polycondensation Reaction to Thermomechanical Properties. *Biomacromolecules*, p. A-I, 2012.
83. Abid M., Gharbi R. El, Gandini A. Polyamides incorporating furan moieties 3. Polycondensation of 2-furamide with paraformaldehyde. *Polymer*, v. 41, p. 3555-3560, 2000.
84. Mitiakoudis A., Gandini A. Synthesis and Characterization of Furanic Polyamides. *Macromolecules*, v. 24, p. 830-835, 1991.
85. Mitiakoudis A., Gandini A. Poly(p-phenylene-2,5-furandicarbonamide), anisotropic solution, filament, film thereof. US Patent 4806623, 1989.

86. Gharbi S., Gandini A. Polyamides incorporating furan moieties. 1. Interfacial polycondensation of 2,2-bis(5-chloroformyl-2-furyl)propane with 1,6-diaminohexane. *Acta Polymerica*, v. 50, p. 293-297, 1999.
87. Gharbi S., Afli A., Gharbi R. E., Gandini A. Polyamides incorporating furan moieties: 4. Synthesis, characterisation and properties of a homologous series. *Polymer International*, v. 50, p. 509-514, 2001.
88. Yeh I-C., Rinderspacher B.C., Andzelm J.W., Cureton L.T., Scala J.L. Computational study of thermal and mechanical properties of nylons and bio-based furan polyamides. *Polymer*, v. 55, p. 166-174, 2014.
89. Chan J.W., Nederberg F., Rajagopalan B., Williams S.R., Cobb M.W. Furan based polyamides. WO 2013149180 A1, 2013.
90. Wang W., Zhang Y. Synthesis of semiaromatic polyamides based on decanediamine. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 28, p. 467-473, 2010.
91. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., *Polymer Handbook*, 4th ed, 1998.
92. Gonella, L.B. Compatibilização de Blendas de polipropileno/nylons. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2001.
93. Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, p. 1881–1886, 1965.
94. Flynn J.H., Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.
95. Criado J.M., Malek J., Ortega A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 147, n. 2, p. 377-385, 1989.
96. Poletto M., Pistor V., Zeni M., Zattera A.J. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 679-685, 2011.
97. Pérez-maqueda L.A., Criado J.M. The Accuracy of senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 60, p. 909-915, 2000.
98. Pistor V., Ornaghi F.G., Ornaghi Jr. H.L., Zattera A.J. Degradation kinetic of epoxy nanocomposites containing different percentage of epoxy cyclohexyl – POSS. *Polymer Composites*, v. 33, p. 1224–1232, 2012.

99. Mello I. L., Coutinho F. M. B., Delpech M. C., Albino F. F. M., Santos S. M. Polibutadieno alto-cis: Estudo viscosimétrico em tolueno e ciclo-hexano. *Polímeros*, v. 16, n. 1, p. 53-60, 2006.
100. Bartmann M. Preparation of aromatic polyamide with phosphorus containing catalyst and dialkylamino pyridine cocatalyst. US Patent 4720538, 1988.
101. Bruice P. Y. Organic Chemistry. Pearson Education, 4th ed., v. 1, p. 369-371, 2006.
102. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed., 2004-2005.
103. Katsarava R. D., Kunchuliya D. P., Avalishvili L. M., Andronikashvili G. G.; Zaalishvili M. M. The use of bis-Pentachlorophenyl esters of dicarboxylic acids in synthesis of polyamides. *Polymer Science*, v. 21, p. 2978-2984, 1978.
104. Odian G., Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, 2004.
105. Vouyiouka S. N., Karakatsani E. K., Papaspyrides C. D. Solid State polymerization. *Progress in Polymer Science*, v. 30, n. 1, p. 10-37, 2005.
106. Shubha M., Parimala H.V., Vijayan K. Kevlar 49 fibres: correlation between tensile strength and X-ray diffraction peak position. *Journal of Materials Science Letters*, v. 10, p. 1377-1378, 1991.
107. Ki Seok Ko, Chul Wan Park, Seong-Ho Yoon, Seung M. Oh. Preparation of Kevlar-derived carbon fibers and their anodic performances in Li secondary batteries. *Carbon*, v. 39, p. 1619-1625, 2001.
108. Marin L., Perju E., Damaceanu M. D. Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorine and/or oxadiazole chromophores. *European Polymer Journal*, v. 47, p. 1284-1299, 2011.
109. More A. S., Pasale S. K., Wadgaonkar P. P. Synthesis and characterization of polyamides containing pendant pentadecyl chains. *European Polymer Journal*, v. 46, p. 557-567, 2010.
110. Wellen R. M. R., Rabello M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. *Polímeros*, v.17, p. 113-122, 2007.
111. Herrera M., Matuschek G., Kettrup A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. *Chemosphere*, v. 42, p. 601-607, 2001.
112. Gu H., He J.M., Hu J., Huang Y.D. Thermal degradation kinetics of semi-aromatic polyamide containing benzoxazole unit. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 107, p. 1251-1257, 2012.
113. Amintowlieh Y., Sardashti A., Simon L.C. Polyamide 6-Wheat straw composites: degradation kinetics. *Polymer Composites*, v. 33, p. 985-989, 2012.

114. HSIAO, Sheng-Huei; LIN, Ke-Han. Soluble aromatic polyamides bearing asymmetrical diaryl ether groups. *Polymer*, v. 45, n. 23, p. 7877-7885, 2004.