UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ADRIANE DE MEDEIROS FERREIRA

Homopolímeros e copolímeros furânicos termorreversíveis

São Carlos
2015

ADRIANE DE MEDEIROS FERREIRA

Homopolímeros e copolímeros furânicos termorreversíveis

Versão Corrigida
Original na Unidade

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Antonio José Felix de Carvalho

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ferreira, Adriane de Medeiros

F383h Homopolímeros e copolímeros furânicos
termorreversíveis / Adriane de Medeiros Ferreira;
orientador Antonio José Felix de Carvalho. São Carlos,
2015.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **ADRIANE DE MEDEIROS FERREIRA.**

Título da tese: "Homopolímeros e copolímeros furânicos termorreversíveis".

Data da defesa: 14/12/2015.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Dr. **Felippe José Pavinatto**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Dra. **Alessandra Luzia da Róz**
(Pós Douturanda CAPES)

Aprovada

Profa Dra. **Eliane Trovatti**
(Centro Universitário de Araraquara/UNIARA)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

A Deus,

Por me abençoar em todos os momentos da minha vida e me ensinar a ter coragem e discernimento nos momentos difíceis.

Aos meus pais,

Osmir e Maria,

Por toda a compreensão e apoio em todos os momentos da minha vida, espero passar para meus filhos esse ensinamento recebido – ensinamento de vida.

Ba, Pai e Lia

Minha família em São Carlos, que me adotaram com todo amor e carinho sem nunca deixar faltar nada e sempre fornecer todo carinho em minha passagem por esse lugar, serei para sempre grata.

Em especial ao Willy Andrade Gomes,

Pela compreensão, amizade, respeito, incentivo e por me auxiliar em todos os momentos da minha vida, espero poder fazer o mesmo sempre por você.

A minha filha Lívia,

Maior milagre da minha vida, que mesmo em meu ventre está participando de um dos momentos mais importantes, já te ama mais que tudo filha.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, primeiramente pela oportunidade, paciência, estímulo, incentivo e ensinamentos. Agradeço também por nunca desistir e ser o precursor de realizações de sonhos.

Ao Prof. Dr. Alessandro Gandini, por contribuir com grandes ideias e para a realização deste trabalho.

As pesquisadoras Letícia Felipe Abdias Pinto, Eliane Trovatti e Talita Martins Lacerda pela disposição, me ajudando nos mínimos detalhes até a elaboração dessa tese.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de doutorado concedida e pelo financiamento do projeto.

À agência financiadora Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela ajuda financeira decorrente na pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia dos Materiais (SMM) da Escola de Engenharia de São Carlos.

Ao Grupo de Polímeros “Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos, pela utilização de sua infra-estrutura, e, em especial, à Dra. Débora Terezia Balogh pela ajuda no laboratório e pela ajuda na utilização dos equipamentos.

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo, campus São Carlos, em especial, ao professor Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo pela ajuda na utilização dos equipamentos.

Aos amigos de laboratório Liamara, Tamires, Ricardo Kramer, Lucílola e Walbert pelo companheirismo, incentivo e convivência.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcuta

RESUMO

FERREIRA, A. M. **Homopolímeros e copolímeros furânicos termorreversíveis**. 132p. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Na presente tese foram preparados poliésteres derivados de dois materiais renováveis o ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD) e a isoidida. Foram também preparados monômeros dihidroxilados para uso em poliesterificações e em reações com diisocianatos contendo um aduto de Diels-Alder (DA) formado pela reação de um grupo furano e uma maleimida (reação entre uma bismaleimida e o álcool furfurílico). Esses dois foram utilizados na preparação de poliésteres e poliuretanos termorreversíveis. A termorreversibilidade dos materiais preparados advém do fato de que os adutos de DA são termorreversíveis (rDA). Portanto, ao aquecer os poliésteres preparados com aduto-DA são originados monômeros difuncionais com grupos furano e/ou maleimida. O produto da rDA pode então ser repolimerizado, mas não via reações de poliesterificação ou isocianato/hidroxila, mas pelo acoplamento furano/maleimida (DA). Por fim uma nova rota para a obtenção de copolímeros aleatórios foi investigada. Essa rota consiste em provocar a rDA de uma mistura de dois homopolímeros distintos obtidos por polimerização em etapas contendo no interior de suas unidades repetitivas adutos de Diels-Alder e em seguida provocar a sua repolimerização via DA para dar origem a um copolímero aleatório. Os materiais foram caracterizados por suas estruturas químicas por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H). Foram feitos ensaios de cromatografia de permeação de gel (GPC), onde notou-se uma massa média numérica e ponderal para os poliésteres obtidos a partir do AFD e também para o poliéster e poliuretano termorreversíveis de aproximadamente 1600 g.mol^{-1} . Nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi obtido T_g 's variados para os poliésteres obtidos a partir do AFD indo de 88 a 159°C , de 80°C para o poliuretano termorreversível e de 106°C para o poliéster termorreversível. Para a análise termogravimétrica (TGA) foi observado temperaturas de degradação para os poliésteres obtidos a partir do AFD em torno de 280°C . Para a análise térmica dinâmico-mecânicas (DMTA) obteve-se T_g 's em 117, 123 e 120°C para o poliéster, o poliuretano e o copolímero termorreversíveis.

Palavras-chave: polímeros, materiais renováveis, poliésteres, poliuretanos, termorreversíveis.

ABSTRACT

FERREIRA, A. M. **Thermoreversible furanic homopolymers and copolymers**. 132p. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

In this thesis it was prepared polyesters of two renewable monomers, the 2,5-furandicarboxylic acid and isoidide. Dihydroxy monomers were also prepared for use in polyesterification and in reactions with diisocyanates, both containing Diels-Alder adduct in the molecule formed by the reaction of a furan group and a maleimide (reaction between bismaleimide and furfuryl alcohol). These diols were used in the preparation of thermoreversible polyesters and polyurethanes. The thermoreversibility of these materials comes from the fact that the DA adducts are thermoreversible (rDA). Therefore, heating these polymers give rise to difunctional monomers with an adduct-DA with furan and / or maleimide functions. The product of the rDA may then be polymerized not via polyesterification reactions or isocyanate / hydroxyl, but by furan / maleimide coupling (DA) restoring the DA adduct. Finally a new route to obtain random copolymers was investigated. This route consists in the rDA of a mixture of two different homopolymers obtained by polymerization in stages containing adducts producing monomers with furan and maleimide functions that can be polymerization via DA reaction to give a random copolymer. The materials were characterized by their chemical structures by infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance of proton ($^1\text{H-NMR}$), gel permeation chromatography (GPC), experiments were made, where it was noticed a number and weight average mass for the polyesters obtained from the AFD and also for the thermoreversible polyester and polyurethane 1600 g mol^{-1} . In differential scanning calorimetry tests (DSC) was obtained Tg's for various polyesters obtained from the AFD ranging from 88 to 159 °C, 80 °C for the thermoreversible polyurethane and 106 °C for the thermoreversible polyester. For the thermogravimetric analysis (TGA) was observed degradation temperatures for the polyesters obtained from the AFD around 280 °C. For dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) Tg was obtained in 117, 123 and 120 °C for polyester, polyurethane and copolymer thermoreversible.

Keywords: polymers, renewable materials, polyesters, polyurethanes, thermoreversible.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE FTIR E DESLOCAMENTO QUÍMICO DE RMN ^1H DOS MONÔMEROS DFDC E FDETOH	64
TABELA 2: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE FTIR E RMN ^1H DOS POLIÉSTERES: DFDC/ISOIDIDA; DFDC / BHMf E FDETOH / BHET.	73
TABELA 3: VALORES DE M_n E M_w DOS POLIÉSTERES E COPOLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DO AFD	78
TABELA 4: DADOS DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA ($T_g^{1/2}$) E DE INÍCIO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO (T_{ONSET}) PARA OS POLIÉSTERES FURÂNICOS SINTETIZADOS.	86
TABELA 5: CARACTERIZAÇÃO DO MONÔMERO DIOL (ADUTO DIELS-ALDER)	96
TABELA 6: CARACTERIZAÇÃO DO POLIÉSTER E POLIURETANO	102
TABELA 7: DADOS DE M_w , M_n E DE POLIDISPERSIVIDADE M_w/M_n PARA O POLIÉSTER E PARA O POLIURETANO	104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. COMPOSTOS QUÍMICOS DE BASE PROVENIENTES DA TRANSFORMAÇÃO DOS AÇÚCARES OBTIDOS DA BIOMASSA (NREL, 2010 E PNNL, 2010)	27
FIGURA 2. ESTRUTURA DO ISOIDIDA.	28
FIGURA 3. PRINCIPAIS COMPOSTOS FURÂNICOS PROVENIENTES DA BIOMASSA VEGETAL. (ADAPTADO DE GOMES, 2009).....	34
FIGURA 4. ALGUNS MONÔMEROS FURÂNICOS ACESSÍVEIS A PARTIR DO FURFURAL (F).	35
FIGURA 5. MONÔMEROS DERIVADOS DO 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF).	37
FIGURA 6. PRINCIPAIS DERIVADOS DO SORBITOL. (DHEPE; FUKUOKA, 2007)	40
FIGURA 7. ISÔMEROS DE 1,4:3,6-DIANIDROHEXITIOIS.....	41
FIGURA 8: REAÇÃO QUÍMICA ENTRE UM DIOL E UM DIÁCIDO	43
FIGURA 9: REAÇÃO DE POLICONDENSAÇÃO ENTRE DOIS MONÔMEROS BIFUNCIONAIS.	43
FIGURA 10: REAÇÃO DE POLICONDENSAÇÃO DE MONÔMERO CONTENDO DUAS FUNÇÕES QUÍMICAS INTRAMOLECULARES.	44
FIGURA 11. REAÇÃO DO ISOCIANATO COM GRUPOS HIDROXILA PARA OBTENÇÃO DE UM URETANO.....	45
FIGURA 12. REAÇÃO DO ISOCIANATO COM ÁGUA E AMINA PRIMÁRIA (ALINGER; ET AL., 1978).	46
FIGURA 13. EQUILÍBRIO ENTRE A REAÇÃO DE DIELS-ALDER E RETRO-DIELS-ALDER	47
FIGURA 14. EQUILÍBRIO DA/RDA ENTRE ESPÉCIES EM CRESCIMENTO COM GRUPOS TERMINAIS FURANO E MALEIMIDA.....	49
FIGURA 15. CONVERSÃO DE UM ADUTO DA REVERSÍVEL NUMA ESTRUTURA ESTÁVEL POR AROMATIZAÇÃO.	50
FIGURA 16. SÍNTESE DO DICLORETO 2,5-FURANODICARBONILA (DFDC) A PARTIR DO ÁCIDO 2,5-FURANODICARBOXÍLICO (AFD).	53
FIGURA 17. SÍNTESE DO DIOL (FDETOH), A PARTIR DO ÁCIDO 2,5-FURANODICARBOXÍLICO (AFD) COM ETILENOGLICOL.....	54

FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DO POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO AFD E DO ISOIDIDA, (POLIÉSTER-DFDC/ISOIDIDA).	55
FIGURA 19. SÍNTESE DO POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO DFDC E DO BHMF (POLIÉSTER-DFDC/BHMF).	56
FIGURA 20. ESQUEMA DA REAÇÃO DO POLIÉSTER DO BHET E FDETOH, (POLIÉSTER-BHET/FDETOH).	57
FIGURA 21. ESQUEMA DA REAÇÃO DO COPOLÍMERO DO AFD, ISOIDIDA E BIS-HIDROXIMETILFURANO (BHMF), (COPO-DFDC/ISOIDIDA/BHMF).	58
FIGURA 22. ESPECTRO DE FTIR DO ÁCIDO 2,5-FURANODICARBOXÍLICO (AFD) E DOS MONÔMEROS DFDC E FDETOH.....	61
FIGURA 23. ESPECTRO DE RMN ^1H DO MONÔMERO DFDC, EM ACETONA- $_{D6}$, 300 MHZ. ..	62
FIGURA 24. ESPECTRO DE RMN ^1H DO MONÔMERO FDETOH, EM DMSO- $_{D6}$, 300 MHZ. .	63
FIGURA 25. ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIÉSTER-DFDC/ISOIDIDA.....	65
FIGURA 26. ESPECTRO DE FTIR DO POLIÉSTER-DFDC/ISOIDIDA.	66
FIGURA 27. ESPECTRO DE RMN ^1H DO POLIÉSTER-DFDC/ISOIDIDA, EM $\text{C}_2\text{H}_2\text{CL}_4$ - $_{D2}$, 300 MHZ.	67
FIGURA 28. ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIÉSTER-DFDC/BHMF.....	68
FIGURA 29. ESPECTRO DE FTIR DO POLIÉSTER-DFDC/BHMF.	69
FIGURA 30. ESPECTRO DE RMN ^1H DO POLIÉSTER-DFDC/BHMF, EM DMSO- $_{D6}$. 300 MHZ.	70
FIGURA 31. ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIÉSTER-BHET/FDETOH.	71
FIGURA 32. ESPECTRO DE FTIR DO POLIÉSTER-BHET/FDETOH.	72
FIGURA 33. ESPECTRO DE RMN ^1H DO POLIÉSTER-BHET/FDETOH, EM $\text{C}_2\text{H}_2\text{CL}_4$ - $_{D2}$. 300 MHZ.....	73
FIGURA 34. ESTRUTURA QUÍMICA DO COPOLÍMERO COPO-DFDC/ISOIDIDA/BHMF.	74
FIGURA 35. ESPECTRO DE FTIR DO COPOLÍMERO COPO-DFDC/ISOIDIDA/BHMF.....	75
FIGURA 36. ESPECTRO DE RMN ^1H DO COPOLÍMERO COPO-DFDC/ISOIDIDA/BHMF FORMADO PELA REAÇÃO DO DFDC COM ISOIDIDA E BHMF, EM DMSO- $_{D6}$. 300 MHZ. 76	

FIGURA 37. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS POLIÉSTERES DFDC/ISOIDIDA, DFDC/BHMF, BHET/FDETOH E DO COPOLÍMERO DFDC/ISOIDIDA/BHMF	77
FIGURA 38. CURVA DE DSC DO POLIÉSTER-DFDC/ISOIDIDA.....	79
FIGURA 39. CURVA DE TGA DO POLIÉSTER-DFDC/ISOIDIDA.....	80
FIGURA 40. CURVA DE DSC DO POLIÉSTER-DFDC/BHMF.....	81
FIGURA 41. CURVA DE TGA DO POLIÉSTER-DFDC/BHMF.....	81
FIGURA 42. CURVA DE DSC DO POLIÉSTER-BHET/FDETOH.....	82
FIGURA 43. CURVA DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO POLIÉSTER-BHET/FDETOH.....	83
FIGURA 44. CURVA DE DSC DO COPO-DFDC/ISOIDIDA/BHMF.....	84
FIGURA 45. CURVA DE TGA DO COPO-DFDC/ISOIDIDA/BHMF.....	85
FIGURA 46. ESQUEMA DA REAÇÃO QUÍMICA DO MONÔMERO DIOL BMI/AF A PARTIR DA REAÇÃO DA BISMALIMIDA E DO ÁLCOOL FURFURÍLICO (ADUTO DE DIELS-ALDER).....	90
FIGURA 47. ESQUEMA DA REAÇÃO DO POLIÉSTER FORMANDO ENTRE O DICLORETO DE ADIPOÍLA E O DIOL BMI/AF (ADUTO DE DIELS-ALDER).....	91
FIGURA 48. ESQUEMA DA REAÇÃO DO POLIURETANO ENTRE O HEXAMETILENO DIISOCIANATO E O DIOL BMI/AF (ADUTO DIELS-ALDER).....	92
FIGURA 49. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO MONÔMERO DIOL (ADUTO DIELS-ALDER) E DE SEUS RESPECTIVOS REAGENTES; BISMALIMIDA E ÁLCOOL FURFURÍLICO.....	93
FIGURA 50. ESPECTRO DE RMN ^1H DO DIOL (ADUTO DIELS ALDER), EM $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$, 300 MHZ.	95
FIGURA 51. ESPECTROS DE FTIR DO POLIÉSTER E POLIURETANO CONTENDO ADUTO DE DIELS-ALDER NAS UNIDADES REPETITIVAS.....	97
FIGURA 52. ESPECTRO DE RMN ^1H DO POLIÉSTER, EM $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{-}d_2$, 300 MHZ.	99
FIGURA 53. ESPECTRO DE RMN ^1H DO POLIURETANO, EM $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHZ.....	100
FIGURA 54. CURVAS DE CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DO POLIÉSTER E DO POLIURETANO COM ADUTO DA.....	103

FIGURA 55. CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DO COPOLÍMERO E DO POLIURETANO COM ADUTO DE DIELS-ALDER.	105
FIGURA 56. ESQUEMA DA REAÇÃO DE RDA DOS POLÍMEROS SEGUIDO DO ESQUEMA DA REAÇÃO DE DA PARA A FORMAÇÃO DE UM COPOLÍMERO ALEATÓRIO.....	109
FIGURA 57. AMOSTRAGEM (A) E FORMA DE SOLICITAÇÃO MECÂNICA (B) APLICADA ÀS AMOSTRAS NAS ANÁLISES DE DMTA NO MODO “POCKET”.	111
FIGURA 58. CURVAS DE MÓDULO DE ARMAZENAMENTO VERSUS TEMPERATURA DOS POLÍMEROS POLIÉSTER-ADUTO, POLIURETANO-ADUTO E DO COPOLÍMERO.	113
FIGURA 59. CURVAS TAN Δ VERSUS TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS DOS POLÍMEROS POLIÉSTER-ADUTO, POLIURETANO-ADUTO E DO COPOLÍMERO.....	114
FIGURA 60. TERMOGRAMAS DE DSC PARA OS POLÍMEROS – POLIÉSTER E POLIURETANO – E COPOLÍMERO, NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 25 À 150 °C. INSET: CURVA DE DSC PARA OS POLÍMEROS COM INDICAÇÃO DA T _g : POLIÉSTER 104,5 °C E POLIURETANO 80,9 °C.	116
FIGURA 61. CURVAS DE CROMATOGRAFIA DE GPC PARA A MISTURA NO INÍCIO E APÓS 4 HORAS DE REAÇÃO DE COPOLIMERIZAÇÃO DA.	117

LISTA DE ABREVIações

AFD - Ácido 2,5-furanodicarboxílico

BHET - Tereftalato de bis-hidroxietila

BHMF - Bis-hidroximetilfurano

BMI/AF - Diol obtido pela reação entre uma bismaleimida e o álcool furfurílico (aduto de Diels-Alder)

$\text{CDCl}_3\text{-d}$ – Clorofórmio deuterado

DA - Diels-Alder

DFDC - Dicloreto 2,5-furanodicarbonila

DMF - Dimetilformamida

DMSO-d_6 - Dimetil sulfóxido deuterado

DMTA - Análises termo dinâmico-mecânica

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

EG - Etilenoglicol

F – Furfural

FDEtOH - Diol obtido da esterificação do ácido 2,5-furano dicarboxílico (AFD) com etilenoglicol

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GPC - Cromatografia de permeação de gel

HCl - ácido clorídrico

HMF - 5-hidroximetilfurfural

KBr – Brometo de potássio

NaOH - Hidróxido de sódio

NREL - National Renewable Energy Laboratory

PET - Polietileno tereftalato

PNNL - Pacific Northwest National Laboratory

Poliéster-BHET/FDEtOH - Poliéster obtido por transesterificação do tereftalato de bis-hidroxietila com o Etilenoglicol

Poliéster-DFDC/BHMF - Poliéster do Dicloreto 2,5-furanodicarbonila e bis-hidroximetilfurano

Poliéster-BHET/FDEtOH - Poliéster obtido por transesterificação do tereftalato de bis-hidroxietila com o Etilenoglicol

Poliéster-DFDC/BHMF - Poliéster do Dicloreto 2,5-furanodicarbonila e bis-hidroximetilfurano

Poliéster-DFDC/isoidida - Poliéster do DFDC e isoidida

rDA - Retro-Diels-Alder

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

Sb_2O_3 - Trióxido de antimônio

SOCl_2 - Cloreto de tionila

TCE - Tetracloroetano

TCE- d_2 - 1,2,2-tetracloroetano-deuterado

TGA - Análise termogravimétrica

TMS - Tetrametilsilano

LISTA DE SÍMBOLOS

mBar = miliBar

mmol = milimol

ppm = partes por milhão

$\overline{Mn}$ = massa molar média numérica

$\overline{Mw}$ = massa molar média ponderal

T_g = Transição vítrea

T_{onset} = início do processo de degradação

δ = deslocamento químico

μm = micrômetro

$\text{\AA}$ = Ångström

Hz = hertz

E' = módulo de armazenamento

$\tan \delta$ = tangente delta

SUMARIO

Capítulo 1: Introdução	24
Motivação e Justificativa	29
Objetivos	31
Capítulo: Revisão Bibliográfica	33
2.1. Insumos químicos obtidos a partir de açúcares: derivados furânicos	33
2.2. Derivados furânicos: furfural e 5-hidroximetilfurfural	34
2.3. O ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD)	37
2.4. Insumos químicos obtidos a partir de açúcares: derivados de polióis	39
2.5. Dianidroaldeídos	41
2.6. Reações de Policondensação	43
2.7. Reações para Formação de Poliuretanos	44
2.8. Polímeros Termorreversíveis Baseados na Reação de Diels-Alder	46
Capítulo 3: Poliésteres sintetizados a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico.	51
3.1. Materiais	52
3.2. Métodos de Síntese dos Monômeros	52
3.2.1. Dicloreto 2,5-furanodicarbonila (DFDC)	52
3.2.2. Diol obtido pela esterificação do ácido 2,5 - furanodicarboxílico (AFD) com etilenoglicol (FDEtOH)	53
3.3. Métodos de Síntese dos Poliésteres	55
3.3.1. Poliéster do DFDC e isoidida (Poliéster-DFDC/isoidida)	55
3.3.2. Poliéster do DFDC e bis-hidroximetilfurano (BHMF) (Poliéster-DFDC/BHMF)	56
3.3.3. Poliéster do BHET e FDEtOH, (Poliéster-BHET/FDEtOH)	56
3.4. Método de Síntese do Copolímero	57
3.4.1. Copolímero do DFDC, isoidida e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (copo-DFDC/Isoidida/BHMF)	57
3.5. Caracterização dos Materiais	60
3.6. <i>Resultados e discussões</i>	60
3.6.1. Monômeros	60
3.6.2.2. Síntese do Poliéster do DFDC e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (Poliéster-DFDC/BHMF)	68
3.6.2.3. Síntese do Poliéster do BHET e FDEtOH, (Poliéster-DFDC/FDEtOH)	71

3.6.3. Síntese do Copolímero	74
3.6.3.1. Síntese do Copolímero do DFDC, isoidida e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (copo-DFDC/Isoidida/BHMF)	74
3.7. Cromatografia de Permeação em Gel.....	77
3.8. Calorimetria diferencial de Varredura e análise termogravimétrica.....	79
Capítulo 4: Poliéster e poliuretano contendo em suas unidades repetitivas um aduto de Diels-Alder com características de termorreversibilidade	89
4.1. Materiais	89
4.2. Métodos de preparação do Monômero e dos Polímeros	90
4.2.1. Síntese do monômero.....	90
4.2.2.1. Poliéster obtido do dicloreto de adipoíla e do monômero diol BMI/AF (aduto de Diels-Alder).	91
4.2.2.2. Poliuretano obtido do hexametileno diisocianato e do monômero diol BMI/AF (aduto de Diels-Alder)	92
4.3. Caracterização dos materiais.....	92
4.4. Resultados e discussões	93
4.4.1.1. Diol obtido pela reação entre uma bismaleimida e o álcool furfurílico (aduto de Diels-Alder) - diol BMI/AF	93
Capítulo 5: Termorreversibilidade dos poliésteres e poliuretanos e copolímeros aleatórios éster-uretano termorreversíveis	107
5.1. Síntese do copolímero via reações rDA e DA.....	108
5.1.1. Copolímero poliéster-poliuretano via rDA	108
5.2.1. Análises termo dinâmico-mecânicas (DMTA)	110
Capítulo 6: Conclusão	119
Trabalhos Futuros	121
Referências	123

Capítulo 1

Introdução

Os materiais obtidos a partir de fontes renováveis vem ganhando posição de destaque no cenário atual, o que torna estratégico o desenvolvimento científico e tecnológico desta área. Com o consequente aumento do consumo de materiais poliméricos de origem petroquímica, cresceu também a quantidade de resíduos não biodegradáveis dispersos no meio ambiente e, estudos visando o desenvolvimento de materiais biodegradáveis têm aumentado muito nos últimos anos.

Inserido em um mesmo contexto de sustentabilidade, o conceito de biorrefinaria vem sendo largamente utilizado, que considera a produção de insumos químicos associada à produção de energia e de combustíveis como alternativa para a indústria do petróleo. Produzindo combustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa vegetal e de seus carboidratos como matéria prima, estas plataformas integram processos de conversão e equipamentos, que por sua vez, contribuem para a produção de biocombustíveis e biomateriais, tornando-se uma plataforma sustentável. (Bozell, 2008; Clark; et al, 2006; Corma; Iborra; Velty, 2007; Fernando; et al, 2006; Galezot, 2007; Kamm; Gruber; Kamm, 2006 e Werpy; Petersen, 2004)

Entre as plataformas de biorrefinarias, destacam-se as de açúcar, cujo processo consiste basicamente na utilização de processos químicos e bioquímicos para a obtenção de produtos químicos como o furfural citados mais adiante e/ou combustíveis, transformando os carboidratos existentes na biomassa vegetal em

monossacarídeos, e as termoquímicas, nas quais a conversão da biomassa ocorre por gaseificação para a obtenção de gás de síntese, também conhecido como *syngas*, ou por pirólise para a obtenção de óleo, matérias-primas muito importantes para a substituição de combustíveis provenientes das fontes fósseis. (Bozell, 2008; Clark; et al, 2006; Corma; Iborra; Velty, 2007; Fernando; et al., 2006; Kamm; Gruber; Kamm, 2006; Kamm; Kamm, 2004; Kamm; Kamm, 2004 e Werpy; Petersen, 2004)

O grande investimento nas biorrefinarias, associado ao crescente interesse de utilização de materiais que não sejam derivados de fontes fósseis, tornam a biomassa vegetal uma matéria prima com alto potencial para aplicações diversas.

Desconsiderando a parte destinada para a alimentação, de uma forma geral, existem quatro categorias principais de aplicações da biomassa vegetal. São elas:

- (i) Aplicação em indústrias de papel, fibras, borracha natural e madeira, e também na química fina, como por exemplo para a extração de aromas e fragrâncias;
- (ii) Fonte de energia térmica, sendo retirada diretamente da combustão da biomassa ou após gaseificação;
- (iii) Obtenção de biocombustíveis, destacando-se o biodiesel, retirado de óleos vegetais, e o etanol, obtido por fermentação de açúcares;
- (iv) Obtenção de bioprodutos, obtidos pela conversão catalítica de açúcares, terpenos, materiais lignocelulósicos e triglicerídeos. (Galezot, 2007)

Atualmente a biomassa é considerada a fonte de energia mais promissora para a produção de produtos químicos orgânicos por se apresentar em grande quantidade

em todo o mundo, sendo um recurso não explorado, além de ser uma fonte renovável.

Para que o seu aproveitamento seja feito de uma forma sustentável, existe a necessidade de que os três setores primordiais – *biocombustíveis*, *bioprodutos* e *bioenergia* – tenham um maior desenvolvimento. (Bozell, 2008; Clark; et al, 2006; Corma; Iborra; Velty, 2007; Fernando; et al., 2006; Kamm; Gruber; Kamm, 2006; Kamm; Kamm, 2004¹; Kamm; Kamm, 2004²; Werpy; Petersen, 2004; Galezot, 2007 e Chheda; Román-Leshkov; Dumesic, 2007)

A produção mundial de biomassa vegetal é de aproximadamente 170 bilhões de toneladas por ano, sendo que destas somente 4% são consumidos pelo homem, para fins alimentícios ou não. Deste total, 75% são compostos por carboidratos (celulose e hemicelulose), 20% por lignina e 5% por outros compostos naturais (lipídeos, proteínas, etc). (Corma; Iborra; Velty, 2007; Fernando; et al., 2006; Kamm; Gruber; Kamm, 2006; Kamm; Kamm, 2004²)

O Brasil é um dos líderes de produção e tecnologia em áreas como plantio e processamento de álcool e açúcar, mas ainda é ineficiente na valorização de outros recursos, como por exemplo, materiais poliméricos ou compósitos provenientes de fontes renováveis. Assim, torna-se fundamental a utilização dos recursos renováveis disponíveis em nosso território para o desenvolvimento de produtos de elevado valor agregado, como, por exemplo, de novos monômeros e polímeros.

Em linhas gerais, existem basicamente duas etapas para a produção de bioprodutos provenientes da conversão catalítica dos açúcares:

1º) A produção dos produtos de base, como por exemplo hidroximetilfurfural e

furfural;

2º) A conversão destes produtos de base em moléculas mais complexas para aplicações diversas, como o álcool furfurílico e o ácido 2,5-furanodicarboxílico. (Ragauskas, 2006)

Um estudo realizado pelos principais laboratórios de pesquisa em energia renovável dos Estados Unidos (NREL, *National Renewable Energy Laboratory* e PNNL, *Pacific Northwest National Laboratory*) demonstrou a existência de um grande número de compostos que podem ser formados pela transformação dos açúcares obtidos da biomassa, apresentando características de compostos químicos de base da biorrefinaria. Na Figura 1 estão ilustrados alguns dos compostos citados pelo estudo. (NREL, 2010 e PNNL, 2010)

Figura 1. Compostos químicos de base provenientes da transformação dos açúcares obtidos da biomassa (NREL, 2010 e PNNL, 2010)

Dentre os materiais mencionados como promissores está o ácido 2,5-furanodicarboxílico, que guarda certa semelhança com o ácido tereftálico empregado na síntese do polietileno tereftalato (PET).

Outro produto de interesse para a síntese de novos polímeros derivados de fontes renováveis são os dianidro-alcoóis isossorbida, isomanida e isoidida, respectivamente produzidos a partir do amido, da D-manose e do próprio isossorbida. Estes compostos são obtidos por desidratação intramolecular de açúcares e possuem dois grupos hidroxila, que os torna interessantes para reações de policondensação. (Fenouillot; et al, 2010) A estrutura do isoidida é apresentada na Figura 2.

Figura 2. Estrutura do isoidida.

No presente projeto foram estudados dois produtos importantes dentro do contexto da biorrefinaria, ambos obtidos a partir de açúcares: o isoidida e o ácido 2,5-furanodicarboxílico. Foram preparados polímeros termorreversíveis a partir destes insumos, empregando a reação entre um dieno (furano) e um dienófilo (maleimida).

Motivação e Justificativa

O estudo de novos monômeros e polímeros derivados de fontes renováveis, como os compostos furânicos e os produtos da desidratação de açúcares como o isoidida, têm despertado grande interesse e motivaram o presente trabalho. Monômeros contendo grupos furânicos abrem ainda uma nova fronteira devido à reação termorreversível que acontece entre grupos furânicos e grupos maleimida via reações de Diels-Alder (DA) e retro-Diels-Alder (rDA). Esta característica confere ao material final propriedades de auto-reparação e reciclabilidade, que dificilmente seriam obtidas de outras maneiras. Outra possibilidade está baseada na utilização de ciclos de despolimerização pela quebra do aduto (rDA) e repolimerização (DA) de misturas de homopolímeros para formar copolímeros por meio de reações de Diels-Alder, ao invés das reações convencionais de policondensação. Podendo oferecer à esses copolímero diferenciadas propriedades e uma forma de obtenção mais rápida que a convencional devido as vantagens que as reações de Diels-Alder oferecem como baixa temperatura de reação e maior facilidade em seu mecanismo de reação em comparação à uma policondensação.

Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é o estudo e desenvolvimento de novos materiais poliméricos obtidos a partir de derivados de açúcares, como os compostos furânicos (ácido 2,5-furanodicarboxílico) e o isoidida.

Os objetivos específicos foram: *(i)* preparar monômeros derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico, do álcool furfurílico e do isoidida; *(ii)* preparar poliésteres e poliuretanos a partir destes monômeros e; *(iii)* preparar um copolímero aleatório utilizando o princípio da termorreversibilidade existente entre grupos furano e grupos maleimida pelas reações de Diels-Alder e retro-Diels-Alder.

Em função dos objetivos propostos, a presente tese foi dividida em três partes que visaram principalmente à preparação de:

1. Poliésteres sintetizados a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico;
2. Poliéster e poliuretano contendo nas suas unidades repetitivas um aduto Diels-Alder com características de termorreversibilidade, sintetizados a partir do diol formado pela reação entre uma bismaleimida e o álcool furfurílico e um dicloreto de ácido ou um diisocianato;
3. Um copolímero aleatório poli(éster-uretano) termorreversível.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Insumos químicos obtidos a partir de açúcares: derivados furânicos

Existem dois tipos de açúcares que podem ser isolados a partir dos carboidratos: as pentoses, que apresentam cinco carbonos, e as hexoses, que apresentam seis carbonos em suas estruturas moleculares. A partir destes açúcares é possível obter bioprodutos via processos químicos e biotecnológicos. (Gandini, 1992; Belgacem; Gandini, 2008)

Compreender estes processos químicos de transformação dos açúcares torna-se essencial quando se deseja obter compostos orgânicos de maior valor agregado, tais como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF). (Gandini, 2011; Bozell, 2008)

Esses produtos apresentam-se como os principais compostos furânicos provenientes da desidratação em meio ácido das pentoses e hexoses, respectivamente (Figura 3). (Clark; et al, 2006).

Figura 3. Principais compostos furânicos provenientes da biomassa vegetal. (Adaptado de Gomes, 2009).

2.2. Derivados furânicos: furfural e 5-hidroximetilfurfural

O furfural é um produto de grande importância industrial. Sua produção mundial atual chega à aproximadamente 300.000 ton/ano, e as diversas aplicações possíveis passam por refinarias de óleos, materiais e indústrias farmacêutica e agroquímica. (Corma; Iborra; Velty, 2007; Gomes, 2009 e Ajit Singh, 2008)

A maior parte da sua produção (~85%) é usada para a produção de álcool furfurílico (2-hidroximetilfurano), um precursor de diferentes tipos de resinas e de outros materiais com aplicações na indústria de fundição. Os 15% restantes são usados na produção de outros compostos como o furano, o tetrahydrofurano, monômeros para síntese de materiais poliméricos e, por exemplo, na formulação de diversas resinas termoendurecíveis com aplicações em revestimentos anticorrosivos, na formulação

de adesivos, impregnação em pinturas anti-corrosivas e também de outros monômeros furânicos. (Gandini, 1987)

O furfural também é uma fonte de monômeros furânicos que possuem grupos substituintes suscetíveis a reações de (co)polimerização por processos de crescimento em cadeia (Figura 4). (Belgacem; Gandini, 2008 e Gandini; Belgacem, 1997)

Figura 4. Alguns monômeros furânicos acessíveis a partir do furfural (F).

Já o hidroximetilfurfural (HMF) também pode ser obtido a partir da transformação de açúcares provenientes das biorrefinarias. (Werpy; Petersen, 2004) Inúmeras pesquisas vem sendo desenvolvidas nos últimos anos com a finalidade de tornar o método de produção do HMF mais ambientalmente correto, seletivo e eficiente, principalmente em relação ao custo. Existe uma série de trabalhos nesta área que

estudam e demonstram melhorias nos sistemas catalíticos, solventes ou misturas de solventes alternativos, sendo possível converter, em taxas elevadas, frutose e glicose em HMF. (Gomes, 2009 e Gandini, 1992)

Um estudo realizado por Yuriy n-Leshkov (2006) utilizou um processo de desidratação seletiva da frutose (hexose) para alcançar altos rendimentos de obtenção de HMF. Utilizando catalisadores ácidos (ácido clorídrico) com dimetil sulfóxido e (1-vinil-2-pirrolidinona) para extinguir reações secundárias indesejáveis foi possível converter 90% da frutose colocada em reação em HMF, sendo considerado um alto rendimento de obtenção do produto desejado.

A partir do HMF é possível obter produtos químicos de grande importância para a produção de materiais de alto valor agregado. Esses produtos derivados do HMF se apresentam como moléculas bifuncionais com núcleos furânicos, o que faz com que sejam facilmente aplicáveis em processos de polimerização por etapas. (Belgacem; Gandini, 2008)

Entre os produtos químicos derivados do HMF, aqueles com maior potencial para produção em larga escala são o ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico, o 2,5-bis(hidroximetil)furano, o 2,5-furanodicarbaldeído e o ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD). (Corma; Iborra; Velty, 2007)

O AFD e seus derivados constituem os monômeros furânicos mais importantes. Na Figura 5 podem ser observados os principais monômeros obtidos a partir do HMF, incluindo o AFD. (Belgacem; Gandini 2008 e Gandini; Belgacem, 1997)

Este é frequentemente aplicado para a produção de poliésteres e poliamidas que apresentam estruturas e propriedades similares às de importantes polímeros

aromáticos comerciais como o polietileno tereftalato (PET) e a poliamida (KEVLAR).

Figura 5. Monômeros derivados do 5-hidroximetilfurfural (HMF).

Os componentes observados na Figura 5 já foram sintetizados e testados em processos de polimerização e copolimerização na preparação de novos materiais poliméricos não convencionais. (Belgacem; Gandini, 2008; Gandini; Coelho, 2008 e Vilela; Cruciani; Silvestre; Gandini, 2011).

2.3. O ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD)

Dentre os monômeros de maior interesse para a síntese de polímeros por polimerização em etapas, se destaca o ácido tereftálico que é utilizado na síntese do polietileno tereftalato (PET). Um substituto muito promissor do ácido tereftálico, oriundo da biorrefinaria e que produz um polímero com propriedades similares às do

PET, é o ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD). (Moreau; Nasser; Gandini, 2004 e Gomes, 2009)

Devido à semelhança estrutural o AFD com o ácido tereftálico, o mesmo pode ser utilizado na síntese de um grande número de poliésteres (Moore; Kelly, 1978 e Kelly, 1875) e poliamidas (Mitiakoudis; Gandini, 1985 e Mitiakoudis; Gandini, 1975), tendo em vista a obtenção de propriedades térmicas e mecânicas muito interessantes semelhante aos polímeros já conhecidos provenientes do petróleo.

É possível obter o AFD por oxidação do HMF. (Binder; Raines, 2009 e Kroger; Prusse; Vorlop, 1999) Estudos mostram que esta conversão de HMF para AFD pode ser realizada por catálise homogênea com a utilização de oxidantes simples como o ácido nítrico. No entanto, este processo não é muito interessante por resultar na formação de grande quantidade de sub-produtos. Para melhorar esta questão, foi observado que o uso de catalisadores metálicos como a platina ou platina/chumbo, por exemplo, em carbono ou alumina, em atmosfera de oxigênio e usando água como solvente, o resultado em relação ao produto se torna satisfatório. (Corma; Iborra; Velty, 2007; Casanova; Iborra; Corma, 2009; Gorbanev; Klitgaard; Woodley, 2009; Rinaldi; Schuth, 2009; Verdeguer; Merat; Gaset, 1993 e Kroger; Prusse; Vorlop, 1999)

Um estudo mais recente em relação à síntese do AFD por oxidação catalítica do HMF utilizando catalisadores heterogêneos demonstrou que a utilização de nanopartículas de ouro em meio aquoso básico a temperatura ambiente leva a um rendimento final elevado e de alta seletividade. (Casanova; Iborra; Corma, 2009)

A transformação química do AFD em seus derivados pode ocorrer por meio de

reações dos ácidos carboxílicos formando cloretos de acila e ésteres. Um ótimo exemplo se aplica à síntese do dicloreto de 2,5-furanodicarnila que primeiramente foi sintetizado a partir da reação do AFD com pentacloreto de fósforo (Moore; Kelly, 1978 e Kelly, 1975) e mais recentemente a partir da reação do AFD com cloreto de tionila. (Storbeck; Balauß, 1993)

2.4. Insumos químicos obtidos a partir de açúcares: derivados de polióis

Os polióis são compostos que possuem estrutura acíclica polihidroxilada com baixo peso molecular. Podem ser encontrados naturalmente em frutas e vegetais, porém sua produção comercial provém da hidrogenação catalítica de açúcares como a sacarose e a glicose. Através da hidrogenação catalítica da glicose se obtém o D-glicitol (sorbitol), assim como a partir da xilose pode-se obter o xilitol. Sua aplicação ocorre em maior parte na indústria alimentícia e farmacêutica. (Kamm; Gruber; Kamm, 2006; Werpy; Petersen, 2004 e Robyt, 1998)

Grande parte do sorbitol obtido da glicose tem como destino principal a indústria de alimentos, sendo utilizado como adoçante e como intermediário na produção do precursor da vitamina C (L-Sorbose).

Fora do contexto alimentício, o sorbitol é muito utilizado na produção de surfactantes. (Kamm; Gruber; Kamm, 2006; Werpy; Petersen, 2004 e Fukuoka; Dhepe, 2006) Também apresenta grande utilidade quando é convertido a seus derivados, originando uma grande variedade de produtos químicos como o isoidida (e estruturas semelhantes), o etilenoglicol, o ácido láctico, entre outros, compostos que são fundamentais para a produção de materiais poliméricos. (Werpy; Petersen,

2004; Gomes, 2009 e Fukuoka; Dhepe, 2006) A Figura 6 ilustra os principais produtos derivados do sorbitol.

Figura 6. Principais derivados do sorbitol. (Dhepe; Fukuoka, 2007)

O etilenoglicol, propilenoglicol e o isossorbida (isodido) são alguns compostos dentro do grupo dos diois que apresentam maior interesse no contexto dos polímeros.

Estes compostos surgem como monômeros alternativos àqueles provenientes da petroquímica para a síntese de polímeros, despertando grande interesse entre os pesquisadores. Além de apresentar um caráter renovável, estes materiais, em geral, não são tóxicos e possuem alto potencial de biodegradabilidade. (Kricheldorf, 1997; Gomes, 2009; Galbis; García-Martín, 2008)

2.5. Dianidroaldeídos

Os monômeros à base de carboidratos amplamente utilizados na síntese de polímeros quirais são os termicamente estáveis 1,4:3,6-dianidrohexitóis. Estes se apresentam em três compostos: o primeiro apresentando configuração 1,4:3,6-dianidrida-D-glico, o segundo 1,4:3,6-D-mana e o terceiro 1,4:3,6-L-ida, denominados de isossorbida, isomanida e isoidida, respectivamente.

A isossorbida é obtida a partir da hidrólise e subsequente catálise ácida do amido. No caso da isomanida, sua produção é realizada a partir da redução e desidratação da D-manose. Uma vez que a L-idose é um açúcar raro, e a sua síntese a partir de D-glicose requer várias etapas, a isoidida é obtida a partir da isossorbida por um processo em três etapas. A Figura 7 ilustra as estruturas químicas dos três compostos em questão. (Galbis; García-Martín, 2008)

Figura 7. Isômeros de 1,4:3,6-dianidrohexitóis.

Estes monômeros têm atraído um interesse crescente para a sua utilização em síntese de policondensados. Um estudo realizado por Storbeck e Balauff (1993) descreveu a síntese de poliésteres totalmente derivados de fontes renováveis, produzidos a partir do dicloreto 2,5-furanodicarbonila com os três isômeros de 1,4:3,6-dianidrohexitóis. Os poliésteres foram sintetizados por policondensação em tetracloreto de carbono e com excesso de monômeros furânicos, obtendo-se um produto com massas moleculares intermediárias e alta rigidez molecular.

O trabalho de Gomes et al (2011) é de grande relevância na área de polímeros provenientes de derivados furânicos utilizando como rota de síntese reações de policondensação e poliesterificação (2.6).

Foi utilizado como monômero de partida o cloreto de tionila e um diol, sintetizados a partir do AFD por reações de esterificação. O cloreto de tionila por sua vez foi misturado com a isoidida e isossorbida separadamente utilizando como meio reacional a piridina e o tetracloreto de carbono formando então poliésteres por meio de reações poliesterificação (2.6). Esses poliésteres apresentaram médio peso molecular. O diol sintetizado a partir do AFD, por sua vez, foi misturado com monômeros alifáticos, utilizando como catalisador o trióxido de antimônio e através de uma reação de politransesterificação obteve-se poliésteres que continham em sua unidade repetitiva o anel aromático do furano e cadeias alifáticas mais longas.

Esses trabalhos são exemplos que comprovam a possibilidade do uso destes isômeros para a formação de polímeros provenientes de fontes renováveis.

2.6. Reações de Policondensação

As reações de policondensação correspondem a reações de polimerização em etapas, caracterizadas pelo consumo rápido dos monômeros para a formação de dímeros, trímeros, tetrâmeros e assim por diante. No caso específico das reações de policondensação, é formada uma molécula pequena que deve ser continuamente removida do meio reacional. Um exemplo clássico é a água que se forma pela reação de um ácido carboxílico com um álcool para a formação de um éster. A reação típica de policondensação entre um diol e um diácido carboxílico leva a um poliéster e é chamada poliesterificação (Figura 8).

Figura 8: Reação química entre um diol e um diácido

Essa reação é um equilíbrio químico de modo que, se a água é constantemente removida, o equilíbrio da reação é deslocado para o sentido da formação dos produtos, ou seja, dos polímeros.

A maioria das relações de policondensação ocorre entre dois monômeros bifuncionais, como mostrado na Figura 9:

Figura 9: Reação de policondensação entre dois monômeros bifuncionais.

Entretanto, monômeros que contêm duas funções químicas intramoleculares também podem reagir formando polímeros por reações de policondensação ou em etapas (Figura 10):

Figura 10: Reação de policondensação de monômero contendo duas funções químicas intramoleculares.

Outros tipos de reações de policondensação são as reações de formação de poliuretanos, poliamidas, entre outras. (Cowie; Arrigh, 2008 e Alinger; et al, 1978)

De um modo geral, a reação de policondensação ocorre pela condensação intermolecular ou adição de grupos reativos envolvendo unidades monofuncionais, semelhante ao que acontece em uma reação de poliesterificação envolvendo um diácido e um diol. (Alinger; et al, 1978)

2.7. Reações para Formação de Poliuretanos

Poliuretanos podem ser preparados pela reação entre di-isocianatos (OCN-R-NCO) e diois. A reação do isocianato com os grupos hidroxila leva a formação de ligações uretana (Nicholson, 1994; Wang; et al., 2002) como é mostrado na Figura 11.

Figura 11. Reação do isocianato com grupos hidroxila para obtenção de um uretano.

A estrutura do isocianato é polarizada, tendo o átomo de carbono caráter eletrofílico e apresentando-se suscetível ao ataque de nucleófilos (Alinger; et al., 1978). Devido a sua elevada reatividade com os grupos hidroxila, os isocianatos também reagem muito facilmente com a água, formando ácido carbâmico, que é instável e sofre descarboxilação, decompondo-se espontaneamente em dióxido de carbono e em uma amina primária (Alinger; et al., 1978). O isocianato pode também reagir com a amina formando uma uréia substituída. A Figura 12 apresenta as reações envolvidas na reação com a água e subsequente reação com a amina formada para dar origem a uma ureia.

Figura 12. Reação do isocianato com água e amina primária (Alinger; et al., 1978).

2.8. Polímeros Termorreversíveis Baseados na Reação de Diels-Alder

Um derivado furânico de grande interesse e que está sendo cada vez mais incorporado na química dos polímeros de fontes renováveis é o composto formado pela reação entre um composto de caráter diênico (anel furânico) e um dienófilo. (Galezot, 2007 e Kamm; Gruber; Kamm, 2006)

Quando se compara o anel furânico com o anel benzênico e os seus homólogos heterocíclicos (tiofeno e pirrol), este apresenta um caráter aromático inferior e um caráter diênico superior. O caráter diênico predominante do anel furânico representa uma característica peculiar que permite o seu uso em reações de Diels-Alder (DA), com o componente diênico viabilizando novos processos e novos materiais. (Galezot, 2007 e Kamm; Gruber; Kamm, 2006)

A reação DA foi descoberta em 1928 por Otto Diels e Kurt Alder, (Kamm; Kamm, 2004) que receberam o prêmio Nobel de Química em 1950. Esta reação é uma das

principais e mais utilizadas reações na síntese de compostos orgânicos, pois oferece métodos simples, eficientes, e limpos para geração de novas ligações por acoplamento inter ou intramolecular. (Werpy; Petersen, 2004 e Chheda; Román-Leshkov; Dumesic, 2007) A reação de DA clássica é uma cicloadição entre um dieno conjugado e um segundo componente, chamado dienófilo, que fornece um derivado ciclohexeno estável (o aduto). (U.S. Department of energy, 2009)

A grande maioria das reações de DA são termicamente reversíveis, ocorrendo a abertura do aduto com o aumento da temperatura pelo deslocamento do equilíbrio para o sentido de formação dos reagentes iniciais. A reversão da reação é chamada de retro-Diels-Alder (rDA). Na Figura 13 as reações de DA e rDA estão esquematizadas. (Werpy; Petersen, 2004)

Figura 13. Equilíbrio entre a reação de Diels-Alder e retro-Diels-Alder

Como mencionado anteriormente, o anel furânico e seus derivados possuem um elevado caráter diênico, o que os torna apropriados para utilização como dieno na reação de DA. Na verdade, dentre os diferentes tipos de sistemas que são suscetíveis à reação de DA, aqueles que envolvem derivados furânicos como os dienos e o anidrido maleico ou derivados da maleimida como dienófilos são, sem dúvida, os exemplos mais clássicos.

Nas últimas décadas foram feitos muitos estudos sobre a aplicação da reação de DA reversível no contexto dos polímeros furânicos, devido à possibilidade de preparar uma grande variedade de novos materiais macromoleculares que possuem, entre outras, a propriedade comum e única de termorreversibilidade em uma faixa acessível de temperatura, mas também de aplicações em sistemas de auto-reparação e com potencial de reciclagem de polímeros reticulados.

Esses novos materiais também têm a vantagem de serem baseados em fontes renováveis devido à presença de seus componentes furânicos. (Galezot, 2007; Ajit; et al., 2008; Gandini, 1987; Belgacem; Gandini, 2008; Gandini; Belgacem, 1997 e Jerry; et al., 2008) Na síntese de polímeros, o acoplamento furano-maleimida (Figura 14) é a combinação dieno-dienófilo mais utilizada, graças à baixa temperatura necessária para que as reações de DA e rDA ocorram, e a uma grande variedade de produtos. (Jerry; et al., 2008; Gandini; Coelho; Silvestre, 2008; Gandini; Silvestre; Coelho, 2011 e Vilela; et al., 2011)

O aduto representado na Figura 14 possui duas formas estereoquímicas, *exo* e *endo*, cuja proporção depende das condições da reação dos substituintes ligados aos grupos furânicos (diênicos) e maleimidados (dienófilos). No contexto específico de polimerizações DA, esse aspecto estereoquímico não é relevante, já que as estruturas macromoleculares resultantes são estatisticamente equivalentes. Em outras palavras a proporção de aduto *endo* e *exo* não afeta significativamente as propriedades dos materiais poliméricos resultantes.

Figura 14. Equilíbrio DA/rDA entre espécies em crescimento com grupos terminais furano e maleimida.

A exploração da reação de DA na síntese de polímeros normalmente apresenta duas vertentes: (i) a construção de macromoléculas cujas cadeias são formadas por sucessivos acoplamentos DA envolvendo monômeros complementares multifuncionais, e (ii) a modificação química de polímeros possuindo grupos laterais reativos por reação de DA, levando, por exemplo, à formação de materiais reticulados. (Kamm; Gruber; Kamm, 2006) Em ambos os casos, os polímeros podem, por um lado, ser revertidos em seus precursores através da reação rDA e essa característica pode ser explorada em casos de reciclagem, auto-reparação, ou de materiais reticulados que sofrem mudança de fase.

Por outro lado, estes materiais podem ser transformados em produtos termicamente irreversíveis por meio de uma reação de aromatização (desidratação catalítica, Figura 15), adquirindo elevada estabilidade térmica. (Belgacem; Gandini, 2008, Jerry; et al., 2008 e Fringuelli; Taticchi, 2002)

Figura 15. Conversão de um aduto DA reversível numa estrutura estável por aromatização.

Este campo de pesquisa já forneceu inúmeros resultados promissores. Entretanto, ainda há muito para ser estudado, tanto em termos de novos sistemas (novos monômeros, diferentes arquiteturas poliméricas, etc.), como em trabalhos mais detalhados na cinética das reações, na reprodutibilidade de ciclos múltiplos DA/rDA, nas propriedades e nas aplicações dos materiais

Capítulo 3

Poliésteres sintetizados a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico.

O objetivo desse capítulo é apresentar a síntese dos monômeros e de poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico:

Monômeros

- a. Dicloreto 2,5-furanodicarbonila, (DFDC);
- b. Diol obtido da esterificação do ácido 2,5-furano dicarboxílico (AFD) com etilenoglicol, (FDEtOH);

Poliésteres

- c. Poliéster do DFDC e isoidida, (Poliéster-DFDC/isoidida);
- d. Poliéster do DFDC e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (Poliéster-DFDC/BHMF);
- e. Poliéster obtido por transesterificação do tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) com o FDEtOH, (Poliéster-BHET/FDEtOH);

Copolímero

- f. Copolímero do DFDC, isoidida e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (copo-DFDC/Isoidida/BHMF).

O objetivo da preparação dos poliésteres é comparar as suas propriedades com aquelas apresentadas pelos polímeros descritos no capítulo 5.

3.1. Materiais

Cloreto de tionila (SOCl_2), dimetilsulfóxido (DMF), ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH), acetona e tolueno adquiridos da Qhemis (Brasil). Metanol e etilenoglicol (EG) foram produzidos e comercializados pela Synth (Brasil). Piridina, bis-hidroximetilfurano (BHMF), ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD), tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), isoidida 1,4:3,6-dianidro-L-iditol, trióxido de antimônio (Sb_2O_3), ácido trifluoroacético, trietanolamina, etanolamina e tetracloroetano (TCE) foram produzidos e comercializados pela Sigma-Aldrich (Estados Unidos). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem purificação prévia.

3.2. Métodos de Síntese dos Monômeros

3.2.1. Dicloreto 2,5-furanodicarbonila (DFDC)

Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 25 mL, equipado com termômetro e condensador de refluxo tipo bola foi colocado 1g (6,4 mmol) de AFD, 2 mL (0,027 mol) de SOCl_2 e 20 μL de DMF. A saída do condensador foi conectada a uma mangueira inserida em um trap formado por um kitassato contendo uma solução de hidróxido de sódio (150 mL, 20% NaOH), mantido imerso em um banho de gelo e conectado a uma bomba de vácuo mecânica, com o objetivo de remover e neutralizar o HCl gerado durante a reação além do excesso de SOCl_2 . O sistema foi

aquecido a 80°C e mantido durante 4 h, sob refluxo e agitação magnética. Ao fim da reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente sob vácuo, mantido por mais 2 h para remover o excesso de SOCl_2 e o DMF. O produto foi isolado em forma de sólido marrom escuro, removido com a ajuda de uma espátula e transferido para um dedo-frio refrigerado à -8 °C, sendo o produto aquecido a 80 °C (+/- 2 °C), por 2 h. O produto cristalino sublimado no dedo frio se apresentou como cristais brancos em forma de agulhas. O vácuo foi cortado por meio de uma válvula de três vias e o vácuo do dedo frio quebrado com nitrogênio acumulado em um balão borracha conectado a outra saída da válvula de três vias. O produto foi armazenado em frasco (tarado) vedado e colocado em dessecador. A Figura 16 ilustra o esquema da reação de síntese do dicloreto de acila.

Figura 16. Síntese do dicloreto 2,5-furanodicarbonila (DFDC) a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD).

3.2.2. Diol obtido pela esterificação do ácido 2,5 - furanodicarboxílico (AFD) com etilenoglicol (FDEtOH)

Em um balão de fundo redondo de 50 mL adicionou-se 1 g (6,4 mmol) de AFD, 1,8 mL (0,058 mol) de HCl (catalisador de esterificação) e 24 mL (0,43 mol) de etilenoglicol. O balão foi vedado com uma rolha e a mistura foi aquecida a 90 °C por 12 horas sob agitação magnética. Ao final deste período a mistura foi resfriada a

temperatura ambiente e neutralizada com etanolamina (~3 mL). O balão foi conectado a um sistema de vácuo para a retirada do excesso de etilenoglicol. O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora EDWARDS que foi mantido com pressão da ordem de 10^{-4} mBar durante 8 h. O etilenoglicol liberado foi recolhido em um trap resfriado à temperatura de nitrogênio líquido. O produto se apresentou como um líquido viscoso de cor caramelo parcialmente solúvel em água, imiscível em acetona e totalmente solúvel em metanol. Após a remoção do metanol por rotaevaporação foi obtido um pó amarelado facilmente removido do balão.

A Figura 17 ilustra esquematicamente a síntese do diol (FDEtOH) via reação de transesterificação do AFD com etilenoglicol.

Figura 17. Síntese do diol (FDEtOH), a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD) com etilenoglicol.

3.3. Métodos de Síntese dos Poliésteres

Poliésteres derivados do AFD

3.3.1. Poliéster do DFDC e isoidida (Poliéster-DFDC/isoidida)

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foi adicionado 0,95 g (6,55 mmol) de isoidida seco por destilação azeotrópica (nota 1), 1,5 mL de tetracloreto de carbono e 6 mL de piridina com agitação magnética em banho de gelo. A esta mistura foram adicionados 1,2 g (6,51 mmol) do monômero DFDC previamente dissolvido em 11,2 mL de tetracloreto de carbono. Esta solução foi mantida sob agitação magnética por 6 horas à temperatura ambiente. O produto formado foi lavado com metanol através de agitação magnética e separado por filtração simples. O material foi seco à temperatura ambiente e isolado em forma de pó branco. A Figura 18 ilustra esquematicamente a síntese do polímero obtido a partir do AFD e do isoidida.

Nota 1. A secagem do isoidida foi realizada dissolvendo o produto em tolueno e destilando o tolueno de forma que a água existente fosse arrastada por meio de destilação azeotrópica. O processo foi realizado duas vezes.

Figura 18. Representação esquemática da síntese do poliéster obtido a partir do AFD e do isoidida, (Poliéster-DFDC/isoidida).

3.3.2. Poliéster do DFDC e bis-hidroximetilfurano (BHMF) (Poliéster-DFDC/BHMF)

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 0,736 g (5,8 mmol) de bis-hidroximetilfurano, 5 mL de tetracloreto de carbono e 6 mL de piridina, mantidos sob agitação magnética em banho de gelo. Foi adicionado a esta mistura 1,1047 g (5,8 mmol) do monômero DFDC previamente dissolvido em 1,5 mL de 1,1,2,2-tetracloreto de carbono. A solução foi mantida sob agitação magnética por 6 h a temperatura ambiente. O produto formado, um pó amarelo claro, foi lavado com metanol e seco a temperatura ambiente. A Figura 19 ilustra o esquema da reação de síntese do polímero obtido a partir do DFDC e do BHMF.

Figura 19. Síntese do poliéster obtido a partir do DFDC e do BHMF (Poliéster-DFDC/BHMF).

3.3.3. Poliéster do BHET e FDEtOH, (Poliéster-BHET/FDEtOH)

Em um balão de 25 mL foi adicionado 0,9190 g (3,7 mmol) de FDEtOH, 1,1240 g (4,4 mmol) de BHET e 0,015 g de Sb_2O_3 (catalisador de transesterificação). A mistura foi aquecida a 200 ° C sob alto vácuo (10^{-6} mbar) com agitação magnética por 5 h. O produto de destilação (etilenoglicol) foi recolhido em um dedo frio refrigerado com nitrogênio líquido. O produto foi dissolvido em ácido trifluoroacético e precipitado em uma mistura de metanol e trietanolamina. Foi então separado por

filtração, lavado com metanol e seco ao ar e em estufa à vácuo a 40 °C. O produto foi então levado à linha de alto vácuo a 110 °C por 48 h para a eliminação das impurezas voláteis. O produto formado foi um sólido de cor caramelo.

Figura 20. Esquema da reação do poliéster do BHET e FDEtOH, (Poliéster-BHET/FDEtOH).

3.4. Método de Síntese do Copolímero

3.4.1. Copolímero do DFDC, isoidida e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (copo-DFDC/Isoidida/BHMF)

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 0,64 g (4,4 mmol) de isoidida seco por destilação azeotrópica (Nota 1), 0,56 g (4,4 mmol) de bis-hidroximetilfurano, 10 mL de tetracloreto e 6 mL de piridina. Esta mistura foi colocada em banho de gelo com agitação magnética até a completa dissolução do diol e então foi adicionado 1,68 g (8,7 mmol) do monômero DFDC previamente dissolvido em 8 mL de 1,1,2,2-tetracloreto. Esta mistura foi mantida sob agitação magnética por 6 h. O produto formado, um pó amarelo-claro, foi lavado com metanol e seco a temperatura ambiente. A Figura 21 ilustra a síntese do copolímero obtido a partir da isoidida, do DFDC e do BHMF.

Figura 21. Esquema da reação do copolímero do AFD, isoidida e bis-hidroximetilfurano (BHMf), (copo-DFDC/Isoidida/BHMf).

3.5. Caracterização dos poliésteres e copolímero sintetizados a partir do ácido furanocarboxílico (AFD)

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, no modo de reflectância (ATR), a partir de 36 varreduras entre 400 e 4000 cm^{-1} . O dispositivo ATR utiliza um cristal de seleneto de zinco recoberto com diamante e utiliza três reflexões para a aquisição dos espectros. Em alguns caso foi utilizado o método de transmissão com pastilha de KBr com concentração de 2 mg de amostra para 200 mg de KBr.

Ressonância Magnética Nuclear de Próton. Os espectros de NMR ^1H foram coletados em um espectrômetro Bruker operando com um campo de 9,4 Tesla (400 MHz). As amostras foram dissolvidas em solvente deuterado como clorofórmio ($\text{CDCl}_3\text{-d}$), 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) e dimetil sulfóxido (DMSO-d_6), dependendo da solubilidade das amostras. Os deslocamentos químicos (δ) são reportados em ppm relativos ao TMS.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As curvas de DSC foram obtidas em um calorímetro Perkin Elmer Pyris DSC 8000 operando com atmosfera de nitrogênio. A

taxa de aquecimento foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A massa aproximada da amostra em geral foi de 5 mg, e foram utilizadas panelas de alumínio com tampa não hermética.

Análise Termogravimétrica (TGA). As análises termogravimétricas foram obtidas utilizando um calorímetro Perkin Elmer Pyris-1 operando em fluxo de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 25 até a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Foi empregado um cromatógrafo líquido modelo Agilent Series 1100 com detector de índice de refração pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do IFSC/USP, equipado com quatro colunas de $10,0\text{ }\mu\text{m}$ em série: Waters HR6, HR4 e HR3 e PLgel 500Å, com fluxo de THF de $1,0\text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $50,0\text{ }\mu\text{L}$ e temperatura de $35,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram utilizados padrões de poliestireno no intervalo de 600.000 e $185,0\text{ g mol}^{-1}$.

3.6. Resultados e discussões

3.6.1. Monômeros

A Figura 22 apresenta espectros no infravermelho do AFD e dos monômeros sintetizados, DFDC e FDEtOH. Eles foram colocados em uma mesma imagem para facilitar a visualização de deslocamentos de picos. Os resultados foram comparados com os resultados descritos na literatura para esses compostos publicados por Gomes et al. (2011) e Gomes (2009)

Nos espectros de FITR podem ser notados os seguintes absorções principais: para o monômero AFD nota-se um estiramento dos grupos OH em $3000\text{-}2357\text{ cm}^{-1}$, essa interferência não é notada no espectro do FDEtOH, porém pode ser observada no espectro do DFDC, mostrando que houve reação de hidrólise. No FDEtOH nota-se um pico bem definido em 3300 cm^{-1} referente ao grupo OH do monômero. No DFDC nota-se os picos da ligação $=\text{CH}$ do anel furânico em 3147 e 3110 cm^{-1} .

No monômero FDEtOH é atribuído ao grupo CH_2 a banda em 2930 e 2858 cm^{-1} .

Nota-se no AFD um pico em 1670 cm^{-1} correspondente ao grupo carboxílico do monômero. Para o FDEtOH e DFDC este pico é observado em 1730 cm^{-1} correspondendo à conversão do grupo carboxílico do AFD em cloreto de acila ou éster.

As bandas em 1585 e 1550 cm^{-1} são correspondentes às vibrações das ligações $\text{C}=\text{C}$, em 1038 e 960 cm^{-1} nota-se o pico das vibrações das ligações do anel furânico

e em 960, 841 e 760 cm^{-1} que estão localizadas as bandas das flexões fora do plano do anel e da ligação C-H.

Figura 22. Espectro de FTIR do ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD) e dos monômeros DFDC e FDEtOH.

Os espectros de RMN ^1H do DFDC e do FDEtOH são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Esses resultados foram comparados também com dados da literatura Gomes et al. (2011) e Gomes (2009). Nas Figuras são também incluídas as estruturas químicas dos compostos e a atribuição dos deslocamentos químicos no RMN ^1H .

Na Figura 23 podem ser observados os deslocamentos químicos de ressonância dos prótons H3 e H4 do anel furânico na forma de singletos situado em 7.90 ppm, esse deslocamento é atribuído para dois prótons. Esta variação de desvios químicos

corresponde às posições 3 e 4 (demonstrados na estrutura química da Figura 23), o espectro confirma a obtenção do monômero DFDC. Os deslocamentos adjacentes observados no espectro correspondem a impurezas do produto.

Figura 23. Espectro de RMN ^1H do monômero DFDC, em Acetona- d_6 , 300 MHz.

A estrutura do diol, FDEtOH, é apresentada na figura com os prótons identificados. Podem ser observados os deslocamentos químicos de ressonância de dois prótons H3 e H4 do anel furânico na forma de singletos situado em 7.43 ppm, esse deslocamento é atribuído para dois prótons. Esta variação de desvios químicos das posições 3 e 4 são demonstrados na estrutura química apresentada na Figura 24. Pode ser observado a ressonância dos prótons metileno COO-CH_2 (H2) em forma de singlete em 4.38 ppm correspondente a quatro prótons, o deslocamento em 5.01 ppm em forma de singlete referente a ressonância do próton do grupo OH (H5) correspondente a 2 prótons e a ressonância dos prótons metileno do grupo $-\text{CH}_2\text{-OH}$ (H1) na forma de singlete em 3.86 ppm, correspondente a quatro prótons. Esses

deslocamentos confirmam a formação do monômero FDEtOH. Outros deslocamentos químicos encontrados no espectro estão relacionados a impurezas existentes no composto que mesmo passando por uma série de métodos de purificação não foi possível retirá-los.

Figura 24. Espectro de RMN ^1H do monômero FDEtOH, em $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.

Na Tabela 1 podem ser observadas as atribuições das bandas de FTIR e deslocamentos químicos de RMN ^1H dos monômeros obtidos.

Tabela 1: Atribuições das bandas de FTIR e deslocamento químico de RMN ^1H dos monômeros DFDC e FDEtOH

FTIR (cm^{-1})			RMN ^1H (ppm)		
	DFDC	FDEtOH		DFDC	FDEtOH
$\delta = \text{C} - \text{H}$	841 e 760	841 e 760	H3; H4	7.90 (s, 2H)	7.43 (s, 2H)
Anel Furânico	1038 - 960	1038 - 960	H2	-	4.38 (s, 4H)
C = C	1585 - 1550	1585 - 1550	H5	-	5.01 (s, 2H)
R'-COOR"	1730	1730	H1	-	3.86 (s, 4H)
CH ₂	-	2930 - 2859			
=CH	3147 - 3110	-			
OH	3000	3300			

3.6.2. Poliésteres

3.6.2.1. Síntese do Poliéster do DFDC e isoidida, (Poliéster-DFDC/isoidida)

O produto da reação se apresentou como um precipitado que foi lavado com metanol e seco em temperatura ambiente. O rendimento da reação computado como polímero purificado foi de 28%. A Figura 25 apresenta a estrutura química do polímero, Poliéster-DFDC/isoidida.

Figura 25. Estrutura química do Poliéster-DFDC/isoidida.

O espectro de infravermelho do poliéster-DFDC/isoidida é apresentado na Figura 26. As atribuições para o FTIR são: 1713 (C=O); 1579 (C=C); 1267 (C-O); 967, 810 e 761 (C-H). É importante notar que a banda correspondente ao grupo éster aparece bem distinto em 1720 cm^{-1} e é bem distinto dos picos do diácido (1671 cm^{-1}) e do dicloreto de ácido (picos finos duplos em 1732 e 1683 cm^{-1}).

É possível notar vibrações típicas dos anéis furânicos 2,5-disubstituídos que ocorrem em 3123, 1578, 1015, 960, 834 e 731 cm^{-1} . Os grupos C-O ocorrem em 1716 e 1264 cm^{-1} . De uma maneira geral, a banda em 3400 cm^{-1} referente a grupos OH, não aparece em nenhum espectro, sugerindo que o polímero pretendido foi obtido. Além disso, como já mencionado o pico do grupo éster é bastante evidente em 1720 cm^{-1} para todos os três poliésteres sintetizados.

Figura 26. Espectro de FTIR do Poliéster-DFDC/isoidida.

O espectro de RMN ¹H do poliéster-DFDC/isoidida é apresentado na Figura 27. Esses resultados foram comparados também com dados da literatura Gomes et al. (2011) e Gomes (2009).

Figura 27. Espectro de RMN ^1H do poliéster-DFDC/isoidida, em $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{-}d_2$, 300 MHz.

No espectro da Figura 27 não é possível observar um desdobramento nos sinais relativos dos prótons do anel furânico, $\text{H}3$ e $\text{H}4$ a 6.61 -6.56 ppm pois se encontram exatamente na mesma posição que o deslocamento químico de referência do solvente deuterado tetracloreto de etano que ficou sobreposto. É possível observar o deslocamento químico em 4.80 ppm em forma de singlete referente ao próton $\text{H}2'$ referente a 1 próton, os picos em forma de singlete em 4.28 e 3.60 ppm para dois prótons para cada pico referente as posições $\text{H}1'$ e $\text{H}6'$ respectivamente, e os deslocamentos em 2.85 e 2.60 ppm referentes aos prótons $\text{H}3'$, $\text{H}4'$ e $\text{H}5'$ em forma de singlete dos prótons da isoidida. Os sinais restantes surgem como as estruturas químicas do DFDC que estão diferentes, o que é causado pelo fato da isoidida não ser simétrica.

3.6.2.2. Síntese do Poliéster do DFDC e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (Poliéster-DFDC/BHMF)

O polímero apresentou-se como um precipitado de coloração amarelo claro, posteriormente filtrado e lavado com metanol. O rendimento do polímero purificado foi de 32%. A Figura 28 apresenta a estrutura química do Poliéster-DFDC/BHMF.

Figura 28. Estrutura química do Poliéster-DFDC/BHMF.

O espectro de infravermelho do poliéster – DFDC/BHMF é apresentado na Figura 29. Nota-se a presença do pico de éster em 1720 cm^{-1} . As atribuições dos picos são dadas a seguir: 1713 cm^{-1} (C=O); 1579 cm^{-1} (C=C); 1267 cm^{-1} (C-O); 967, 810 e 761 cm^{-1} (C-H). Observam-se as vibrações típicas dos anéis furânicos 2,5-disubstituídos em 3123, 1578, 1015, 960, 834 e 731 cm^{-1} . Os grupos C=O ocorrem em 1716 e 1264 cm^{-1} e do grupo éster em 1720 cm^{-1} . A banda em 3400 cm^{-1} referente ao grupo OH presente no monômero diol não foi observada, sugerindo que o polímero foi obtido.

Figura 29. Espectro de FTIR do Poliéster-DFDC/BHMF.

No espectro de RMN ^1H da Figura 30, referente ao Poliéster-DFDC/BHMF podem ser observadas as ressonâncias dos prótons H3 e H4 do anel furânico situado em 7.43 ppm e a ressonância do próton do H3' e H4' a 6.64 ppm, sendo os dois deslocamentos apresentados em forma de singleto, referente a dois prótons para cada deslocamento. Os deslocamentos químicos de ressonância em 5.33 e 4.37 ppm correspondem aos grupos H6' e H1' respectivamente, os dois deslocamentos se apresentam em forma de singleto e são atribuídos à um próton para cada deslocamento. Os outros deslocamentos encontrados no espectro referem-se a impurezas principalmente do DMSO- d_6 utilizado como solvente para esse poliéster. Esses resultados também foram comparados com dados da literatura Gomes et al.

(2011) e Gomes (2009). Esses picos comprovam a estrutura química do poliéster - DFDC/BHMF.

Figura 30. Espectro de RMN ^1H do Poliéster-DFDC/BHMF, em $\text{DMSO}-d_6$. 300 MHz.

3.6.2.3. Síntese do Poliéster do BHET e FDEtOH, (Poliéster-DFDC/FDEtOH)

O polímero se apresentou como um precipitado de cor caramelo. O rendimento do polímero purificado foi de 24 %. A Figura 31 apresenta a estrutura química do Poliéster-BHET/FDEtOH.

Figura 31. Estrutura química do Poliéster-BHET/FDEtOH.

O espectro de infravermelho do Poliéster- BHET/FDEtOH é apresentado na Figura 32. O espectro apresenta as curvas de FTIR do Poliéster- BHET /FDEtOH e observa-se as bandas em 2930 e 2858 cm^{-1} atribuídos ao grupo CH_2 , observa-se os picos da ligação $=\text{CH}$ do anel furano em 3147 e 3110 cm^{-1} E Em 1730 cm^{-1} correspondendo ao $\text{C}=\text{O}$ do grupo éster.

As bandas em 1585 e 1550 cm^{-1} são correspondentes as vibrações das ligações $\text{C}=\text{C}$, em 1038 e 960 cm^{-1} nota-se o pico da vibração das ligações do anel furânico e em 960, 841 e 760 cm^{-1} que estão localizadas as bandas das flexões fora do plano do anel e da ligação $\text{C}-\text{H}$.

Figura 32. Espectro de FTIR do Poliéster-BHET/FDEtOH.

A Figura 33 apresenta o espectro de RMN ¹H do Poliéster-BHET/FDEtOH no solvente deuterado 1,1,2,2-tetracloretoetano. Porém não foi possível identificar os sinais obtidos devido a uma possível insolubilidade do material em solventes deuterados disponíveis.

Figura 33. Espectro de RMN ^1H do Poliéster-BHET/FDEtOH, em $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{-}d_2$. 300 MHz.

Na Tabela 2 pode ser observado as atribuições dos picos de FTIR e RMN ^1H dos poliésteres obtidos.

Tabela 2: Atribuições das bandas de FTIR e RMN ^1H dos poliésteres: DFDC/isoidida; DFDC / BHMF e FDEtOH / BHET.

	FTIR (cm^{-1})			RMN ^1H (ppm)		
	DFDC /Isoidida	DFDC /BHMF	FDEtOH /BHET		DFDC /Isoidida	DFDC /BHMF
$\delta = \text{C} - \text{H}$	967, 810 e 761	967, 810 e 761	967, 810 e 761	H3; H4	-	7.43 (s, 2H)
C – O	1267	1267	-	H3'; H4'	-	6.64 (s, 2H)
C = C	1579	1579	1585 - 1550	H2'	4.80 (s, 2H)	-
C = O	1713	1713	-	H1'	4.28 (s, 1H)	4.37 (s, 1H)
R'-COOR''	1720	1720	1730	H6'	3.60 (s, 1H)	5.33 (s, 1H)
CH ₂	-	-	2930 e 2858	H3'; H4'	2.85 (s, 2H)	-
= CH	-	-	3147 e 3110	H5'	2.60 (s, 1H)	-

3.6.3. Síntese do Copolímero

3.6.3.1. Síntese do Copolímero do DFDC, isoidida e bis-hidroximetilfurano (BHMF), (copo-DFDC/Isoidida/BHMF)

O produto se apresentou com aspecto similar a cristais de coloração amarelada. Esse material foi lavado com metanol e seco ao ar, à temperatura ambiente. O rendimento da reação foi de 25%. A estrutura química do copolímero é apresentada na Figura 34.

Figura 34. Estrutura química do copolímero copo-DFDC/Isoidida/BHMF.

A Figura 35 apresenta o espectro de FTIR do copolímero, copo-DFDC/Isoidida/BHMF. As atribuições para o FTIR são: 1713 cm^{-1} (C=O); 1579 cm^{-1} (C=C); 1267 cm^{-1} (C-O); 967, 810 e 761 cm^{-1} (C-H). É importante notar que o pico correspondente ao grupo éster aparece bem distinto em 1720 cm^{-1} . As vibrações típicas dos anéis furânicos 2,5-disubstituídos ocorrem em 3123, 1578, 1015, 960, 834 e 731 cm^{-1} . Os grupos C-O ocorrem em 1716 e 1264 cm^{-1} . De uma maneira geral, a banda em 3400 cm^{-1} referente a grupos OH, não aparece no espectro, sugerindo que o copolímero pretendido foi obtido.

Figura 35. Espectro de FTIR do copolímero copo-DFDC/Isoidida/BHMF.

A Figura 36 apresenta o espectro de RMN ¹H do copolímero copo-DFDC/Isoidida/BHMF.

Figura 36. Espectro de RMN ^1H do copolímero copo-DFDC/Isoidida/BHMF formado pela reação do DFDC com isoidida e BHMF, em DMSO-d_6 . 300 MHz.

No espectro de RMN ^1H do copo-DFDC/Isoidida/BHMF (Figura 36) todos os deslocamentos químicos de ressonância encontrados no Poliéster-DFDC/BHMF (Figura 32) podem ser observados. Outros deslocamentos fundamentais que aparecem no espectro de ressonância dos prótons são o H1'' a δ 4.10 ppm, H6'' a δ 3.90 ppm, H5'' a δ 3.80 ppm e H3'' a δ 2.10 ppm.

3.7. Cromatografia de Permeação em Gel

As curvas de GPC são apresentadas na Figura 37 para os poliésteres e copolímero: Poliéster-DFDC/isoidida, Poliéster-DFDC/BHMF, Poliéster-BHET/FDEtOH e copolímero DFDC/Isoidida/BHMF.

Figura 37. Cromatografia de permeação em gel dos poliésteres DFDC/isoidida, DFDC/BHMF, BHET/FDEtOH e do copolímero DFDC/isoidida/BHMF

Na Tabela 3 podem ser observados os valores das médias das massas moleculares ($\overline{Mn}$ e $\overline{Mw}$) dos poliésteres e copolímeros em questão.

Tabela 3: Valores de $\overline{Mn}$ e $\overline{Mw}$ dos poliésteres e copolímeros obtidos a partir do AFD

Poliéster	$\overline{Mn}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mw}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
Poliéster-DFDC/isoidida	1310	1490	1,14
Poliéster-DFDC/BHMF	1600	2060	1,29
Poliéster-BHET/FDEtOH	1750	2080	1,19
copo-DFDC/Isoidida/BHMF	2040	2620	1,28

As amostras de poliésteres sintetizados pelo diácido DFDC apresentam massa molar média numérica e ponderal bem próximas, notando-se uma pequena elevação nessa média para o poliéster – BHET/FDEtOH.

Para o copolímero, a massa molar média numérica é apresentada com praticamente o dobro das massas dos poliésteres sintetizados com os mesmos monômeros em questão, porém observando as polidispersividades dos poliésteres e dos copolímeros não se nota uma grande diferença entre eles.

Esses resultados demonstram um baixo peso molecular dos compostos obtidos e não podem ser apresentados como um polímero. O que pode ser comprovado é a obtenção desses compostos porém devem ser apresentados como oligômeros.

3.8. Calorimetria diferencial de Varredura e análise termogravimétrica

As curvas de DSC e de TGA do Poliéster-DFDC/isoidida são apresentadas nas Figuras 38 e 39, respectivamente.

Figura 38. Curva de DSC do poliéster-DFDC/isoidida.

Figura 39. Curva de TGA do Poliéster-DFDC/isoidida.

As curvas de DSC e de TGA do Poliéster-DFDC/BHMF são apresentadas nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

Figura 40. Curva de DSC do Poliéster-DFDC/BHMF.

Figura 41. Curva de TGA do Poliéster-DFDC/BHMF.

As curvas de DSC e de TGA do Poliéster-BHET/FDEtOH são apresentadas nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

Figura 42. Curva de DSC do Poliéster-BHET/FDEtOH.

Figura 43. Curva de perda de massa em função da temperatura do Poliéster-BHET/FDEtOH.

As curvas de DSC e de TGA do copo-DFDC/Isoidida/BHMF são apresentadas nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

Figura 44. Curva de DSC do copo-DFDC/Isoidida/BHMF.

Figura 45. Curva de TGA do copo-DFDC/Isoidida/BHMF.

Os dados de temperatura de transição vítrea ($T_g^{1/2}$) e de início do processo de degradação (Tonset) obtidos por DSC e TGA, respectivamente são sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados de temperatura de transição vítrea ($T_g^{1/2}$) e de início do processo de degradação (T_{onset}) para os poliésteres furânicos sintetizados.

Poliéster	Estrutura	$T_g^{1/2}$ (°C)	Tonset-degrad. (°C)
DFDC/isoidida		137	358
DFDC/BHMF		159	232*/268
BHET/FDEtOH		88	339
Copo-DFDC/isoidida/BHMF		105	229*/249

A comparação da temperatura de transição vítrea dos poliésteres mostra que a maior temperatura é observada para o poliéster DFDC/BHMF (159°C) enquanto a menor temperatura é observada para o BHET/FDEtOH (88°C). Isso pode ser explicado pela maior flexibilidade da cadeia polimérica do BHET/FDEtOH em função do grupo metileno (-O-CH₂-CH₂-O-). A temperatura intermediária do poliéster

DFDC/isoidida é surpreendente pois a isoidida é um grupo rígido, contudo uma possível explicação é o fato desse grupo ser volumoso, o que pode afastar as cadeias poliméricas umas das outras reduzindo assim a temperatura de transição vítrea.

O copolímero DFDC/isoidida/BHMF apresenta uma temperatura de transição vítrea menor do que dos poliésteres DFDC/isoidida e DFDC/BHMF o que pode ser explicado pelo fato de apresentar uma estrutura muito mais irregular e com menor possibilidade de empacotamento.

Nas curvas de TGA dos poliésteres nota-se a temperatura de degradação de 358, 232 e 339 °C para o poliéster-DFDC/isoidida, DFDC/BHMF e BHET/FDEtOH respectivamente.

Na curva de degradação do poliéster-DFDC/BHMF (Figura 41) nota-se pequenas perdas de massa antes da temperatura de degradação. Essas perdas podem ser associadas com a perda de água presentes na amostra e também de alguma impureza encontrada no material.

Na curva de TGA do copo-DFDC/Isoidida/BHMF (Figura 45) pode-se observar perdas de massa nas temperaturas de 187, 249 e em 300 °C. Essas várias perdas de massa podem estar relacionadas com as ligações diferenciadas que ocorreram entre os três monômeros utilizados para a obtenção desse copolímero. Se tratando de um copolímero aleatório, não é possível atribuir às temperaturas de perda de massa com cada uma das ligações monoméricas.

Capítulo 4

Poliéster e poliuretano contendo em suas unidades repetitivas um aduto de Diels-Alder com características de termorreversibilidade

O objetivo do presente capítulo é apresentar os resultados das sínteses de poliésteres e poliuretanos contendo um aduto de Diels-Alder furano-maleimida nas unidades de repetição e demonstrar as suas características de termorreversibilidade. Os polímeros foram formados a partir da reação de um diol formado pela reação entre a bismaleimida e o álcool furfurílico e um dicloreto de ácido ou um diisocianato. A síntese e caracterização do monômero diol também são apresentadas.

4.1. Materiais

Álcool furfurílico fornecidos pela Quimis. 1,1-(Metileno di-4,1-fenileno) bismaleimida, clorofórmio (CHCl_3), éter etílico, dicloreto de adipoíla, hexametileno diisocianato, N,N-dimetilformamida, dilaurato de dibutilestanho, metanol e tetracloreto (TCE) fornecidos pela Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem prévia purificação.

4.2. Métodos de preparação do Monômero e dos Polímeros

4.2.1. Síntese do monômero

Diol obtido pela reação entre bismaleimida e álcool furfurílico (aduto de Diels-Alder) (BMI/AF)

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foi dissolvido 1 g (3 mmol) de 1,1-(Metileno di-4,1-fenileno) bismaleimida em 5 mL de clorofórmio. Foram adicionados 0,7 mL (9 mmol) de álcool furfurílico e esta mistura foi aquecida a 65 °C durante 24 h com agitação magnética. O material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e colocada em freezer por 24 h para provocar a cristalização do produto. O produto cristalizado foi lavado com éter etílico e seco em alto vácuo ($P \sim 10^{-4}$ mbar) (bomba difusora), durante 4 h, sendo a água e o éter liberados recolhidos em um trap resfriado à temperatura de N₂ líquido. O produto formado se apresentou como um pó branco. Na Figura 46 pode ser observado o esquema da reação da formação do monômero diol (aduto de Diels-Alder).

Figura 46. Esquema da reação química do monômero diol BMI/AF a partir da reação da bismaleimida e do álcool furfurílico (aduto de Diels-Alder).

4.2.2. Síntese dos poliésteres e poliuretanos contendo aduto de Diels-Alder

4.2.2.1. Poliéster obtido do dicloreto de adipoíla e do monômero diol BMI/AF (aduto de Diels-Alder).

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foi dissolvido 1,8 g (3,6 mmol) do diol (aduto de Diels-Alder) formado pela reação de bismaleimida com o álcool furfurílico (item 6.2.1.1.) em 13 mL de tetracloreto de carbono e a essa solução foi adicionado 0,7 mL (9 mmol) do dicloreto de adipoíla. A mistura foi aquecida a 55 °C durante 24 horas com agitação magnética e então resfriada à temperatura ambiente para então ser colocada no freezer por 24 horas. O material foi precipitado vertendo a solução do produto obtido em éter etílico filtrado e lavado uma vez com éter etílico, para então ser seco em alto vácuo ($P \sim 10^{-4}$ mbar) (bomba difusora) por durante 4 horas. Os voláteis foram recolhidos em um trap arrefecido à temperatura de N₂ líquido. Houve a formação de um pó branco. Na Figura 47 pode ser observado o esquema da reação entre o dicloreto de adipoíla e o diol.

Figura 47. Esquema da reação do poliéster formando entre o dicloreto de adipoíla e o diol BMI/AF (aduto de Diels-Alder).

6.2.2.2. Poliuretano obtido do hexametileno diisocianato e do monômero diol BMI/AF (aduto de Diels-Alder)

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foi dissolvido 0,5912 g (3,5 mmol) do hexametileno diisocianato em 3,5 mL de N,N-dimetilformamida (seco com peneira molecular) e adicionados aproximadamente 0,2 mL do catalisador dilaurato de dibutilestanho. Foi adicionado a esta mistura 1,54 g (3,14 mmol) do monômero diol (aduto Diels-Alder) previamente dissolvidos em 9 mL de tetracloreto de carbono. A solução ficou em agitação magnética por 4 horas a 57 °C. O material foi precipitado por adição da mistura em metanol e filtrado. O produto formado, um pó branco foi seco à temperatura ambiente. Na Figura 48 pode ser observado esquema da reação entre o hexametileno diisocianato e o diol (aduto Diels-Alder).

Figura 48. Esquema da reação do poliuretano entre o hexametileno diisocianato e o diol BMI/AF (aduto Diels-Alder).

4.3. Caracterização dos materiais

FTIR, RMN 1H , DSC, TGA e GPC. As análises de FTIR, RMN 1H , DSC, TGA e GPC foram realizadas conforme descrito no Capítulo 3.

4.4. Resultados e discussões

4.4.1. Síntese do monômero

4.4.1.1. Diol obtido pela reação entre uma bismaleimida e o álcool furfurílico (aduto de Diels-Alder) - diol BMI/AF

Os espectros no infravermelho da bismaleimida, do álcool furfurílico e do aduto formado pela reação de um mol de BMI e dois moles de AF são apresentados na Figura 49.

Figura 49. Espectro no infravermelho do monômero diol (aduto Diels-Alder) e de seus respectivos reagentes; bismaleimida e álcool furfurílico.

As principais alterações nos espectros de infravermelho que caracterizam a reação de Diels-Alder com a formação do aduto conforme Laita (1997) é a diminuição de intensidade do pico em 1000 cm^{-1} que é característico do anel furânico. Entre 950 e 700 cm^{-1} estão localizadas as bandas das flexões fora do plano do anel e da ligação $\delta = \text{C} - \text{H}$. Outra banda de interesse é a que está localizada em torno de 3100 cm^{-1} , correspondente a vibração da ligação $\gamma = \text{C} - \text{H}$. Todos esses picos são característicos do anel furânico e podem ser observados no espectro do álcool furfurílico e não aparecem ou aparecem com menor intensidade no espectro do aduto Diels-Alder (diol BMI/AF). Portanto, a diminuição de intensidade de picos ou até mesmo o não aparecimento do pico em questão caracteriza a formação do monômero diol aduto por reação de Diels –Alder conforme mostrado por Laita (1997).

Podem ser observados nos espectros da Figura 49 também os seguintes picos: uma elongação dos grupos OH em 3476 cm^{-1} . A banda em 3014 e 2917 cm^{-1} referente aos grupos CH_2 . O pico em 1705 cm^{-1} corresponde ao grupo $\text{C}=\text{O}$. A banda em 1516 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações $\text{C}=\text{C}$.

O espectro RMN ^1H do aduto de Diels-Alder (diol BMI/AF) é apresentado na Figura 50 em conjunto com a estrutura química do diol com os respectivos prótons indicados conforme Djidi; et al. (2014).

Figura 50. Espectro de RMN ^1H do diol (aduto Diels Alder), em $\text{CDCl}_3\text{-d}$, 300 MHz.

Primeiramente é observado observar o deslocamento químico em 7.29 ppm e 7.22 ppm em forma de duplete referentes aos prótons H7, H10 e H8, H9, esses prótons são encontrados nos anéis aromáticos da bismaleimida da estrutura do diol (aduto Diles-Alder) e correspondente à quatro prótons para cada sinal. O próton do miteleno bismaleimida é atribuído em 3.14 ppm. Os deslocamentos observados em: 6.67 ppm em forma de duplete, correspondentes à dois prótons (H3), em 6.61 ppm em forma de triplete, correspondente ao sinal do próton H4 (2 prótons), em 5.39 ppm em forma de duplete correspondente ao sinal dos prótons H2 (2 prótons) e o sinal em 4.16 ppm em forma de singlete correspondente ao deslocamento dos prótons H5 (2 prótons), são deslocamentos químicos que representam os prótons localizados no grupo aduto da estrutura do diol.

Outro sinal observado no espectro está em 2.63 ppm em forma de duplete correspondente aos prótons H6 (2 prótons) que se refere aos grupos CH_2 presente

na estrutura do diol. Os sinais 3.14 e 4.05 são referentes aos prótons H11 e H1 respectivamente.

O espectro apresenta alguns outros deslocamentos químicos que não foram discutidos aqui por se tratarem de impurezas presente na amostra, para a purificação do monômero, o diol foi lavado com éter etílico por duas horas e a presença dessas impurezas foi amenizada porem não foi possível ser toda retirada. Com este espectro então é possível confirmar a obtenção do monômero diol.

A Tabela 5 sumariza os principais picos observados na espectroscopia no FTIR e de RMN ^1H para o aduto formado pela reação da bismaleimida e o álcool furfurílico – diol BMI/AF.

Tabela 5: Caracterização do monômero diol (aduto Diels-Alder)

FTIR (cm^{-1})		RMN ^1H (ppm)	
$\delta = \text{C} - \text{H}$	700 - 950	H7, H10	7,29 (t, 4H)
$\text{C} = \text{C}$	1516	H8, H9	7.27 (d, 4H)
$\text{C}=\text{O}$	1705	H3	6.67 (d, 2H)
CH_2	3014 e 2917	H4	6.61 (t, 2H)
$\gamma = \text{C} - \text{H}$	3100	H2	5.39 (d, 2H)
OH	3476	H6	2.63 (s, 2H)
		H1	4.05 (t, 2H)
		H11	3.14 (m, 2H)
		H5	4.16 (d, 4H)

4.4.2. Síntese dos poliésteres e poliuretanos contendo aduto de Diels-Alder

A Figura 51 apresenta os espectros de FTIR do poliéster e do poliuretano formado pela reação do diol BMI/AF com dicloreto de adipoíla e hexametileno diisocianato, respectivamente.

Figura 51. Espectros de FTIR do poliéster e poliuretano contendo aduto de Diels-Alder nas unidades repetitivas.

É observado que o pico característico do grupo OH em 3476 cm^{-1} não é mais observado no polímero, indicando a reação de polimerização. Esse pico é bastante evidente no monômero diol (aduto Diels-Alder). Esta observação é válida tanto para o poliéster como para o poliuretano. No espectro do poliuretano podem ser observados dois picos: um em 2930 e outro em 2842 cm^{-1} que se referem às vibrações de deformação axial de carbonos secundários e terciários presentes nas cadeias. Estes aparecem no espectro do poliéster, porem com menor intensidade. O pico em 1708 cm^{-1} corresponde ao grupo C=O aparecem nos dois espectros. A banda em 1512 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações C=C dos aromáticos presentes, em 1194 e 1047 cm^{-1} nota-se o pico da deformação angular do anel benzênico e em 960 , 841 e 721 cm^{-1} estão localizadas as bandas das flexões fora do plano do anel e da ligação C-H. Os dois espectros de FTIR podem confirmar a obtenção dos dois polímeros em questão, porem a comprovação real destes materiais só pode ser confirmada com o espectro de RMN ^1H que pode ser observado a seguir.

O espectro de RMN ^1H do poliéster (aduto Diles-Alder) é apresentado na Figura 52. A discussão do RMN ^1H do poliéster (aduto Diles-Alder) a seguir foi baseada na explicação descrita por Djidi; et al. (2014) e Wang; et al. (2000).

Figura 52. Espectro de RMN ^1H do poliéster, em $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{-}d_2$, 300 MHz.

No espectro apresentado na Figura 52 é possível observar os deslocamentos químicos em 7.31 e 7.22 ppm em forma de duplete referentes aos prótons H7, H10 e H8, H9, respectivamente. Esses prótons são encontrados nos anéis aromáticos da bismaleimida da estrutura do poliéster (aduto Diles-Alder) e correspondem à 4 prótons para cada deslocamento. Para o composto aduto presente na estrutura química do polímero, são atribuídos os seguintes deslocamentos: em 6.60, 6.40 e 5.37 ppm em forma de multipletos referentes aos prótons H3, H4 e H2 respectivamente, sendo todos atribuídos para 2 prótons, o deslocamento em 4.15 ppm em forma de singleto do próton H5 e o deslocamento em 4.08 ppm em forma de duplete do próton H1, esses dois últimos representando dois prótons para cada pico. O deslocamento químico do metileno da bismaleimida (H11) aparece em 3.13 ppm em o próton H6 em 3.06 ppm. Outros deslocamentos relevantes encontrados no espectro são referentes aos grupos de carbono secundário e terciário da cadeia

do poliéster e estão representados pelos picos encontrados em 2.37 e 1.65 ppm em forma de singlete, esses picos representam os prótons H12, H15 e os prótons H13, H14 respectivamente e para cada pico são atribuídos 4 prótons.

Os deslocamentos químicos apresentados comprovam a formação deste composto polimérico. Outros picos apresentados são impurezas contidas no material. Para atenuar essas impurezas o poliéster foi colocado em agitação magnética com éter etílico, diminuindo a presença dessas impurezas.

O espectro de RMN ^1H do polímero poliuretano é apresentado na Figura 53.

Figura 53. Espectro de RMN ^1H do poliuretano, em $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.

No espectro de RMN ^1H do polímero poliuretano (Figura 53), podem ser observadas às ressonâncias dos prótons H7, H10 e H8, H9 do anel benzênico do monômero em forma de multipletos situados em 7.40 e 7.17 ppm, esses deslocamentos químicos correspondem à 4 prótons para cada sinal. Um deslocamento em forma de singlete pode ser observado no espectro em 6.68 ppm da ressonância do próton H3, referente a 2 prótons, em 6.57 ppm em forma de duplete referente ao próton H4, para dois prótons, em 5.40 ppm em forma de duplete referente ao próton H2, para 2 prótons, em 4.40 ppm em forma de multiplete referente ao próton H5, também para 2 prótons e em 4.14 ppm em forma de tripleto da ressonância do próton H1, referente à 2 prótons. Todos esses deslocamentos são indicativas ao composto aduto presente no polímero. Outros sinais relevantes presente neste espectro estão situados em 3.21 ppm em forma de multiplete referente aos prótons H13 e H18 (4 prótons) e o deslocamento em 1.57 ppm em forma de singlete referente ao próton H17 e em 1.39 ppm para os prótons H15 e H16 dos grupos de carbono secundário e terciário da cadeia do poliuretano. O deslocamento químico do metileno da bismaleimida (H11) está situado em 3.30 ppm.

Os deslocamentos químicos apresentados comprovam a formação deste composto polimérico. Outros picos apresentados são impurezas contidas no material, para atenuar essas impurezas o poliuretano foi colocado em agitação magnética com éter etílico, diminuindo a presença dessas impurezas.

Um sumário das bandas de FTIR e dos deslocamentos químicos de NMR ^1H para o poliéster e para o poliuretano com aduto Diels-Alder interno são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Caracterização do poliéster e poliuretano

FTIR (cm ⁻¹)			RMN ¹ H (ppm)		
	Poliéster	Poliuretano		Poliéster	Poliuretano
C – H	760 – 960	760 - 960	H7, H10	7.31 (m, 4H)	7.40 (t, 4H)
C =C anel benzênico	1187 e 1047	1187 e 1047	H8, H9	7.22 (m, 4H)	7.17 (m, 4H)
C=C	1516	1516	H3	6.60 (m, 2H)	6.68 (s, 2H)
C=O	1705	1705	H4	6.48 (m, 2H)	6.57 (d, 2H)
CH ₂	2930 – 2942	2930 – 2942	H2	5.37 (s, 2H)	5.40 (d, 2H)
			H6	3.06 (m, 2H)	-
			H1	4.08 (d, 2H)	4.14 (t, 2H)
			H11	3.14 (m, 4H)	-
			H5	4.15 (s, 4H)	4.40 (m, 2H)
			H12, H15	2.37 (s, 4H)	-
			H13; H18	-	3.21 (m, 4H)
			H13, H14	1.65 (s, 4H)	-
			H15, H16	-	1.39
			H17		1.57 (s, 8H)

Os resultados obtidos comprovam o sucesso das reações de polimerização onde foram obtidos um poliéster e um poliuretano contendo um aduto de Diels-Alder na unidade repetitiva desses polímeros. Portanto, em tese se esses polímeros forem aquecidos acima da temperatura de rDA (~ 110 – 120 °C) ocorrerá a

despolimerização com a formação de funções furânicas e maleimida. O próximo capítulo dessa tese se dedica a investigar essas reações de despolimerização, bem como de repolimerização via Diels-Alder.

4.5. Cromatografia de Permeação em Gel

Os cromatogramas dos polímeros são apresentados na Figura 54. Os dados de M_w , $\overline{M}_n$ e de polidispersividade $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ são calculados a partir dos dados de cromatografia são apresentados na Tabela 7.

Figura 54. Curvas de cromatografia de permeação em gel do poliéster e do poliuretano com aduto DA.

Tabela 7: Dados de $\overline{Mw}$, $\overline{Mn}$ e de polidispersividade $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ para o poliéster e para o poliuretano

Polímeros	$\overline{Mw}$ g.mol ⁻¹	$\overline{Mn}$ g.mol ⁻¹	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
Poliéster	$2,176 \times 10^3$	$1,606 \times 10^3$	1.35
Poliuretano	$2,334 \times 10^3$	$1,736 \times 10^3$	1.34

Os dados de GPC mostram que a massa molar do poliéster e do poliuretano são similares, ao redor de $1,7 \times 10^3$ g.mol⁻¹. A polidispersão pode ser considerada baixa e se deve provavelmente à extração das frações de menor massa molar durante o processo de purificação por precipitação.

4.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC para o poliéster e para o poliuretano formados com aduto são apresentadas na Figura 55.

Figura 55. Curvas de calorimetria diferencial de varredura do copolímero e do poliuretano com aduto de Diels-Alder.

A temperatura de transição vítrea tomada na metade da transição (inflexão) é de 106 °C e 80 °C para o poliéster e poliuretano, respectivamente.

Ambos os polímeros apresentam trechos flexíveis devido à sequência de quatro e seis carbonos do diácido e do isocianato usados nas sínteses, o que pode explicar a T_g relativamente baixa, mesmo que a rigidez do aduto seja elevada. No caso do poliuretano a cadeia maior faz com que esse polímero tenha T_g menor que o poliéster. De todo modo a T_g observada é próxima a do PET e, portanto parece bastante razoável em vista da estrutura dos materiais preparados. Com relação aos poliésteres, a temperatura de transição vítrea dos polímeros contendo o aduto de

Diels-Alder são baixas, se aproximando do copolímero DFDC/isoidida/BHMF e do DFDC/FDEtOH devido provavelmente a presença da cadeia carbônica relativamente longa que aparentemente tem um efeito de redução da T_g superior ao efeito de elevação que poderia ter o aduto devido à sua rigidez.

Capítulo 5

Termorreversibilidade dos poliésteres e poliuretanos e copolímeros aleatórios éster-uretano termorreversíveis

O objetivo do presente capítulo é demonstrar a termorreversibilidade do aduto de Diels-Alder, que permite despolimerizar os polímeros descritos no capítulo 4, tanto o poliéster como o poliuretano, sem, contudo quebrar as ligações éster ou uretano que permanecem inalteradas. O produto da despolimerização térmica é, portanto, uma mistura de compostos que podem ser considerados monômeros contendo um grupo éster ou uretano em seu “interior” e duas funções ou maleimida ou furânicas, que podem ser polimerizadas via reação de Diels-Alder para restituir o polímero original ou então, como proposto aqui, formar um copolímero aleatório. Portanto o propósito do presente capítulo é apresentar os resultados do processo de despolimerização do poliéster e do poliuretano preparados no capítulo 4 e repolimerizar uma mistura desses materiais para produzir um copolímero éster-uretano aleatório termorreversível.

5.1. Síntese do copolímero via reações rDA e DA

5.1.1. Copolímero poliéster-poliuretano via rDA

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foi adicionado 0,5 g (0,74 mmol) do poliéster do cloreto adipoil e diol da reação de bismaleimida com o álcool furfurílico e 0,5 g (0,67mmol) do poliuretano formado pela reação do hexametileno diisocianato e diol da reação de bismaleimida com o álcool furfurílico. Estes polímeros foram previamente dissolvidos, cada um em 5 mL de N,N – dimetilformamida (seco) e então a mistura foi deixada sob agitação magnética por 2 horas a 120 °C para promover a reação rDA. Após 2 horas a temperatura da solução foi reduzida para 65 °C e mantida por 4 horas para promover a polimerização via reação DA. O material, um pó amarelo, obtido foi precipitado em metanol, filtrado e seco em temperatura ambiente. Na Figura 56 pode ser observado o esquema da reação de rDA do poliéster e do poliuretano em questão e logo após o esquema da reação de DA para a obtenção do copolímero aleatório.

Figura 56. Esquema da reação de rDA dos polímeros seguido do esquema da reação de DA para a formação de um copolímero aleatório.

No caso do copolímero obtido a partir do aduto-poliéster com o aduto-poliuretano, as análises de FTIR e RMN ^1H não foram apresentadas, pois apresentam os picos encontrados nos dois polímeros em questão. Para caracterizar o copolímero então, ensaios de caracterização térmica foram realizados para comparar a diferença entre polímeros e copolímeros. Ensaios de DMTA foram realizados nos três materiais.

5.2. Caracterização do copolímero estatístico obtido por despolimerização do poliéster e do poliuretano via rDA e repolimerização via DA

FTIR, RMN ^1H , DSC, TGA e GPC. As análises de FTIR, RMN ^1H , DSC, TGA e GPC foram realizadas conforme descrito no Capítulo 3.

5.2.1. Análises termo dinâmico-mecânicas (DMTA)

Os ensaios foram realizados em um DMTA Perkin-Elmer 8000 no modo pocket, no intervalo de temperatura de -40 a 200°C. Como a quantidade de amostra que dispomos era muito pequena e insuficiente para a preparação de placas ou filmes, optou-se pelo método “pocket” que é adequado para amostras na forma de pó e em quantidades reduzidas de até 100 mg. A utilização do "pocket" de análise de DMTA foi desenvolvido recentemente (Royal; et al, 2005.) e permite a análise de materiais que não se sustentam, podendo estar na forma de pó, pasta, gel ou mesmo líquido viscoso. Para a realização do ensaio, o material é posicionado sobre uma fina lâmina de aço inoxidável que é dobrada para formar uma estrutura do tipo “sanduíche”. O conjunto é então ensaiado no modo cantilever simples. O aço inoxidável não sofre qualquer transição no intervalo de temperatura do ensaio do polímero de modo que as alterações observadas no módulo de elasticidade se devem unicamente à amostra. Todavia o valor absoluto do módulo não tem significado físico. Portanto, apenas a transição é tomada como característica da amostra (Menard, 2008).

As amostras na forma de pó foram colocadas entre duas chapas metálicas finas e o conjunto formando um sanduíche com o polímero entre as placas. A temperatura

variou de 0 a 200 °C a uma taxa de 3 °C/min e a frequência de oscilação foi de 1 Hz. A Figura 57 mostra a forma de amostragem (a) e a forma de solicitação mecânica aplicada ao sistema (b).

b)

Figura 57. Amostragem (a) e forma de solicitação mecânica (b) aplicada às amostras nas análises de DMTA no modo “pocket”.

5.3. Resultados e Discussão

Caracterização do copolímero estatístico obtido por despolimerização do poliéster e do poliuretano via rDA e repolimerização via DA

5.3.1. Análises termo dinâmico-mecânicas (DMTA)

As curvas de DMTA do módulo de armazenamento (E') e em função da temperatura e de $\tan \delta$ são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 58 e 59.

É possível observar claramente uma queda acentuada do módulo de armazenamento em função da temperatura, representativa da transição vítrea (T_g) a 110 °C para o poliéster, 120 °C correspondente à T_g da poliuretana e 116 °C referente a T_g do copolímero.

Figura 58. Curvas de módulo de armazenamento versus temperatura dos polímeros poliéster-aduto, poliuretano-aduto e do copolímero.

Figura 59. Curvas $\tan \delta$ versus temperatura para as amostras dos polímeros poliéster-aduto, poliuretana-aduto e do copolímero.

Já para as curvas de tangente de perdas ($\tan \delta$) em função da temperatura das amostras, observa-se que o pico ocorre em 117 °C para o poliéster; 123 °C para a poliuretana e em 120 °C para o copolímero.

Tanto como os resultados das curvas de DMTA em forma de armazenamento como nas curvas apresentadas no DMTA de $\tan \delta$ mostram que a T_g do copolímero se encontra em uma temperatura intermediária das T_g 's dos polímeros-aduto, comprovando assim a formação do copolímero.

Esse resultado é coerente uma vez que o copolímero apresenta temperatura intermediária entre a dos homopolímeros correspondentes e em concordância com a equação 1 de Fox (Fox e Bull1956).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g,1}} + \frac{1 - x_1}{T_{g,2}}$$

Equação 1

Onde T_g é a temperatura de transição vítrea do copolímero, x_1 a fração em massa do componente 1 e $T_{g,1}$ e $T_{g,2}$ as temperaturas de transição vítrea correspondentes aos homopolímeros 1 e 2 para um copolímero formado por comonômeros 1 e 2.

5.3.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados das análises de DSC para as amostras de poliéster e poliuretano são apresentados na Figura 60. É possível observar em ambos os casos uma inflexão da linha base indicativa da temperatura de transição vítrea. Para o poliéster a T_g é de 104,5 °C e para a poliuretana é de 80,9 °C, enquanto para o copolímero não foi possível observar inflexão da linha base. Isso se deve provavelmente ao fato de que no caso do copolímero a faixa onde a T_g ocorre é muito mais larga, o que acaba mascarando o seu efeito sobre a linha de base. Nota-se que o valor da T_g para o poliéster é próximo ao valor encontrado por DMTA, mas o valor observado para o poliuretano é significativamente inferior.

Figura 60. Termogramas de DSC para os polímeros – poliéster e poliuretano – e copolímero, na faixa de temperatura de 25 à 150 °C. Inset: Curva de DSC para os polímeros com indicação da T_g: poliéster 104,5 °C e poliuretano 80,9 °C.

A grande discrepância entre as determinações da T_g do poliuretano por DSC e DMTA pode estar relacionada com a presença de solventes residuais nas amostras e com a diferença de metodologia empregada em cada caso.

5.3.3. Cromatografia de permeação em gel

Os resultados de GPC para as amostras durante a copolimerização após a mistura dos homopolímeros e após 4 horas de reação de copolimerização a 110 °C são apresentadas na Figura 61.

Figura 61. Curvas de cromatografia de GPC para a mistura no início e após 4 horas de reação de copolimerização DA.

Observa-se que inicialmente o perfil da curva de GPC exibe dois picos, sendo um relacionado com o poliuretano e o outro ao poliéster. Com 4 h de reação a 65 °C foi observado apenas um pico que corresponde ao copolímero aleatório formado.

Capítulo 6

Conclusão

Os monômeros DFDC, FDEtOH e diol (aduto Diels-Alder) foram obtidos e caracterizados com sucesso e seus respectivos polímeros com ácido 2,5-furanodicarboxílicos foram preparados, a saber: quatro poliésteres provenientes do ácido 2,5-furanodicarboxílico, um poliéster e um poliuretano provenientes da reação entre um dicloreto e o diol (aduto Diels-Alder) e um isocianato e o diol (aduto Diels-Alder) respectivamente. Estes polímeros foram também caracterizados com relação a sua estrutura química por FTIR e RMN ^1H e também caracterizados por suas propriedades térmicas por DSC, DMTA e TGA.

A preparação de um poliéster e de um poliuretano com aduto de Diels-Alder formado pela reação de uma maleimida com um furano foi bem sucedida e permitiu a partir do processo de despolimerização obter um copoliéster-uretano termorreversível demonstrando assim um novo conceito para a preparação de materiais termorreversíveis.

Trabalhos Futuros

O presente trabalho abre uma nova metodologia para a produção de novos polímeros termorreversíveis com estrutura não comumente encontrada, como por exemplo os copolímeros de éster-uretano. Um aspecto muito relevante é o fato de que é possível obter diferentes composições de copolímeros simplesmente variando a proporção entre os homopolímeros inicialmente utilizados no ciclo de despolimerização e repolimerização DA de homopolímeros contendo aduto de Diels-Alder formado pelo acoplamento de uma bismaleimida e de um furano. Esse aspecto deverá com certeza ser explorado no futuro. O resultado da síntese do copolímero entre um poliéster e um poliuretano que utilizaram como material de partida o diol (aduto Diels-Alder) apresentado neste trabalho permitiu o depósito de uma patente (Carvalho; et al, 2013).

Referências

- AJIT, S. M. et al. Furfural: Hemicellulose/xyloseederived biochemical. **Journal Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.
- ALINGER, N. L. et al. Química Orgânica. Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 961, 1978.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Furan Derivatives and Furan Chemistry at the Service of Macromolecular Materials. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Belgacem, M. N.; Gandini, A., Eds. Elsevier: Amesterdam, 2008.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. The State of The Art. Monomers, Polymers and Composites from Renewable. Resources, Belgacem, M. N.; Gandini, A., Eds. Elsevier: Amesterdam, 2008.
- BINDER, J. B.; RAINES, R. T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n 5, p. 1979-1985, 2009.
- BOYD, A. L.; SAMID, D. Molecular biology of transgenic animals. **Journal of Animal Science**. Albany, v. 71, n. 3, p. 1-9, 1993.
- BOZELL, J. J. Feedstocks for the Future – Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon. **Journal Clean-Soil Air Water**, v. 36, n. 8, p. 641-647, 2008.

- CARVALHO, A. J. F., GANDINI, A., LACERDA, T., FERREIRA, A. M., "Método de obtenção de polímeros e copolímeros a partir de adutos dieno-dienófilo bifuncionais, 2013, Brasil – Patente de Invenção BR1020130202118.
- CASANOVA, O.; IBORRA, S.; CORMA, A. Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. **Chemsuschem**, v 2, n. 12, p. 1138–1144, 2009.
- CASANOVA, O.; IBORRA, S.; CORMA, A. Biomass into chemicals: one pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 1, p. 109-116, 2009.
- CHHEDA, J. N.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. **Green Chemistry**, v.9, n.4, p. 342-350, 2007
- CLARK, J. H. et al. Green chemistry and the biorefinery: A partnership for a sustainable future. **Green Chemistry**, v. 8, n. 10, p. 853-860, 2006.
- COELHO D. S. C. Novos materiais poliméricos furânicos baseados na reação reversível de Diels-Alder. Tese de doutorado. Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2011.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, v.107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.

- COWIE, J.M.G.; ARRIGH, V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd Ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- DHEPE, P. L.; FUKUOKA, A. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts. **Catalysis Surveys**, v. 11, n.4, p.186-191, 2007.
- DJIDI, D. ET AL. Thermosensitive polylactic-acid-based networks. **Industrial Crops and Products**, v.72, p.60-68, 2014.
- FENOUILLOT, F. et al. Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review. **Progress in Polymer Science**, v.35, n.5, p.578–622, 2010.
- FERNANDO, S. et al. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. **Energy & Fuels**, v.20, n.4, p.1727-1737, 2006.
- FOX, T.G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. **Bulletin of the American Physical Society**, v.1, p.123-125, 1956.
- FRINGUELLI F., TATICCHI A. *The Diels-Alder Reaction Selected Practical Methods*. Ed. John Wiley & Sons, West Sussex, 2002.
- FUKUOKA, A.; DHEPE, P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, n.31, p. 5161-5163, 2006
- GALBIS, J. A.; GARCÍA-MARTÍN, M. G., Sugars as Monomers. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Belgacem, M. N.; Gandini, A., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008.

GALEZOT, P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. **Catalysis Today**, v.121, n.1-2, p.76-91, 2007.

GALEZOT, P. Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts. **Green Chemistry**, v.9, n.4, p.295-302, 2007.

GANDINI, A. Furan Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed.; Wiley, Ed. New York; v.7, p. 454-473, 1987.

GANDINI, A. Furan Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed.; Wiley, Ed. New York; v.7, p.454-473, 1987

GANDINI, A., Polymers from renewable resources. Comprehensive Polymer Science, Sundar L. Aggarwal, S. R., Ed. Pergamon Press: 1992.

GANDINI, A., Silvestre, A.J.D., Coelho, D. Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. **Polymer Chemistry**, v. 2, p.1713-1719, 2011

GANDINI, A.; BELGACEM, N. M. Furans in polymer chemistry Progress in Polymer Science, v.22, n.6, p. 1203-1379, 1997.

GANDINI, A.; COELHO, D.; SILVESTRE, A. J. D. Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: Kinetics of the Diels–Alder reaction applied to furan–maleimide model compounds and linear polymerizations. **European Polymer Journal**, v. 44, n.12, p. 4029-4036, 2008.

GANDINI, A.; Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. **Macromolecules**, v. 41, p.9491–9504, 2008

GOMES, M. D. Tese de Mestrado, Síntese de poliésteres a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico Universidade de Aveiro, 2009.

GOMES, M., et al., Synthesis and Characterization of Poly(2,5-furan dicarboxylate)s Based on a Variety of Diols. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, p. 3759–3768, 2011.

GORBANEV, Y. Y. et al. A. Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature. **Chemsuschem**, v.2, n.7, p. 672-675, 2009.

JERRY, L. t al. Polyester Polyols Derived From 2,5-Furandicarboxylic Acid, and Method, **United States Patent Application**, US 2008/0081883 A1, 2008.

KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products, **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 1-2, 2006.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applied Microbiological Biotechnology**, v.64, n.2, p.137-145. 2004

KELLY, J. E. Polyesters Based on 2,5-disubstituted Furans in Various States of Reduction. Tese doutorado. N.Y., 1975.

KRICHELDORF, H. R. Sugar diols as building-blocks of polycondensates. **Polymer Reviews**, v.37, n.4, p.599-631, 1997.

KROGER, M.; PRUSSE, U.; VORLOP, K. D. 5th Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Lyon, France, Aug 30-Sep 03, 1999; Baltzer Sci Publ Bv: Lyon, France,,p 237, 1999.

MENARD, H.P. Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, 2nd Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.

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

MITIAKOUDIS, A.; GANDINI, A.; CHERADAME, H. Polyamides incorporating furan moieties 3. Polycondensation of 2-furamide with paraformaldehyde. **Polymer**, v.41, n.10, p.3555-3560, 2000.

MOORE, J. A.; KELLY, J. E. Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei. **Macromolecules**, v.11, n.3, p. 568–573, 1978

MOREAU C., NACEUR M., GANDINI A. 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.

National Renewable Energy Laboratory (NREL) [Disponível online: <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>], Data da pesquisa: 04/2010.

NILCHOLSON, J. W. CAMBRIDGE: Royal Society of Chemistry, 1994. **Polymer**, v.26, n.8, p. 246-249, 1985.

RAGAUSKAS, A. J., et al. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, v.311, n.5760, p. 484-489, 2006.

RINALDI, R.; SCHUTH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. **Energy & Environmental Science**, v.2, n.6, p.610-626, 2009.

ROBYT, J. F. Essentials of Carbohydrate Chemistry by John F. Robyt. **Essentials of carbohydrate chemistry**, v. 3, n.5, p.1-2, 1998.

ROYAL, P.G. et al. The development of DMA for the detection of amorphous content in pharmaceutical powdered materials. **International. Journal of Pharmaceutics**, v.301, n.1-2, p.181-191, 2005.

STORBECK, R.; BALAUFF, M. Synthesis and properties of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and 1,4:3,6-dianhydrohexitols. **Polymer**, v. 34, n.23, p. 5003-5006, 1993.

U.S Department of energy [disponível online: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/>], Data da pesquisa: 04/2010.

VERDEGUER, P.; MERAT, N.; GASET, A. Oxydation catalytique du HMF en acide 2,5-furane dicarboxylique. **Journal of Molecular Catalysis**, v.85, n.3, p.325-344, 1993.

VILELA, C. et al. A Double Click Strategy Applied to the Reversible Polymerization of Furan/Vegetable Oil Monomers. **Macromolecular**, v.32, n.17, p. 1319-1323, 2011.

LESHKOV, Y. R., et al. Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. **Science**. V. 312, n. 5782, p. 1933-1937, 2006.

WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly(lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. **Jornal Polymer Environment**, v.10, n.4, p.133-138, 2002.

WANG, L. F., et al. Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes. **Polymer**, v.41, n. 13, p.5083-5093, 2000.

WERPY, T.; PETERSEN, G. Produced by the Pacific Northwest National Laboratory, by the National Renewable Energy Laboratory for the Office of Biomass Program (US Dept. of Energy): Washington, 2004.