

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

TALITA PORTES DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA PARA A OBTENÇÃO DE
POLIAMIDAS FURÂNICAS E TEREFTÁLICAS**

Porto Alegre, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

TALITA PORTES DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA PARA OBTENÇÃO DE
POLIAMIDAS FURÂNICAS E TEREFTÁLICAS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof(a). Dr(a). Raquel Santos Mauler
Orientadora

Porto Alegre, 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe e a minha irmã por todo apoio dado durante todos esses anos, por terem me encorajado, escutado pacientemente as minhas várias reclamações e comemorado comigo as minhas conquistas. Sem este apoio não teria chegado a este momento.

Agradeço as minhas amigas Tainá Barros, Vanessa Maciel e Suelen Cendron por terem me ensinado a ser uma pessoa mais positiva, por terem me ajudado e apoiado durante este semestre tão difícil e por serem as pessoas mais maravilhosas que tive a sorte de conhecer.

Agradeço a minha orientadora Raquel Santos Mauler e a doutoranda Cláudia Moreira da Fontoura pelos ensinamentos dados dos quais irei lembrar por toda a vida. Agradeço também os demais colegas do laboratório k-212, que proporcionaram um ambiente de trabalho informal e descontraído.

RESUMO

Poliamidas furânicas foram obtidas a partir da policondensação do FDCA com a p-fenilenodiamina, sendo que as condições reacionais foram estudadas de forma a obter uma poliamida furânica de maior viscosidade. As sínteses foram realizadas em um reator Parr a partir da polimerização em estado sólido, com temperatura de 130°C, com 10g de solvente a fim de facilitar a mobilidade das cadeias poliméricas, cloreto de lítio e catalisador. Os catalisadores utilizados foram o trifenilfosfite e o tetrabutiltitanato. Foram realizadas sínteses com o ácido tereftálico, de uso comercial, a partir dos melhores resultados obtidos com as poliamidas furânicas com o intuito de comparar as suas propriedades e verificar as suas semelhanças e diferenças a respeito destas propriedades. Foram feitas caracterizações referentes as suas propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC); a cristalinidade por difração de raios-X (DRX) e por viscosidade intrínseca ($[\eta]$). As amostras apresentaram elevada estabilidade térmica. Verificou-se que as poliamidas furânicas possuem uma estabilidade térmica na faixa de 338 a 485°C e as tereftálicas na faixa é de 547 a 580°C. As amostras apresentaram elevadas temperaturas de transição vítrea na faixa de 230 a 314°C. As poliamidas apresentaram viscosidades entre 4,7 a 112 mL/g. Foi verificado que as cristalinidades das poliamidas furânicas são inferiores as sua homólogas tereftálicas e estas possuem elevado caráter cristalino.

Palavras-chaves: Poliamidas furânicas, poliamidas tereftálicas, FDCA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A poli(<i>p</i> -fenilenotereftalamida) ou Kevlar®.	9
Figura 2. a) O ácido tereftálico (TPA);	10
b) o ácido furano 2,5-dicarboxílico (FDCA).	10
Figura 3. A poli(<i>p</i> -fenileno-2,5-furanodicarbonamida).	10
Figura 4. Conformação da poli(<i>p</i> -fenileno tereftalamida)	11
Figura 5. Reação da formação da aramida	12
Figura 6. HMF como precursor para monômeros furânicos	13
Figura 7. Polímeros Furânicos.	15
a) Poliamida furânica-aromática similar ao Kevlar®;	15
b) Poli(furileno vinileno).	15
Figura 8. Formação do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).	15
Figura 9. Formação da poliamida furânica.	17
Figura 10. Conformação da poli(<i>p</i> -fenileno 2,5-furanodicarbonamida).	17
Figura 11. Aramidas <i>para</i> orientadas.	18
a) Poli(<i>p</i> -benzamida);	18
b) Poli(<i>p</i> -fenilenotereftalamida)-PPPT.	18
Figura 12. Estrutura química do:	25
a) trifenilfosfite (TPP);	25
b) tetrabutiltitanato (Ti(OBu) ₄);	25
c) <i>N,N</i> -dimetilacetamida (DMAc);	25
d) <i>N</i> -metil-2-pirrolidona (NMP).	25
Figura 13. Formação e condições reacionais das poliamidas	25
furânicas (PAF).	
Figura 14. Formação das poliamidas tereftálicas (PAT) a partir das	25
melhores condições das furânicas.	

Figura 15. Complexo 1:2 formado pela forte interação do alcóxido de titânio com o anel furânico.	28
Figura 16. Método de obtenção da T_g pelas curvas de DSC.	32
Figura 17. Curvas de TG para as amostras sintetizadas com TPP	33
a) Curvas de degradação das PAF 237 e 242;	33
b) Curvas das PAF 236 e PAT 243.	33
Figura 18. Curvas de TG das poliamidas sintetizadas com $Ti(OBu)_4$.	34
a) As curvas de degradação da PAF 238, 240 e 246;	34
b) As curvas das PAT 245, 250 e 255.	34
Figura 19. Curvas de TG para as amostras sintetizadas com $Ti(OBu)_4$ por 12 horas.	35
Figura 20. Curvas de TG das amostras sintetizadas com TPP por 58 e 65 horas.	36
Figura 21. Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas.	37
a) Comparação entre as poliamidas PAF 228 e PAF 252;	37
b) As poliamidas PAF 244 e 252;	37
c) Comparação entre a PAT 255 e a PAF 244;	37
d) Poliamidas tereftálicas sintetizadas com diferentes catalisadores.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados e origem.	22
Tabela 2. Viscosidade das poliamidas sintetizadas com TPP.	26
Tabela 3. Viscosidades das poliamidas sintetizadas com Ti(OBu) ₄	28
Tabela 4. Comparação entre as poliamidas furânicas e tereftálicas.	30
Tabela 5. Viscosidades das poliamidas sintetizadas com Ti(OBu) ₄ por doze horas.	30
Tabela 6. Viscosidades das poliamidas sintetizadas com TPP por 58 e 65 horas.	31
Tabela 7. T _d e T _g das poliamidas sintetizadas com TPP.	32
Tabela 8. T _d e T _g das poliamidas sintetizadas com Ti(OBu) ₄	34
Tabela 9. T _d e T _g das poliamidas sintetizadas por doze horas.	35
Tabela 10. T _d e T _g das amostras sintetizadas por 58 e 65 horas.	36
Tabela 11. Análises de custo das matérias primas.	38
Tabela 12. Análise de custo para o ácido tereftálico :	39

LISTA DE SIGLAS

[η] – viscosidade intrínseca

CaCl₂ – Cloreto de cálcio

DMAc – *N,N*-dimetilacetamida

DR-X – Difração de raios-X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FDCA – Ácido furano 2,5-dicarboxílico

HMF – 5-hidróximetilfurfural

LiCl – Cloreto de lítio

NMP – N-metil-2-pirrolidona

PPD – *p*-fenilenodiamina

PPPT – poli(*p*-fenilenotereftalamida)

T_d – Temperatura máxima de degradação

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

Ti(OBu)₄ – Tetrabutiltitanato

TPA – Ácido benzeno 1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico)

TPP – Trifenilfosfito

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.....	9
2. ESTADO DA ARTE.....	11
2.1. Poli(p-fenilenotereftalamida)	11
2.2. Ácido furano 2,5-dicarboxílico	13
2.3. Polímeros furânicos.....	14
2.4. Poliamidas furânicas.....	16
3. SITUAÇÃO ATUAL.....	18
4. OBJETIVOS.....	20
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	21
6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	22
6.1. Materiais.....	22
6.2. Síntese das Poliamidas	22
6.3. Caracterização das Amostras	23
6.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	23
6.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	23
6.3.3. Viscosidade Intrínseca $[\eta]$	23
6.3.4. Difração de Raios-X (DR-X)	23
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
7.1. Síntese e Viscosidade das Poliamidas.....	24
7.2. Propriedades Térmicas das Poliamidas	31
7.3. Difração de Raios-X das Poliamidas	36
7.4. Análises de Custos.....	37
8. CONCLUSÃO.....	40
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

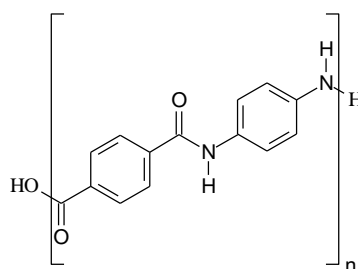
1. APRESENTAÇÃO

Poliamidas aromáticas são obtidas através da policondensação de um diácido com uma diamina aromáticos. São materiais de estrutura molecular excepcionalmente rígida e alta linearidade, especialmente as poliamidas cujos grupos funcionais se localizam na posição 1,4 do anel benzênico.

Nesta posição ocorrerão fortes interações intermoleculares devido à formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, bem como uma elevada linearidade. Estas características da molécula acarretam em uma poliamida de elevada massa molar. Logo, estas interações, a presença de anéis aromáticos e a elevada massa molar resultam em elevada estabilidade térmica, alta T_g e alta cristalinidade das poliamidas.

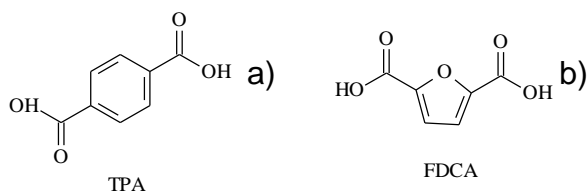
A poliamida comercial poli(*p*-fenilenotereftalamida) ou Kevlar[®] (Figura 1) possui as características citadas anteriormente e é usada em materiais que requerem excelentes propriedades físicas, como elevada estabilidade térmica e resistência ao impacto, tais como coletes a prova de balas, uniformes de bombeiros e etc. Esta poliamida é obtida pela polimerização do ácido benzeno 1,4-dicarboxílico com a *p*-fenilenodiamina.

Figura 1. A poli(*p*-fenilenotereftalamida) ou Kevlar[®].



O ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, mais comumente conhecido como ácido tereftálico (TPA) (Figura 2. a), é obtido através da oxidação do *p*-xileno, o que o torna um monômero proveniente de fonte fóssil. Em razão do aumento com o compromisso sustentável e a escassez de recursos fósseis, procura-se cada vez mais substitutos para estas matérias-primas. Este projeto visa substituir o TPA por outro de fonte renovável, como o ácido furano 2,5-dicarboxílico (FDCA) (Figura 2. b) que é um monômero derivado de açúcares.

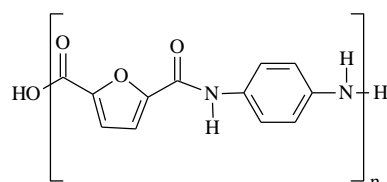
Figura 2. a) O ácido tereftálico (TPA); b) o ácido furano 2,5-dicarboxílico (FDCA).



O FDCA é obtido a partir da oxidação do 5-hidroximetilfurfural que por sua vez pode ser obtido a partir da desidratação da frutose. Os monômeros derivados de açúcares, como a sacarose e a frutose, possuem anéis furânicos que quando fazem parte das cadeias poliméricas atribuem características semelhantes aos polímeros que possuem anéis benzênicos, devido ao comportamento físico e químico associado ao anel heterocíclico que possui um caráter aromático semelhante ao anel benzênico.

O FDCA possui propriedades e aplicações semelhantes ao do ácido tereftálico, portanto seu uso em síntese de polímeros é de extrema vantagem para a indústria. A síntese de poliamidas com FDCA e a *p*-fenilenediamina produz a poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida) (Figura 3) que possui propriedades similares a poli(*p*-fenileno-tereftalamida).

Figura 3. A poli(*p*-fenileno-2,5-furanodicarbonamida).



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 comerciais. 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.

2. ESTADO DA ARTE

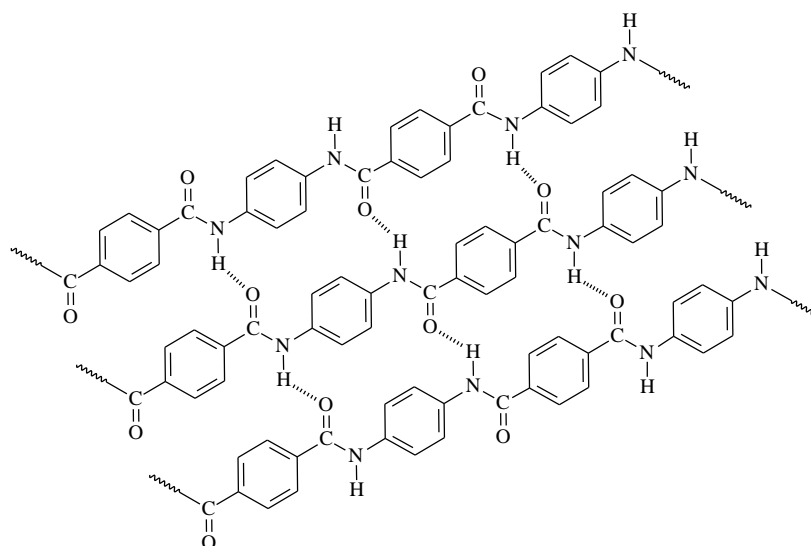
2.1. Poli(p-fenilenotereftalamida)

As poliamidas totalmente aromáticas, conhecidas como poliaramidas ou aramidas são polímeros da família das poliamidas, caracterizadas pela ligação amida, são formadas pela policondensação de um ácido dicarboxílico aromático com uma diamina aromática (BITTENCOURT, 2011).

São materiais com estrutura molecular excepcionalmente rígida devido à presença de anéis benzênicos na cadeia polimérica. São conhecidas como polímeros de alto desempenho devido as suas excelentes propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica (MOHANTY et al. 1997).

As características de alto desempenho da poli(p-fenilenotereftalamida) (PPPT) é resultado da sua estrutura química. Esta aramida 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, ligações de hidrogênios presentes entre as cadeias são intensificadas devido à elevada linearidade da molécula (Figura 4) (GARCIA et. al. 2010).

Figura 4. Conformação da poli(p-fenilenotereftalamida) – PPPT.



A PPPT possui elevada cristalinidade, resultado da facilidade de empilhamento dos anéis aromáticos das cadeias poliméricas, que resulta em cadeias mais empacotadas e ordenadas com intensas forças intermoleculares.

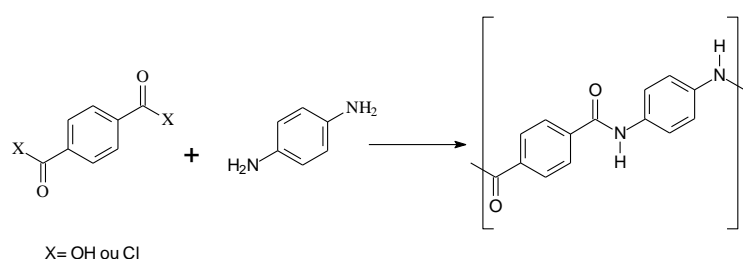
A elevada rigidez da estrutura combinada com a elevada cristalinidade faz com que a aramida possua elevadas temperaturas de transição. Portanto, possui elevada temperatura de fusão sendo que a degradação da aramida ocorre antes da fusão. A

degradação térmica desta aramida começa a 510°C com a ruptura das ligações simples, seguida da ruptura das ligações do anel aromático em 525°C e a degradação térmica é completada em 575°C (BOUKOUVALAS; WIEBEK, 2007). Devido à elevada cristalinidade a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) é complicada, sendo possível apenas em aramidas de baixa massa molar (BITTENCOURT, 2011).

Devido às temperaturas de transição desta aramida serem muito elevadas e estarem acima de sua temperatura de decomposição, e, juntamente com a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, dão origem a dificuldades de processamento e limitações em suas aplicações. Portanto, esforços estão sendo feitos na pesquisa desta aramida para melhorar a solubilidade sem sacrificar as suas propriedades térmicas (GARCIA et. al. 2010).

Os métodos mais comuns de obtenção desta aramida é a policondensação em temperaturas amenas, utilizando o cloreto do ácido dicarboxílico com a *p*-fenilenodiamina em solução; e a policondensação direta em solução do ácido dicarboxílico com a diamina em temperaturas mais elevadas com a utilização de trifenilfosfito (TPP) como agente condensante (Figura 5). Os solventes utilizados são solventes polares apróticos tais como *N,N*-dimetilacetamida (DMAc), *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), *N,N*-dimetilformamida ou hexametilfosforamida. Sais, tais como LiCl, CaCl₂, ou uma mistura de ambos, são muitas vezes utilizados como promotores de solubilidade pois os cátions interagem com os grupos amida, diminuindo a força das ligações de hidrogênio entre as cadeias (GARCIA et al. 2010).

Figura 5. Reação da formação da aramida



A poli(*p*-fenilenotereftalamida) é então transformada mediante fiação, de uma solução liotrópica¹ em ácido sulfúrico a altas temperaturas, em uma fibra resiste à

¹ Formação de cristal líquido na presença de solventes, no caso, ácido sulfúrico. Neste solvente, as poliaramidas se apresentam na fase cristalina nemática, ou seja, os eixos maiores das moléculas tendem a ficar paralelos a uma direção preferencial (BITTENCOURT, 2011).

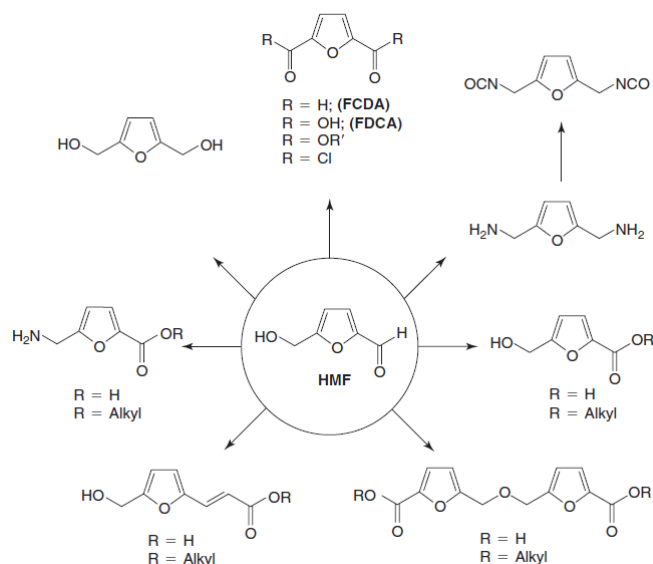
cortes e chamas e com alta resistência a tração conhecida comercialmente como Kevlar[®]. Esta fibra apresenta elevados níveis de rigidez, resistência mecânica e estabilidade térmica devido aos altos graus de alinhamento molecular que é alcançado através da fiação (YOUNG et al. 1992). Estas propriedades 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.

2.2. Ácido furano 2,5-dicarboxílico

Atualmente com a crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável e a limitação de recursos fósseis, procuram-se cada vez mais alternativas a estes insumos. Neste contexto, a transformação de carboidratos, a fonte mais abundante de materiais renováveis da terra, em insumos para preparação de materiais poliméricos não derivados de petróleo tais como poliésteres, poliamidas e poliuretanos, é de grande interesse industrial (GANDINI; BELGACEM, 2008).

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é um composto não petrolífero oriundo de fonte renovável. Representa um importante derivado furânico de primeira geração e é um material ideal de partida para a preparação de monômeros furânicos bifuncionais que são necessários para reações de polimerização em etapas (MOREAU; BELGACEM; GANDINI, 2004) (Figura 6). Todos estes monômeros foram sintetizados e utilizados para preparar os policondensados correspondentes, como poliésteres, poliamidas, poliuretanos, etc (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Figura 6. HMF como precursor para monômeros furânicos (GANDINI; BELGACEM, 2008).



O ácido furano 2,5-dicarboxílico (FDCA) é um produto obtido a partir da oxidação do HMF e é um composto muito estável. Apesar de sua estabilidade ele sofre reações químicas comuns à ácidos carboxílicos, tais como halogenação, amidificação e esterificação. Possui propriedades físicas e químicas e aplicações similares a ambos os ácidos tereftálicos e isoftálicos (MOREAU; BELGACEM; GANDINI, 2004).

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. A estabilidade das duplas ligações pode ser aumentada quando substituintes que atraem os elétrons do anel estão ligados a ele, como carbonilas (WRIGHT, 2005).

O foco principal da utilização do FDCA como um potencial químico renovável está na área de polímeros. A substituição do ácido tereftálico pelo FDCA em síntese de polímeros é conhecida desde 1970. A substituição de ácido tereftálico em poliésteres (por exemplo, polietileno tereftalato - PET) leva a um produto promissor, com um enorme potencial de mercado (WEASTRA).

Portanto de acordo com as propriedades químicas do FDCA há um enorme potencial para a substituição de ácidos à base de recursos fósseis em aplicações de polímeros, tais como o ácido tereftálico e o ácido isoftálico. O potencial industrial do FDCA na produção de poliésteres, poliamidas, resinas, plastificantes, poliuretanos, etc, como um produto de base biológica é enorme (WEASTRA).

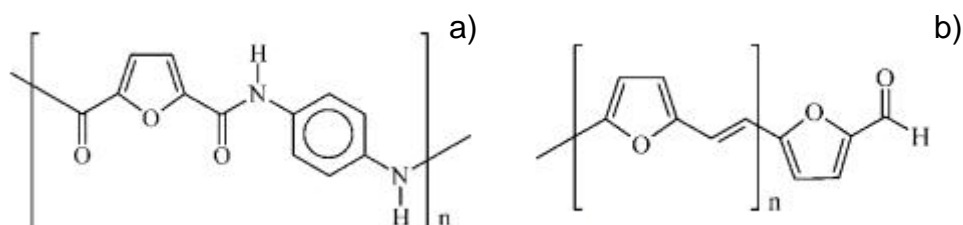
2.3. Polímeros Furânicos

Deseja-se, portanto, a elaboração de materiais macromoleculares em que unidades aromáticas (recursos fósseis) são substituídas por homólogas furânicas (recursos renováveis) (BELGACEM; GANDINI, 2008). O FDCA, então representa o começo de uma estratégia ambiciosa que consiste (i) no estudo da sua utilização em processos de polimerização estabelecendo suas semelhanças e diferenças em relação ao sistema padrão e a caracterização da estrutura e propriedades dos polímeros furânicos resultantes; (ii) verificar seu interesse, viabilidade, e/ou competitividade como um material macromolecular (GANDINI, 2008).

Além do mais, a presença de anéis heterociclos nas cadeias poliméricas atribuem excelente estabilidade térmica e melhor solubilidade ao polímero (GARCÍA, et al 2010).

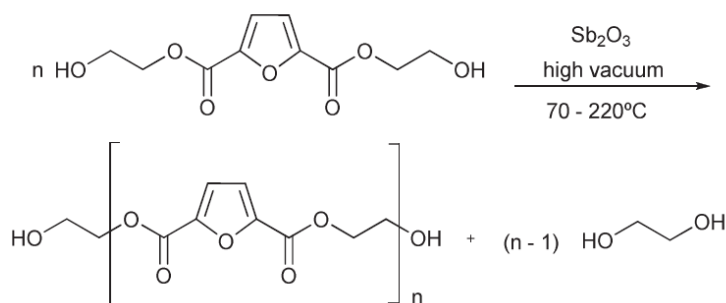
Muitos destes polímeros realmente representam alternativas promissoras ou até melhores que as suas homólogas de origem fóssil. Exemplos destes polímeros estão nas poliamidas aromáticas-furânicas que possuem propriedades similares ao Kevlar® (Figura 7. a), poliuretanas com propriedades termoplásticas e elastoméricas, juntamente com uma tendência a grafitizar ao sofrer pirólise e polímeros e oligômeros conjugados que apresentam boa condutividade eletrônica quando dopados e foto- e eletroluminescência (Figura 7. b) (GANDINI, 2008).

Figura 7. Polímeros Furânicos. a) Poliamida furânica-aromática similar ao Kevlar®; b) Poli(furileno vinileno) (GANDINI, 2008).



O poli(tereftalato de etileno) (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(2,5-furanocarboxilato de etileno) (PEF). De acordo com Gandini, 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 politransesterificação (Figura 8) provou ser muito eficaz na produção de poliésteres semicristalinos com alta massa molar (GANDINI, 2010).

Figura 8. Formação do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (GANDINI, 2010).



Os polímeros furânicos são materiais novos obtidos a partir de fontes renováveis, e sua importância na área de ciência de polímeros e tecnologia irá aumentar nos próximos anos. São uma variedade de materiais que possuem o

potencial de substituir aqueles a base de petróleo ou que possuem propriedades totalmente novas (GANDINI, 2008).

2.4. Poliamidas Furânicas

A literatura sobre poliamidas furânicas são pouco abundantes, a maioria dos trabalhos que abordam polímeros furânicos trata as poliamidas superficialmente apenas como uma nova estrutura em um assunto mais geral, portanto a abordagem em poliamidas é em sua maioria apenas de natureza qualitativa e sem maior foco de atenção (MITIAKOUDIS; GANDINI, 1991).

Poliamidas furânica-alifáticas foram relatadas há mais de 30 anos e juntamente com poliamidas alicíclicas-furânicas eram, até então, as únicas poliamidas furânicas bem caracterizadas. Estes polímeros foram sintetizados a partir do FDCA ou seus derivados (dimetil éster ou dicloreto) com poliamidas alifáticas ou alicíclicas. As suas propriedades térmicas, viscosidade e outras propriedades variam consideravelmente de uma síntese para outra para uma mesma estrutura (MITIAKOUDIS; GANDINI, 1991).

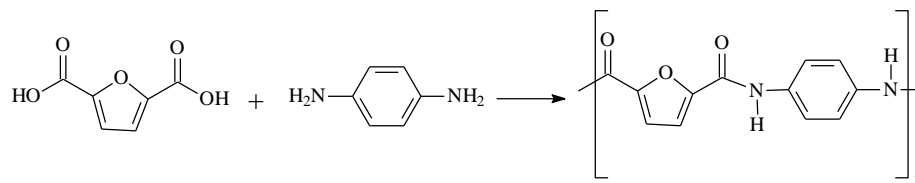
Poliamidas furânicas-aromáticas, até os anos noventa, foram objeto de pouco estudo e apenas superficialmente, mas verificou-se que a síntese destas poliamidas a partir da policondensação direta da diamina com o diácido era a melhor rota para se obter as maiores viscosidades (MITIAKOUDIS; GANDINI, 1991).

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 molares e interessantes propriedades térmicas e de cristalização, indicando que um novo tipo de material similar as aramidas poderia ser sintetizado a partir do ácido furânico (BELGACEM; GANDINI, 2008).

O FDCA quando é utilizado juntamente com a *p*-fenilenodiamina (PPD) na síntese de poliamidas produz um polímero com propriedades semelhantes ao Kevlar[®] (Figura 9). Esta poliamida apresenta apenas uma transição vítrea menor a 325°C, abaixo de 390°C, que é quando o polímero começa a decompor. Assim, a degradação térmica precede a fusão com essa estrutura, assim como as poliamidas totalmente aromáticas correspondentes, tais como o Kevlar[®] (GANDINI; BELGACEM,1997). Apresenta uma elevada estabilidade térmica até 400°C

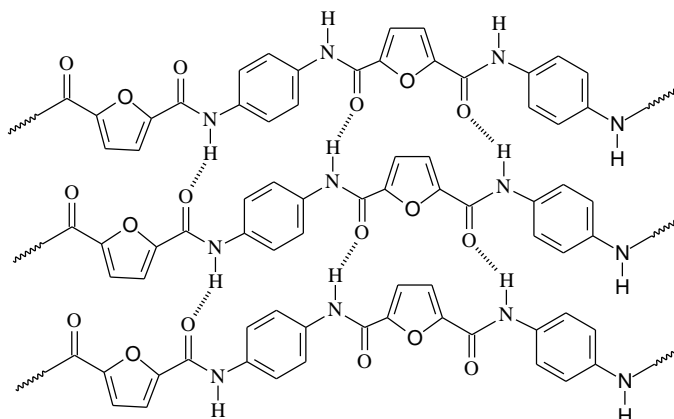
propriedades mecânicas muito pronunciadas e comportamento liotrópico de cristal líquido (BELGACEM; GANDINI, 2008).

Figura 9. 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 10) (GANDINI; BELGACEM,1997).

Figura 10. Conformação da poli(p-fenileno 2,5-furanodicarbonamida).

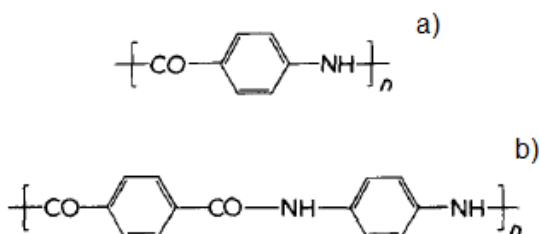


Foram realizados vários processos de polimerização para obter esta poliamida, e estes incluíram todos os métodos clássicos entre eles a policondensação direta desenvolvida anteriormente para poliamidas totalmente aromáticas. Este método forneceu os melhores resultados em termos de regularidade estrutural e massas molares. As reações foram realizadas com quantidades estequiométricas dos monômeros (FDCA e PPD) em NMP/piridina na presença de trifenilfosfite, cloretos de cálcio e lítio à 90°C por 20h (GANDINI; BELGACEM, 1997).

3. SITUAÇÃO ATUAL

A primeira de todas as aramidas *para* orientadas comercializadas foi a poli(*p*-benzamida) (Fibra B[®]) (Figura 11 a). Esta foi substituída no mercado pela a poli(*p*-fenileno tereftalamida) (PPPT) em 1970 sob o nome comercial de Kevlar[®] (Figura 11 b). A sua policondensação foi realizada a baixas temperaturas, em uma solução de dicloreto de tereftaloíla e *p*-fenilenodiamina (PPD) em hexametilfosforamida. Mais tarde, o solvente foi substituído com sucesso por um sistema N-metil-2-pirrolidona (NMP)/CaCl₂ (GARCIA et. al. 2010).

Figura 11. Aramidas *para* orientadas. a) Poli(*p*-benzamida); b) Poli(*p*-fenileno tereftalamida)-PPPT (ARPIN; STRAZIELLE, 1976).



A estrutura totalmente aromática e as substituições *para* cria macromoléculas muito rígidas, com energia coesiva muito elevada e uma elevada tendência de cristalização devido às interações intermoleculares das ligações de hidrogênios que são muito favoráveis nesta posição (GARCIA et. al. 2010).

A PPPT é ainda mais insolúvel do que poli(*p*-benzamida) e sua estrutura é responsável por suas elevadas temperaturas de transição térmica. A temperatura de degradação está na faixa de 510 a 575°C e precede a sua fusão, o que acarreta problemas no processamento desta aramida. De fato, a transformação em fibras é alcançada por fiação de soluções liotrópicas desta aramida em ácido sulfúrico concentrado a temperaturas elevadas. Estas fibras podem ser transformadas em materiais e compósitos com resistência térmica e mecânica superior (GARCIA et. al. 2010).

Como consequência, existe um esforço em melhorar a sua processabilidade e solubilidade a fim de alargar o âmbito de aplicação deste material. Estudos foram feitos referentes a anéis heterociclos como parte da cadeia principal e verificou-se que estes anéis quando incorporados às cadeias atribuem excelente estabilidade

térmica e melhoravam a solubilidade, portanto justificando os esforços de pesquisa voltados para eles (GARCIA et. al. 2010).

Neste contexto o estudo sobre poliamidas furânicas não é apenas necessário para o âmbito de melhoramento de processabilidade, mas também para o crescente compromisso com o desenvolvimento sustentável, já que o monômero utilizado para a produção desta poliamida é de origem renovável.

O FDCA é um monômero diácido, considerado pela U.S. Department of Energy como um dos blocos de construção mais importantes ou um produto químico de maior valor agregado derivado da biomassa (WU et al. 2012).

O FDCA pode ser produzido a partir de açúcares através de um processo em várias etapas incluindo bioconversão, desidratação e oxidação, no qual o 5-hidroximetilfurfural é um intermediário importante. As suas propriedades físicas e químicas são semelhantes ao do ácido tereftálico (TPA), e o seu preço no futuro é estimado para ser comparável ao do TPA. Portanto, o FDCA é um monômero promissor para a síntese de novos polímeros (WU et al. 2012).

Poliamidas furânicas-aromáticas foram detalhadas na literatura como tendo propriedades similares à PPPT. As poliamidas furânicas foram obtidas a partir da policondensação direta do FDCA com a PPD em solução de NMP com trifetilfosfito como agente condensante, cloreto de lítio e cloreto de cálcio (GANDINI; BELGACEM, 1997).

No entanto, a literatura sobre poliamidas furânicas ainda é escassa, necessitando de maiores pesquisas no desenvolvimento deste produto, mas todos os dados levam a acreditar que as poliamidas furânicas podem ter viabilidade como material macromolecular (MITIAKOUDIS; GANDINI, 1991).

4. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de uma poliamida furânica de elevada massa molar bem como avaliar as suas propriedades em relação à poliamida correspondente tereftálica.

Os objetivos específicos são:

- 1) Desenvolver uma rota sintética que seja eficiente em produzir poliamidas de alta massa molar.
- 2) Caracterizar estas poliamidas e estudar suas propriedades.
- 3) Avaliar as diferenças entre as poliamidas furânicas e tereftálicas.
- 4) Realizar uma análise dos custos envolvidos na síntese das poliamidas e avaliar a sua viabilidade de aplicação na indústria.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica deste projeto está no uso do FDCA na produção de poliamidas furânicas de alta massa molar. Baseada na literatura sobre polímeros furânicos, é possível acreditar que as poliamidas furânicas podem ser de fato equivalentes ou até mesmo substitutas apropriadas das aramidas comerciais, as poliamidas tereftálicas (GANDINI; BELGACEM, 2008)

Tendo em vista o declínio de matérias-primas fósseis e o aumento do preço do petróleo, é necessário o desenvolvimento de matérias-primas a partir de fontes renováveis e materiais poliméricos baseados nessas matérias (AMARASEKARA; GREEN; WILLIAMS, 2009).

Os compostos furânicos vão atuar de forma muito importante neste desenvolvimento, visto as suas propriedades já discutidas anteriormente, portanto são compostos promissores no desenvolvimento de produtos que podem substituir seus homólogos fósseis (GANDINI, 2008).

Dentro deste contexto, o FDCA é de grande interesse, pois tem o potencial de substituir o TPA, que é de origem fóssil, na síntese de polímeros (AMARASEKARA; GREEN; WILLIAMS, 2009). Devido aos sucessos na pesquisa e desenvolvimento sobre o FDCA, a síntese de poliésteres e vários diols foram reportadas (WU et al. 2012).

Portanto, este projeto visa à utilização do FDCA na produção de poliamidas para estudar as condições do processo de polimerização e estabelecer suas semelhanças e diferenças em relação às poliamidas tereftálicas, utilizadas comercialmente.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados nas sínteses foram previamente secos em estufa à pressão reduzida e posteriormente armazenados sob atmosfera inerte. O solvente dimetilacetamida (DMAc) foi purificado através de destilação à pressão reduzida e após mantido sob atmosfera inerte. O gás inerte utilizado no armazenamento dos reagentes e sínteses das poliamidas foi o argônio (99,9%, IBG). Os reagentes utilizados nas sínteses e nas análises de viscosidade possuem um grau de pureza de 98% e são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados e origem.

Reagentes	Origem
<i>p</i> -Fenilenodiamina (PPD)	Sigma-Aldrich
Ácido furano 2,5-dicarboxílico (FDCA)	Satachem
Ácido benzeno 1,4-dicarboxílico (TPA)	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -dimetilacetamida (DMAc)	Vetec
<i>N</i> -metil-2-pirrolidona (NMP)	Vetec
Cloreto de lítio (LiCl)	Vetec
Trifenilfosfite (TPP)	Sigma-Aldrich
Tetrabutyl titanato (Ti(OBu) ₄)	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico P.A (H ₂ SO ₄)	Nuclear

6.2. Síntese das Poliamidas

As poliamidas foram obtidas pelo processo de polimerização em estado sólido (SSP) onde o diácido furânico (FDCA) ou tereftálico (TPA) foram reagidos com a diamina (PPD) em quantidades equimolares. Foram utilizados 40 mmol dos monômeros, equivalente a 4,16g de PPD e 6,86g de FDCA ou 6,24g de TPA. Utilizou-se 10 g de DMAc ou 10 g de NMP, a fim de facilitar a mobilidade das cadeias e 0,4 g de LiCl. As sínteses foram realizadas em reator fechado (reator Parr) a 130°C sob agitação mecânica. A primeira hora o sistema permaneceu sob atmosfera inerte e após esta hora foi aplicada pressão reduzida ao sistema até o término da reação. A quantidade de catalisador foi variada e o solvente, de forma a obter as condições ótimas para a síntese.

6.3. Caracterização das Amostras

As amostras foram mantidas em um dessecador sob pressão reduzida para evitar a absorção de umidade do ambiente pela amostra.

6.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As poliamidas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) para verificar a sua estabilidade térmica e obter a temperatura máxima de degradação (T_d) do polímero. As análises foram realizadas em aparelho TA Instrument Q50, com rampa de aquecimento de 20°C/min sob fluxo de nitrogênio (40 mL/min) até 700°C.

6.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) no equipamento 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.

6.3.3. Viscosidade Intrínseca (η)

Medidas de viscosidade a partir de soluções de ácido sulfúrico 98% com concentração de 0,0005 à 0,002 g/mL foram realizadas com um viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático. A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das poliamidas sintetizadas foi obtida por extrapolação gráfica pela equação de Kraemer que relaciona a viscosidade inerente ($\eta_{iner.}$) com a concentração (c). Plotando no gráfico $\eta_{iner.} \times c$ e extrapolando para uma concentração igual a zero obtemos o valor de $[\eta]$, que é uma medida do volume hidrodinâmico das macromoléculas envolvida por uma camada de solvente (sem influências de interações intermoleculares). A viscosidade intrínseca também fornece o tamanho das macromoléculas.

6.3.4. Difração de Raio-X (DR-X)

Os difratogramas foram obtidos em forma de pó com filamento monocromático de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm) utilizando suporte Siemens D500 para as amostras. Foram medidas intensidades no intervalo de $2^\circ < 2\theta < 45^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ (2s por passo).

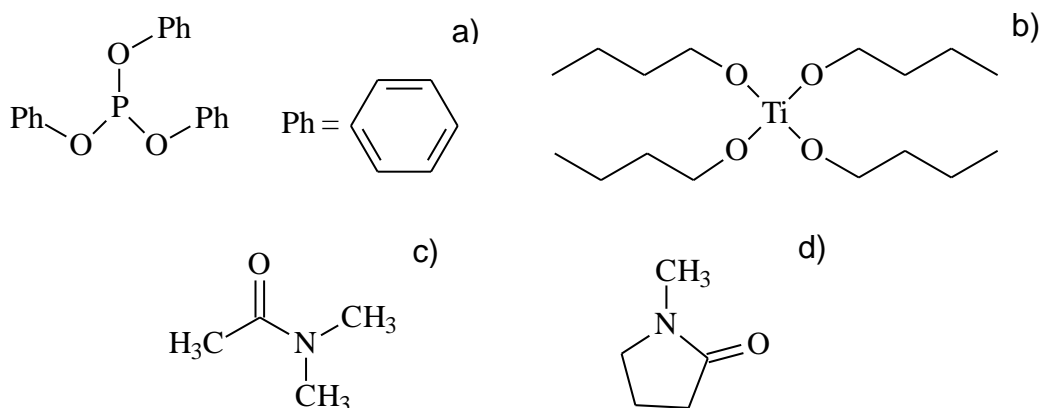
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Síntese e Viscosidade das Poliamidas

Foi proposta para a síntese das poliamidas o método de polimerização em estado sólido (SSP), pois este método é utilizado para se obter polímeros de alta massa molar acompanhados de elevada cristalinidade. A SSP consiste na transformação dos monômeros em polímero a uma temperatura abaixo das temperaturas de fusão de ambos os monômeros ou polímero. 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 sub produto da condensação (formação de água) é retirado do meio pela aplicação de pressão reduzida ou pela passagem de gases inertes, 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 (VOUYIOUKA; KARAKATSANI; PAPASPYRIDES, 2005).

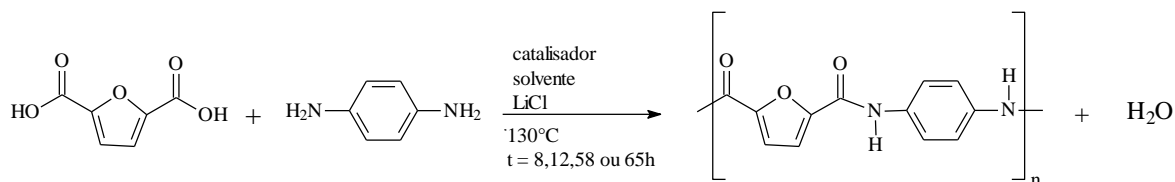
No entanto, após tentativas iniciais onde foi observada a dificuldade de evitar a aglomeração, ou seja, a aderência entre partículas foi proposta a adição de uma pequena quantidade de solvente para facilitar a mobilidade das cadeias em crescimento. Ao final das reações foi observado que o solvente era quase sempre eliminado durante a polimerização resultando em amostras secas que foram então, armazenadas em dessecador para evitar contato com umidade. Foram utilizados dois catalisadores, o trifenilfosfito (TPP) e o tetrabutiltitanato ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) mostrados na Figura 12 a) e b) respectivamente, e as quantidades foram variadas para verificar qual destes seria o melhor para a síntese das poliamidas. O solvente também foi variado a fim de determinar se este influencia a polimerização, os solventes utilizados foram o *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) (Figura 12. c) e o *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) (Figura 12. d). O tempo de reação é um parâmetro muito importante e este também foi variado, pois policondensações são reações lentas necessitando de um estudo para encontrar o tempo ideal para a obtenção de poliamidas de elevada massa molar.

Figura 12. Estrutura química do: a) trifenilfosfito (TPP); b) tetrabutiltitanato ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$); c) *N,N*-dimetilacetamida (DMAc); d) *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).



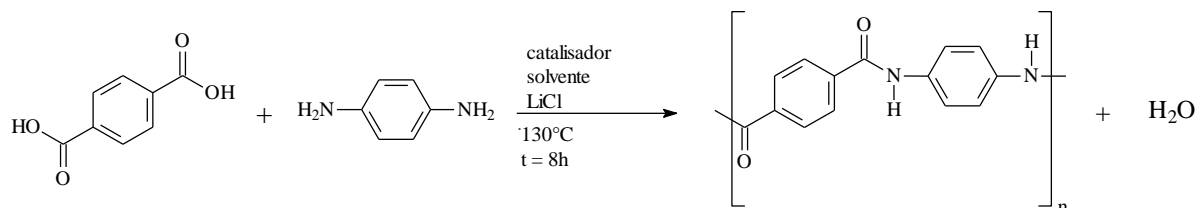
As amostras sintetizadas são designadas como PAF e PAT que são as poliamidas furânicas e as tereftálicas respectivamente. As condições de temperatura e quantidade de reagentes e solventes utilizadas nas reações estão descritas no item 6.2 deste trabalho e a formação das poliamida furânica é mostrada na Figura 13.

Figura 13. Formação e condições reacionais das poliamidas furânicas (PAF).



A partir dos melhores resultados obtidos com as poliamidas furânicas foram sintetizadas as poliamidas tereftálicas (Figura 14), a fim de comparar as suas propriedades.

Figura 14. Formação das poliamidas tereftálicas (PAT) a partir das melhores condições das furânicas.



As amostras sintetizadas com TPP como catalisador tiveram tempo de reação de oito horas. As viscosidades destas poliamidas sintetizadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Viscosidades das poliamidas sintetizadas com TPP.

Amostras	Solvente	Quantidade de Catalisador (%)	$[\eta]$ (mL/g)
PAF 236	DMAc	5	19,6
PAF 237	NMP	5	7,5
PAF 242	DMAc	2,5 + 2,5	11,0
PAT 243	DMAc	5	4,7

A determinação da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das poliamidas sintetizadas é uma informação 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 ou maior for o empacotamento entre as cadeias, melhor resistência esta fornecerá ao escoamento, portanto maior vai ser a viscosidade (MELLO et al. 2006). Este é um fator que está diretamente relacionado com a massa molar das poliamidas aromáticas

Nestas reações houve a formação de poliamidas, mas devido à quantidade de TPP utilizado ser muito baixa, as poliamidas apresentaram baixa viscosidade e conseqüentemente baixa massa molar. O uso de TPP como catalisador não é eficiente para promover o crescimento da cadeia, portanto esta condição foi abandonada e pensou-se na utilização de outro catalisador, no caso a base de titânio.

O uso e tipo de solvente utilizado é muito importante. Este precisa promover uma alta solubilidade do polímero durante a reação acarretando em uma maior mobilidade das cadeias e, portanto permitir seu crescimento. No caso percebeu-se que o solvente DMAc, cuja constante dielétrica de 38,85 é maior que o do NMP que é de 32,55, promove uma maior solvatação ao sistema favorecendo a solubilidade

do polímero. Portanto, a utilização do solvente NMP não é vantajosa e foi descartado das reações seguintes.

A maior viscosidade da PAF 236 em relação à PAT 243 pode ser referente à maior reatividade do anel furânico em relação ao anel benzênico. A maior reatividade levou a um maior crescimento de cadeias, logo esta amostra obteve maior viscosidade.

A PAF 237 obteve 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.

Para a PAF 242 foi separado a quantidade de TPP utilizado em duas partes para verificar se isto influenciaria positivamente a viscosidade, no entanto, isto não se confirmou.

A utilização de outro catalisador mostrou-se necessário para o sistema, portanto estudou-se o uso de alcóxidos de titânio, tais como o tetrabutiltitanato ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) por ele ser muito reativo e ser eficiente na síntese de poliésteres furânicos (MOREAU; BELGACEM; GANDINI, 2004).

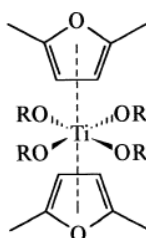
As reações tiveram duração de oito horas e foi variada a quantidade de catalisador utilizado para se obter uma viscosidade maior (Tabela 3). O solvente utilizado para estas sínteses foi o DMAc e o catalisador utilizado foi o $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

Tabela 3. Viscosidades das poliamidas sintetizadas com $Ti(OBu)_4$.

Amostras	Quantidade de Catalisador (%)	$[\eta]$ (mL/g)
PAF 238	2	34,7
PAF 240	5	20,5
PAF 244	2 + 5	23,0
PAF 246	2 + 2	55,0
PAF 248	1	16,4
PAF 249	1 + 1	6,2
PAT 245	5	13,6
PAT 250	2	5,5
PAT 255	2 + 2	7,5

As poliamidas sintetizadas com $Ti(OBu)_4$ obtiveram, na sua maioria, maior viscosidade que as sintetizadas com TPP, mostrando que este catalisador é mais eficiente na síntese de poliamidas. De acordo com Moreau et al. os alcóxidos de titânio interagem fortemente com o anel furânico formando um complexo (Figura 15). O complexo formado pode ser a razão da maior viscosidade, pois este permite um alinhamento do FDCA de forma a facilitar a reação com a diamina.

Figura 15. Complexo 1:2 formado pela forte interação do alcóxido de titânio com o anel furânico (MOREAU; BELGACEM; GANDINI, 2004).



Começou-se o estudo com uma quantidade de 2% de $Ti(OBu)_4$ adicionados no início da reação, a quantidade foi aumentada de forma a verificar se este aumento influencia diretamente na viscosidade. A PAF 240 com 5% de catalisador apresentou uma viscosidade menor em relação à PAF 238 com 2% de catalisador. A maior

quantidade de catalisador faz a reação ocorrer rapidamente e depois estacionar, pois forma um produto duro onde não é possível ocorrer a mobilidade das cadeias e, portanto não há mais o crescimento destas. Com o crescimento das cadeias impedida a viscosidade não aumenta.

Portanto, foi proposto separar a quantidade de catalisador em duas parcelas, visto que o catalisador utilizado é muito reativo. Devido à elevada reatividade do catalisador este fica inativo muito rapidamente, portanto esta divisão em duas parcelas é vantajosa, pois impede o catalisador de perder a sua eficiência durante a polimerização.

Começou-se então com uma reação com 2% de catalisador e depois de 4 horas mais 5% de catalisador e foi verificado o comportamento da poliamida referente à viscosidade. A PAF 244 obteve uma maior viscosidade, não de forma apreciável e isto significa que a divisão da quantidade de catalisador em duas parcelas pode ser promissora, de modo a manter a atividade do catalisador e a reação poder prosseguir. No entanto a quantidade total é demasiada, logo, aconteceu a mesma situação que a da PAF 240 onde formou um produto muito rígido e, portanto não houve aumento da viscosidade.

Deste modo na reação da PAF 246 foi reagido 2% no início da reação e depois de quatro horas acrescentado mais 2%. A viscosidade da PAF 246 é a mais elevada significando que este sistema é eficiente em produzir poliamidas de maior massa molar.

A diminuição de catalisador abaixo de 2% foi experimentada para as reações das PAF 248 e 249, a fim de verificar se isto 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 tereftálicas possuem um comportamento diferente das poliamidas furânicas referente ao catalisador. Indicando que este catalisador ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) tem pouca reatividade com o ácido tereftálico, provavelmente devido a estabilidade do anel benzênico e ausência de um heteroátomo em sua estrutura. Portanto, as viscosidades foram menores ao diminuir a quantidade de catalisador (Tabela 4), indicando que as amostras tereftálicas possuem menores massas molares.

Tabela 4. Comparação entre as poliamidas furânicas e tereftálicas.

Amostra	Catalisador (%)	$[\eta]$ (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

Como mencionado anteriormente, encontrar a condição ótima referente ao tempo de reação é muito importante, pois dele pode resultar em um polímero de alta ou baixa massa molar. Desta forma foram realizadas sínteses com tempo de reação de doze horas com o $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ como catalisador e DMAc como solvente. Os resultados das viscosidades estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5. Viscosidades das poliamidas sintetizadas com $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ por doze horas.

Amostras	Quantidade de Catalisador (%)	$[\eta]$ (mL/g)
PAF 252	2 + 2 + 2	27,0
PAF 256	2 + 2	10,0

A PAF 252 obteve a maior viscosidade, mas foi verificado ao fim da reação a formação de um produto muito rígido pelo fato do solvente ter sido retirado do meio pela linha de vácuo. Nesta reação, foram reagidos 2% de catalisador no início da reação e acrescentados 2% a cada quatro horas de reação. Na PAF 256 foi utilizado menos catalisador, cada aplicação espaçada por seis horas e na sexta hora foi adicionado mais 5 g de solvente. No entanto, a viscosidade desta amostra ficou abaixo da PAF 252. Estas amostras obtiveram viscosidades inferiores as reações de oito horas utilizando o mesmo catalisador, isto pode significar que para doze horas de reação seja necessária a utilização de mais solvente e catalisador de modo a evitar o ressecamento do meio reacional e a inativação do catalisador.

As reações de policondensação são muito lentas, atingindo alta massa molar apenas ao final da conversão, portanto foram propostas reações de 58 e 65 horas.

Visto que o catalisador de titânio fica inativo muito rapidamente e que estas reações ocorreriam por muito tempo, foi proposta a utilização do TPP, mas em maiores quantidades, pois já tinha sido comprovado que a pouca quantidade deste é insuficiente para obter elevada massa molar. As amostras sintetizadas por 58 e 65 horas utilizam uma razão molar de TPP para o diácido (ou diamina) de 2,2 conforme a literatura (MITIAKOUDIS; GANDINI, 1991).

Estas reações ocorreram com a adição de 88 mmol de TPP como agente condensante e uma pequena quantidade do solvente DMAc. A maior quantidade de TPP usada nessas reações promove a condensação dos grupos ácidos e aminos. Os resultados das viscosidades destas amostras estão demonstradas na Tabela 6.

Tabela 6. Viscosidades das poliamidas sintetizadas com TPP por 58 e 65 horas.

Amostras	Tempo (h)	Quantidade de Agente Condensante	$[\eta]$ (mL/g)
PAF 254	58	88 mmol	14,0
PAF 257	58	88 mmol	16,2
PAF 228	65	88 mmol	112,0

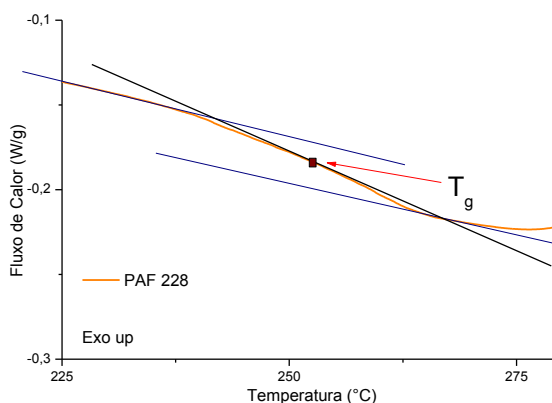
Foi possível observar que a PAF 228 obteve a maior viscosidade indicando que a conversão completa é atingida a partir de 65 horas, portanto há o aumento exponencial da massa molar e conseqüentemente da viscosidade. Nesta reação foi acrescentada uma pequena quantidade de solvente durante a reação para evitar a secagem do meio reacional e facilitar a mobilidade das cadeias poliméricas.

7.2. Propriedades térmicas das poliamidas

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, portanto aumentando a sua temperatura de transição vítrea.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e as temperaturas de degradação máxima (T_d) das poliamidas sintetizadas com TPP como catalisador são mostradas na Tabela 7. As T_g são obtidas diretamente das curvas de DSC (Figura 16) através do "ponto médio" que corresponde a temperatura em que a alteração da capacidade de calor assume metade do seu valor final (LASOCKA, 1976).

Figura 16. Método de obtenção da T_g pelas curvas de DSC.

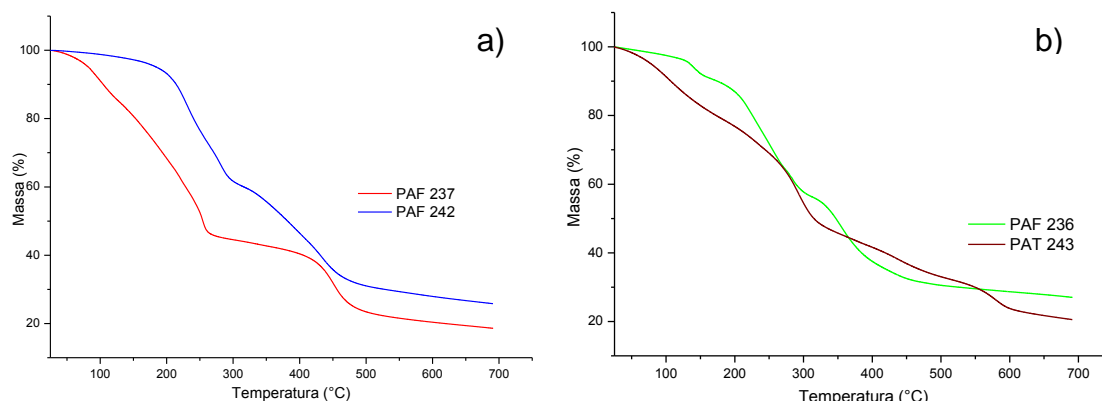


Foi possível observar que as amostras possuem elevada estabilidade térmica. As poliamidas furânicas possuem T_d na faixa de 355 à 451°C (figura 17.a), enquanto que a tereftálica possui T_d em 580°C (Figura 17.b).

Tabela 7. T_d e T_g das poliamidas sintetizadas com TPP.

Amostras	T_d (°C)	T_g (°C)
PAF 236	355,5	230,8
PAF 237	451,5	---
PAF 242	434,5	---
PAT 243	580	297,0

Figura 17. Curvas de TG para as amostras sintetizadas com TPP. a) Curvas de degradação das PAF 237 e 242; b) Curvas das PAF 236 e PAT 243.



É possível observar que as poliamidas sintetizadas possuem três faixas de degradação. A primeira entre 90 a 138°C é atribuída a resquícios de umidade ou de solvente. A segunda faixa de degradação, entre 230 e 292°C corresponde à degradação de monômeros que não reagiram ou oligômeros formados nas reações. A terceira faixa de degradação entre 355 e 580°C corresponde à degradação das cadeias poliméricas.

A PAF 237 possui maior temperatura de degradação, no entanto é a amostra furânica que possui menor viscosidade e conseqüentemente menor massa molar. Esta amostra possui cadeias curtas que podem ter interações intermoleculares mais intensas acarretando em um empacotamento das cadeias muito eficiente, portanto elevando sua T_d . Esta amostra juntamente com a PAF 242 ($T_d=434,5^\circ\text{C}$), possui cadeias muito rígidas devido às interações intermoleculares intensas por isso não foi possível observar a sua T_g nas curvas de DSC. A mesma consideração pode ser atribuída a PAT 243 cujo empacotamento é ainda mais facilitado pela linearidade da molécula, portanto a sua T_d é ainda mais elevada, enquanto que a sua T_g foi observada em temperatura muito elevada (297°C). A T_d da PAF 236 é menor, o que pode ser atribuído à conformação desfavorecida da cadeia furânica acarretando em forças intermoleculares menos intensas. Esta amostra possui maior viscosidade (19,6 mL/g), portanto possui cadeias longas e isto pode facilitar a mobilidade destas cadeias diminuindo a sua T_g .

As amostras sintetizadas com $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ apresentaram faixa de degradação entre 369 e 563°C (Tabela 8). É possível observar o mesmo comportamento térmico para estas amostras onde a PAF 240, com $[\eta]$ igual a 20,5 mL/g, possui maior T_d e T_g

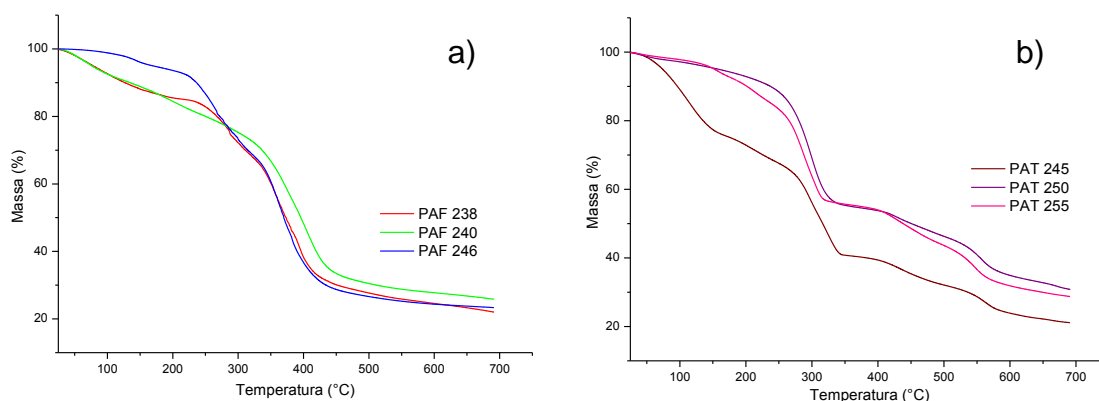
comparada com a PAF 244 e 246 que possuem $[\eta]$ de 23,0 e 55 mL/g respectivamente, neste caso podemos verificar que as propriedades térmicas são inversamente proporcionais a massa molar devido a discussão anterior sobre a conformação da cadeia furânica (Figura 18.a).

Podemos observar novamente o mesmo comportamento das poliamidas tereftálicas, a respeito de sua degradação térmica, com temperaturas de degradação na faixa de 547-563°C (Figura 18.b). A PAT 250 apesar de apresentar baixa viscosidade (5,5 mL/g) possui fortes interações intermoleculares e elevada rigidez das cadeias, conforme visto anteriormente devido as cadeias curtas e elevada linearidade das poliamidas tereftálicas. Portanto, a PAT 250 possui elevada T_d (556,6°C) e a T_g (314°C) é a mais elevada das amostras tereftálicas.

Tabela 8. T_d e T_g das poliamidas sintetizadas com $Ti(OBu)_4$

Amostras	T_d (°C)	T_g (°C)
PAF 238	394,0	273,6
PAF 240	404,1	329,0
PAF 244	373,4	252,0
PAF 246	369,4	256,0
PAF 248	365,5	236,0
PAF 249	355,4	257,0
PAT 245	563,2	235,0
PAT 250	556,6	314,0
PAT 255	547,4	242,0

Figura 18. Curvas de TG das poliamidas sintetizadas com $Ti(OBu)_4$. a) As curvas de degradação da PAF 238, 240 e 246; b) As curvas das PAT 245, 250 e 255.

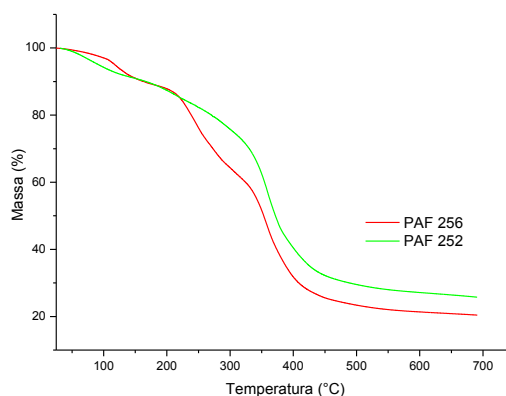


As amostras com doze horas de reação apresentaram temperatura de degradação térmica entre 357 e 359°C (Figura 19). A PAF 256 possui uma segunda faixa de degradação em 245°C correspondente a degradação de monômeros não reagidos. Apesar da viscosidade da PAF 256 ser menor (10 mL/g) que a PAF 252 (27 mL/g) a sua T_d está na mesma faixa de degradação da PAF 252, mostrando que a massa molar não influencia a estabilidade térmica. A amostra PAF 252 possui também cadeias muito rígidas por isso não foi possível observar a T_g por DSC (Tabela 9).

Tabela 9. T_d e T_g das poliamidas sintetizadas por doze horas.

Amostras	T_d (°C)	T_g (°C)
PAF 252	359,0	---
PAF 256	357,0	259,0

Figura 19. Curvas de TG para as amostras sintetizadas com $Ti(OBu)_4$ por 12 horas.

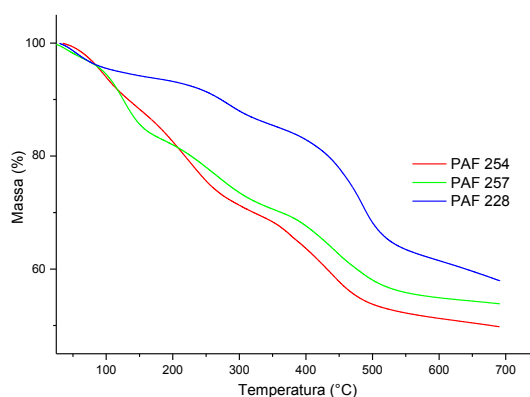


As amostras sintetizadas com TPP como agente condensante e reação de 58 e 65 horas obtiveram T_d mais elevadas entre 442 e 485°C (Tabela 10). Estas amostras apresentaram apenas uma leve transição, ou no caso da PAF 257 não apresentaram, na região da T_g indicando que estas amostras são muito rígidas ou muito cristalinas (HSIAO; LIN, 2004). A PAF 228 possui a T_d mais elevada e T_g em 252°C, neste caso a alta estabilidade pode ser atribuída a sua elevada viscosidade (112 mL/g), o que significa que esta amostra possui longas cadeias poliméricas facilitando o seu empacotamento e elevando a T_d . Não foi possível observar a T_g da PAF 257 indicando que esta amostra tem cadeias muito rígidas. As curvas de TG são mostradas na Figura 20.

Tabela 10. T_d e T_g das amostras sintetizadas com TPP por 58 e 65 horas.

Amostras	T_d (°C)	T_g (°C)
PAF 254	442,0	239
PAF 257	445,8	---
PAF 228	485,1	252,0

Figura 20. Curvas de TG das amostras sintetizadas com TPP e por 58 ou 65 horas.



7.3. Difração de raios-X das poliamidas

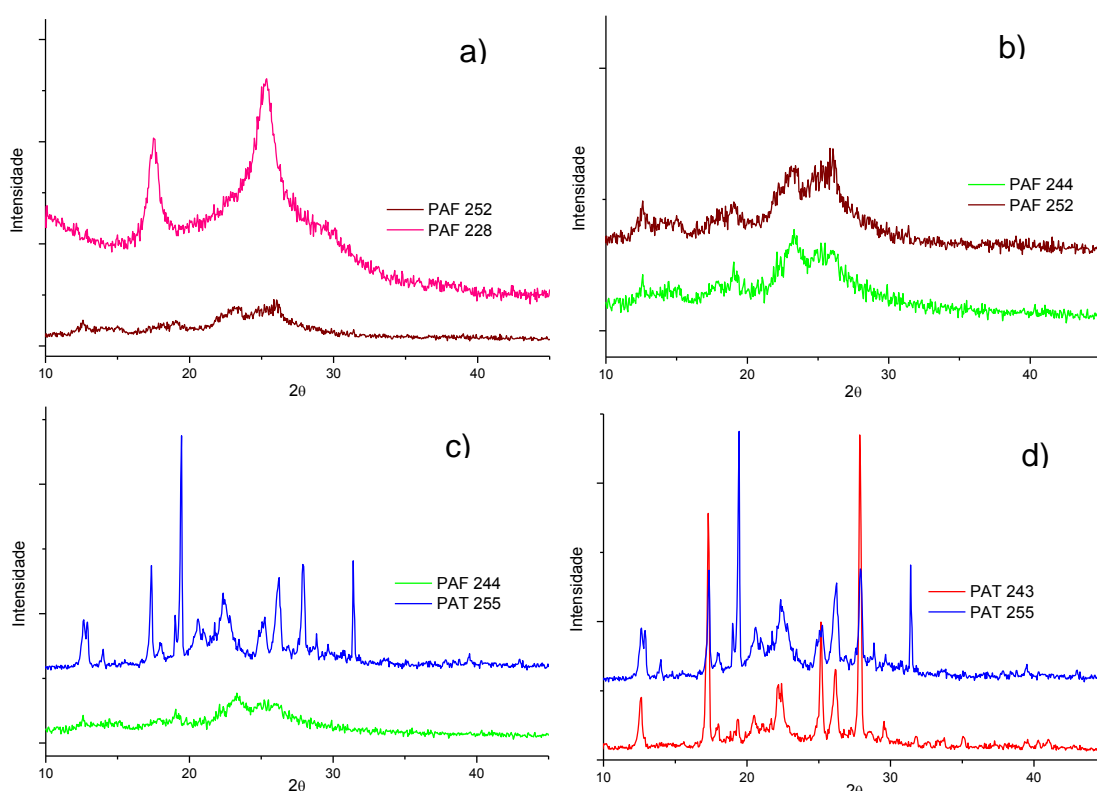
As poliamidas foram caracterizadas em relação ao seu caráter cristalino e verificou-se que as poliamidas furânicas possuem baixa cristalinidade. Confirmando que a presença de anéis furânicos na estrutura da poliamida acarreta em uma conformação não linear que dificulta o empacotamento das cadeias poliméricas, portanto diminui a cristalinidade.

Observa-se que a PAF 228, apresentou um caráter cristalino maior que a PAF 252, conforme pode-se observar na Figura 21.a) a presença de picos mais intensos em $2\theta=18^\circ$ e 25° , indica que esta amostra possui cristais maiores e estrutura mais ordenada. Esta amostra, portanto é mais cristalina e apresenta elevada interação intermolecular. Este resultado pode ser comprovado pelas análises térmicas, onde a PAF 228 apresentou uma T_d em 485°C e a PAF 252 apresentou a T_d em 358°C .

No entanto, é possível observar que as amostras furânicas sintetizadas com $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (Figura 21.b) apresentaram baixa cristalinidade, conforme pode-se observar por seus espectros que mostram picos menos intensos e largos em $2\theta=23^\circ$ e 25° . Comparou-se a poliamida furânica com a poliamida tereftálica (Figura 21.c) e foi possível verificar que a PAT 255 possui maior cristalinidade caracterizado por picos estreitos e intensos, significando que esta amostra possui uma estrutura mais

ordenada, devido em grande parte a elevada linearidade da molécula tereftálica em comparação com a molécula furânica. A figura 21.d) apresenta o difratograma das PAT 255 e 243 evidenciando seu caráter altamente cristalino em relação as poliamidas furânicas.

Figura 21. Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas. a) Comparação entre as poliamidas PAF 228 e PAF 252; b) As poliamidas PAF 244 e 252; c) Comparação entre a PAT 255 e a PAF 244; d) Poliamidas tereftálicas sintetizadas com diferentes catalisadores.



A baixa cristalinidade das poliamidas furânicas apresentam uma vantagem em relação as tereftálicas, isto é, melhora a sua solubilidade pelo fato de que nestas poliamidas as forças intermoleculares são menos intensas portanto a energia coesiva é menor. Portanto, as poliamidas furânicas são mais solúveis que as poliamidas tereftálicas e isto afeta diretamente a sua processabilidade. Indicando que a transformação da poliamida furânica em fibras poderá ser alcançado através da fiação em condições amenas de temperatura, portanto diminuindo os custos de processamento para a industria.

7.4. Análise de Custos

Para se aplicar este sistema na indústria foi feita uma análise de custo para a produção de um quilo de poliamida baseado nos dois melhores resultados de viscosidades obtidas, ou seja, para os sistemas reacionais da PAF 246 e 258. Onde o sistema 1 se refere ao sistema da PAF 246 e o sistema 2 se refere à da PAF 228. Os valores dos reagentes foram buscados no catálogo da Sigma-Aldrich conforme mostrado na Tabela 11.

Para produzir 1 Kg de poliamida furânica é preciso de 4,4 mol de FDCA (686,4g) e PPD (475,2g), 1L de DMAc, 40 g de LiCl. Para o sistema 1 são necessárias 120 g de $Ti(OBu)_4$ e para o sistema 2 são necessários 2,64 L de TPP.

Tabela 11. Análises de custo das matérias primas.

Reagentes	Sistema 1	Sistema 2
FDCA	R\$ 76.053,12	R\$ 76.053,12
PPD	R\$ 280,73	R\$ 280,73
DMAc	R\$ 279,00	R\$ 279,00
LiCl	R\$ 1.132,00	R\$ 1.132,00
TPP	----	R\$ 978,65
Ti(OBu)₄	R\$ 70,14	----
TOTAL	R\$ 77.815,00/Kg	R\$ 78.723,50/Kg

Para estes mesmos sistemas foram feitas análises de custo com o ácido tereftálico (Tabela 12). As quantidades de reagentes usados são as mesmas exceto para o ácido tereftálico que necessita de 730,4 g.

Tabela 12. Análise de custo para o ácido tereftálico.

Reagentes	Sistema 1	Sistema 2
TPA	R\$ 216,20	R\$ 216,0
PPD	R\$ 280,73	R\$ 280,73
DMAc	R\$ 279,00	R\$ 279,00
LiCl	R\$ 1.132,00	R\$ 1.132,00
TPP	----	R\$ 978,65
Ti(OBu)₄	R\$ 70,14	----
TOTAL	R\$ 1.978,10/Kg	R\$ 2.886,60/Kg

Vale ressaltar que o FDCA hoje em dia é produzido principalmente para uso científico. Atualmente, existem apenas poucas empresas que produzem e vendem o FDCA por demanda, já que não há viabilidade econômica por trás de seu uso. Somente quando o preço do FDCA for competitivo com o preço dos produtos químicos, os quais ele quer substituir é que ele ficará economicamente viável. Há estimativas que a partir de 2016, o preço do FDCA comece a diminuir devido ao começo da produção em escala industrial pela Avantium (WEASTRA).

8. CONCLUSÃO

O sistema utilizado para as sínteses se mostrou promissor em relação ao sistema padrão, já que evita a utilização de reagentes tóxicos tais como o cloreto do diácido que é utilizado na indústria para a síntese da aramida tereftálica. A utilização direta do monômero ácido (FDCA ou TPA) também é de grande vantagem, pois estes compostos são mais estáveis que seus cloretos e, portanto menos propensos a sofrer algum tipo de degradação.

Descobriu-se que a massa molar das poliamidas não está necessariamente correlacionada com suas propriedades térmicas e cristalinidade. Visto que as amostras furânicas com menores viscosidades foram as que possuíram maiores temperaturas de degradação térmica. Foi possível atribuir este fato às cadeias menores, ocorrendo a diminuição da viscosidade, e facilitando as ligações intermoleculares de agirem entre as cadeias aumentando a sua estabilidade térmica. A cristalinidade das poliamidas furânicas é menos elevada que as poliamidas tereftálicas devido a deformação introduzida pelo anel furânico. A melhor condição de polimerização foi a reação de 65 horas (PAF 228) que produziu uma poliamida furânica de maior viscosidade, elevada estabilidade térmica e elevada temperatura de transição vítrea significando que esta amostra possui forças intermoleculares muito intensas acarretando em uma elevada rigidez das cadeias. As análises de raios-X evidenciaram uma estrutura cristalina mais ordenada e com cristais maiores.

Através das caracterizações das amostras verificou-se que as poliamidas furânicas possuem propriedades similares as suas respectivas tereftálicas em termos de propriedades térmicas e massa molar. Do ponto de vista químico este trabalho indica que as poliamidas furânicas podem concorrer ou até mesmo substituir as poliamidas tereftálicas no mercado.

Ainda que atualmente não seja economicamente viável a produção de poliamidas furânicas, pode-se perceber uma crescente tendência rumo a uma produção industrial de sua matéria-prima, o FDCA. A partir deste ponto os métodos apresentados neste trabalho poderão ser viáveis e as sínteses então, terão seus custos reduzidos. Portanto o estudo deverá ser continuado de forma a aperfeiçoar este processo e inovar o mercado de poliamidas.

9. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARASEKARA, Ananda S.; GREEN, Dalkeith; WILLIAMS, LaToya D. Renewable resources based polymers: Synthesis and characterization of 2, 5-diformylfuran–urea resin. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 2, p. 595-598, 2009.

ARPIN, M.; STRAZIELLE, C. Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly (1,4-phenylene terephthalamide) and poly (*p*-benzamide) in sulphuric acid. **Polymer**, v. 18, n. 6, p. 591-598, 1977.

BITTENCOURT, GUILHERME ARAUJO. **EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM BLINDAGENS BALÍSTICAS COMPÓSITAS DE POLIARAMIDA**. 2011. 175f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

GANDINI, Alessandro. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, v. 41, n. 24, p. 9491-9504, 2008.

GANDINI, Alessandro. **Monomers and macromonomers from renewable resources**. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.

GANDINI, Alessandro; BELGACEM, Mohamed Naceur. Furans in polymer chemistry. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 6, p. 1203-1379, 1997.

GANDINI, Alessandro; BELGACEM, Mohamed Naceur. **Furan derivatives and furan chemistry at the service of macromolecular materials**. Elsevier, Amsterdam, The Netherland, 2008.

GARCÍA, José M. et al. High-performance aromatic polyamides. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 5, p. 623-686, 2010

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

LASOCKA, Maria. The effect of scanning rate on glass transition temperature of splat-cooled Te₈₅Ge₁₅. **Materials Science and Engineering**, v. 23, n. 2, p. 173-177, 1976.

LIDE, David R. (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <<http://www.hbcnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

MELLO, I. L. et al. - Polibutadieno alto-cis: Estudo viscosimétrico em tolueno e ciclo-hexano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 53-60, 2006.

METALÚRGICA, Engenharia; DE MATERIAIS, EPUSP. Caracterização Térmica de Fios de Poliaramida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 284-288, 2007.

MITIAKOUDIS, Anastassios; GANDINI, Alessandro. Synthesis and characterization of furanic polyamides. **Macromolecules**, v. 24, n. 4, p. 830-835, 1991.

MOHANTY, A. K. et al. Synthesis and characterization of a novel polyamide: polycondensation of 2, 5-diaminotiazole with terephthalic acid. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 12, p. 1889-1892, 1998.

MOREAU, Claude; BELGACEM, Mohamed Naceur; GANDINI, Alessandro. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1-4, p. 11-30, 2004.

VOUYIOUKA, S. N.; KARAKATSANI, E. K.; PAPASPYRIDES, C. D. Solid state polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 10-37, 2005.

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 junho 2014.

WRIGHT, Dennis L. Furans as versatile synthons for target-oriented and diversity-oriented synthesis. **Progress in Heterocyclic Chemistry**, v. 17, p. 1-32, 2005.

WU, Linbo; MINCHEVA, Rosica; XU, Yutao; RAQUEZ, Jean-Marie; DUBOIS Philippe. High Molecular Weight Poly (butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) Copolyesters: From Catalyzed Polycondensation Reaction to Thermomechanical Properties. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 9, p. 2973-2981, 2012.

YOUNG, R. J. et al. Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 20, p. 5431-5440, 1992.