

**ANTÔNIO CARLOS DE SOUZA**

**POLIFERROCENILAMIDAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO  
E PROPRIEDADES TÉRMICAS**

Tese de doutorado, apresentada  
como requisito à obtenção do grau  
de Doutor.

Curso de Pós-Graduação em  
Química do Departamento de  
Química, Universidade Federal de  
Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

**FLORIANÓPOLIS**  
2001

POLIFERROCENILAMIDAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO  
E PROPRIEDADES TÉRMICAS

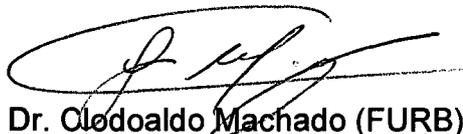
ANTÔNIO CARLOS DE SOUZA

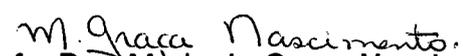
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA  
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR

  
Prof. Dr. Valdir Soldi  
Orientador e Coordenador do Programa de  
Pós-Graduação em Química

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dr. Clovis Peppe (UFSM)

  
Prof. Dr. Clodoaldo Machado (FURB)

  
Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento (UFSC)

  
Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha (UFSC)

  
Profa. Dra. Tereza Cristina R. de Souza (UFSC)

Todo meu empenho, durante o desenvolvimento desta tese, teve como base a tranquilidade de saber que, sempre teria a minha família como principal colaboradora. Por este motivo, dedico este trabalho especialmente à minha esposa Raquel, ao meu filho Caio e aos meus pais, Salvador e Maria.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valdir Soldi, pela valorosa orientação, conscienciosas sugestões e confiança em mim depositada.

Aos amigos do POLIMAT, Ricardo Rodrigues, Ricardo Vinícius, Jerusa, Elcio, Eloise, Ieda, Luiz, Pedro, Stela, Vanderlei e Marcos.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef, pelo espaço no seu laboratório, sugestões e amizade.

Ao Prof. Dr. Miguel Caro, pelos valiosos comentários, no campo da espectroscopia.

Aos professores do POLIMAT, Alfredo, Bertolino e Pinheiro, pela disposição em contribuir e amizade.

A amiga Marly, pela amizade sincera e valiosas orientações em análise térmica.

Aos amigos Clodoaldo, Cátia, Alexandre e Vânia, pelo incentivo.

Aos funcionários da Central de Análises do DQ-UFSC, pelos serviços prestados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
I-1 POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS.....	1
I-1.1 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS.....	3
I-1.2 POLÍMEROS DERIVADOS DE FERROCENO.....	5
I-2 POLIAMIDAS.....	10
I-2.1 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE POLIAMIDAS ALIFÁTICAS.....	16
I-2.2 POLIAMIDAS DERIVADAS DE FERROCENO.....	18
I-2.3 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	19
I-3 OBJETIVOS.....	21
I-3.1 OBJETIVO GERAL.....	21
I-3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
CAPÍTULO II - MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	23
II-1 REAGENTES E SOLVENTES.....	23
II-2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	24
II-2.1 ENSAIO PARA CLORETO.....	24
II-2.2 ENSAIO PARA FERRO.....	24
II-2.3 ANÁLISE DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO-CHN.....	24
II-2.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS.....	25
II-2.5 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E DESIDRATAÇÃO.....	26
II-3 REAÇÕES DESENVOLVIDAS.....	27
II-3.1 ÁCIDO FERROCENILMETANÓICO, $FcCOOH$ .....	27
II-3.2 ÁCIDO 1,1'-FERROCENILMETANOICO, $Fc(COOH)_2$ .....	28
II-3.3 SÍNTESE DO DICLORETO DE FERROCENOÍLA, $Fc(COCl)_2$ .....	29
II-3.4 REAÇÕES DE POLICONDENSAÇÃO.....	29
II-3.4.1 Síntese da poliamida PFDA-2 em 1,4-dioxano.....	32
II-3.4.1.1 Síntese da poliamida PFDA-2 em m-xileno.....	32
II-3.4.1.2 Síntese da poliamida PFDA-2 em benzeno-água.....	33

II-3.4.2 Síntese da poliamida PFDA-6 em 1,4-dioxano.....	33
II-3.4.3 Síntese da poliamida PFDA-12 em 1,4-dioxano .....	34
II-3.4.3 Síntese da poliamida PFTA-4 em 1,4-dioxano .....	35
II-3.4.3.1 Síntese da poliamida PFTA-4 em m-xileno.....	36
II-3.4.3.2 Síntese da poliamida PFTA-4 em benzeno-água.....	36
II-3.4.4 Síntese da poliamida PFTA-6 em 1,4-dioxano .....	37
II-3.4.4.1 Síntese da poliamida PFTA-6 em m-xileno.....	37
<b>II-4 ESTUDOS TERMOANALÍTICOS .....</b>	<b>38</b>
II-4.1 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO.....	38
II-4.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	39
<b>CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>III-1 SÍNTESE DOS ÁCIDOS Fc(COOH), Fc(COOH)<sub>2</sub> e DICLORETO Fc(COCl)<sub>2</sub> 40</b>	
<b>III-2 REAÇÕES DE POLICONDENSAÇÃO.....</b>	<b>46</b>
III-2.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN.....	50
III-2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	51
III-2.3 ESPECTROSCOPIA DE RMN <sup>1</sup> H.....	57
III-2.4 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC).....	62
III-2.5 A ESTRUTURA POLIMÉRICA.....	66
<b>III-3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....</b>	<b>68</b>
III-3.1 TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG).....	68
III-3.1.1 Estudos termogravimétricos do Fc, FcCOOH e Fc(COOH) <sub>2</sub> .....	69
III-3.1.2 Estudos termogravimétricos para PFDA-2, PFDA-6, PFTA-4 e PFTA-6.....	75
<b>III-4 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ACOMPANHADA POR FTIR .....</b>	<b>86</b>
III-4.1 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO Fc, FcCOOH E Fc(COOH) <sub>2</sub> .....	86
III-4.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS POLIAMIDAS SINTETIZADAS.....	90
<b>CAPITULO IV – CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO V – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do policarbonato, poli(óxido de metileno) e poliamida .....	2
Figura 2. Fosfinatos metálicos poliméricos .....	4
Figura 3. Exemplos de metalocenos (Compostos tipo sanduíche).....	4
Figura 4. Exemplos de derivados de ferroceno: ferrocenopolisulfetos (A), [1]ferrocenofano (B), vinilferrocenos (C), [2]ferrocenofano(D).....	9
Figura 5. Preparação do náilon-6,6.....	12
Figura 6. Métodos mais comuns para a síntese de poliamidas. <sup>35</sup> .....	12
Figura 7. Mecanismo de decomposição térmica para o náilon-6.....	17
Figura 8. Fluxograma da reações de policondensação para a obtenção das poliferrocenilamidas.....	31
Figura 9. Esquema para a policondensação em 1,4-dioxano.....	31
Figura 10. Espectros de FTIR (KBr) para: (A) Fc(COOH) <sub>2</sub> e (B) FcCOOH .....	41
Figura 11. Espectros de RMN <sup>1</sup> H para (A) Fc(COOH) <sub>2</sub> e (B) FcCOOH (DMSO, d <sub>6</sub> , 200 MHz).....	43
Figura 12. Espectro de FTIR (KBr) para o Fc(COCl) <sub>2</sub> .....	44
Figura 13. Curva DSC para o Fc(COCl) <sub>2</sub> obtida na temperatura de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	45
Figura 14. Espectros de FTIR para a PFTA-6: (A) Sem tratamento térmico.(B) Após aquecimento a 140 °C por 1 h em tubo selado.....	52
Figura 15. Formação de ligações de hidrogênio intramoleculares de um derivado de ferroceno da bis(valina). .....	53
Figura 16. Espectros de FTIR da poliamida: PFDA-2 (KBr).....	55
Figura 17. Espectro de FTIR da PFDA-6 (KBr).....	56
Figura 18. Espectro de FTIR da PFTA-4 (KBr).....	56
Figura 19. Espectro de FTIR da PFTA-6 (KBr).....	57
Figura 20. Espectro de RMN <sup>1</sup> H para a PFDA-2 (CF <sub>3</sub> COOD), 200 MHz.....	59
Figura 21. Espectro de RMN <sup>1</sup> H para a PFTA-4 (CF <sub>3</sub> COOD), 200 MHz.....	60
Figura 22. Espectro de RMN <sup>1</sup> H para a PFTA-6 (CF <sub>3</sub> COOD), 200 MHz.....	61
Figura 23. Curvas de DSC da PFTA-6 obtidas sob fluxo de N <sub>2</sub> (10 °C min <sup>-1</sup> ): (A) uma única corrida de 25-600 °C; (B) curva correspondente a segunda corrida após desidratação.....	63
Figura 24. Curvas DSC obtidas sob fluxo de N <sub>2</sub> (10 °C min <sup>-1</sup> ): (A) PFDA-6, (B) PFDA-2.....	65
Figura 25. Curvas DSC obtidas sob fluxo de N <sub>2</sub> (10 °C min <sup>-1</sup> ): (A) PFTA-4, (B) PFTA-6.....	65
Figura 26. Curvas de TGA (A) e respectivas derivadas, DTGA (B): Fc (I); FcCOOH (II) e Fc(COOH) <sub>2</sub> (III). Razão de aquecimento: 10°C min <sup>-1</sup> .....	71
Figura 27. Energia de ativação (E) versus fração de perda de massa (α) para a decomposição térmica de: (ν) Fc; (λ) FcCOOH e (σ) Fc(COOH) <sub>2</sub> .....	72
Figura 28 - Curva TG da PFDA-2 até 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> e fluxo de N <sub>2</sub> .....	76
Figura 29. Curvas de TGA/DTGA para a poliamida PFDA-2, na razão de aquecimento de 10°C min <sup>-1</sup> : (A) em atmosfera de N <sub>2</sub> e (B) em ar sintético.....	78
Figura 30. Curvas de TGA/DTGA para a poliamida PFDA-6, na razão de aquecimento de 10°C min <sup>-1</sup> : (A) em atmosfera de N <sub>2</sub> e (B) em ar sintético.....	79
Figura 31. Curvas de TG/DTG para a poliamida PFTA-4, na razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> : (A) em atmosfera de N <sub>2</sub> e (B) em ar sintético.....	80
Figura 32. Curvas de TGA/DTGA para a poliamida PFTA-6, na razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> : (A) em atmosfera de N <sub>2</sub> e (B) em ar sintético.....	81
Figura 33. Espectros de FTIR para a degradação térmica do Ferroceno : (A) 25 °C, (B) 150 °C, (C) 220 °C e (D) 350 °C.....	87
Figura 34. Espectros de FTIR para a degradação térmica do FcCOOH : (A) 25 °C, (B) 150 °C, (C) 220 °C e (D) 350 °C.....	88
Figura 35. Espectros de FTIR para a degradação térmica do Fc(COOH) <sub>2</sub> : (A) 25 °C, (B) 150 °C, (C) 220 °C e	

(D) 350 °C.....	89
Figura 36. Espectros de FTIR da PFDA-2: (A) 150 °C em ar, (B) 150 °C em N <sub>2</sub> , (C) 220 °C em N <sub>2</sub> .....	91
Figura 37. Espectros de FTIR da PFDA-2 em ar: (A) 25 °C, (B) 150 °C, (C) 220 °C e (D) 350 °C.....	92
Figura 38 – Espectros de FTIR das amostras aquecidas a 350 °C: (A) PFDA-2, (B) PFDA-6, (C) PFTA-4 e (D) PFTA-6.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das poliamidas -6, -6,6 e PPTA.....	15
Tabela 2 - Decomposição térmica do ferroceno e seus derivados.....	39
Tabela 3 - Resultados de FTIR, RMN <sup>1</sup> H, T <sub>m</sub> e REND. %, para FcCOOH e Fc(COOH) <sub>2</sub> .....	40
Tabela 4 - Influência do tempo e temperatura no rendimento das poliferrocenilamidas obtidas a partir do Fc(COOH) <sub>2</sub> e Fc(COCl) <sub>2</sub> .....	49
Tabela 5 - Análises de CHN para as poliamidas: PFDA-2, PFDA-6, PFTA-4 e PFTA-6.....	51
Tabela 6 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho: PFDA-2, PFDA-6, PFTA-4 e PFTA-6.....	54
Tabela 7 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H das poliamidas: PFDA-2, PFTA-4 e PFTA-6.....	58
Tabela 8 - Temperaturas de fusão (T <sub>m</sub> ) das poliferrocenilamidas e de algumas poliamidas comerciais.....	64
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para a decomposição de Fc, FcCOOH e Fc(COOH) <sub>2</sub> .....	74
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFDA-2 calculados pelo método de Freeman-Carroll. <sup>62</sup> .....	82
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFDA-6 calculados pelo método de Freeman-Carroll. <sup>62</sup> .....	82
Tabela 12. Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFTA-4 calculados pelo método de Freeman-Carroll. <sup>62</sup> .....	83
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFTA-6, calculados pelo método de Freeman-Carroll. <sup>62</sup> .....	83
Tabela 14 - Cálculo do percentual de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em relação as massas residuais na curvas TG.....	93

**LISTA DE ABREVIATURAS**

BuLi – Butil-lítio.

CF<sub>3</sub>COOD – Ácido trifluoroacético-d

Cp – Radical ciclopentadienil.

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

DDA – 1,12-dodecanodiamina.

DETA – Dietilenotriamina.

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura.

EAA – Espectrometria de Absorção Atômica.

EDA – Etilenodiamina.

Fc – Ferroceno.

Fc(COCl)<sub>2</sub> – Dicloreto de ferrocenoíla.

FcCOOH –Ácido 1,1'-ferrocenilmetanóico.

FcCOOH –Ácido ferrocenilmetanóico.

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho  
(Transformada de Furrie).

h – Hora.

HMDA – 1,6-hexametilenodiamina.

min – Minutos.

PA- Poliamida.

PFDA-2 – Poliferrocenilamida obtida da etilenodiamina.

PFDA-6 – Poliferrecenilamida obtida da 1,6-hexametilenodiamina.

PFTA-4 – Poliferrocenilamida obtida da dietilenotriamina.

PTTA-6 – Poliferrocenilamida obtida da trietilenotetramina.

POLIMAT – Laboratório de Polímeros (DQ-UFSC).

Rend. % – Rendimento percentual.

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear protônica.

T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização.

TETA – Trietilenotetramina.

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea determinada por DSC.

TG/DTG – Termogravimetria/Termogravimetria derivada.

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão determinada por DSC.

TMEDA – Tetrametiletilenodiamina.

## RESUMO

Quatro poliamidas foram sintetizadas por policondensação homogênea em 1,4-dioxano a partir do ácido 1,1'-ferrocenilmetanoico e etilenodiamina, 1,6-hexanodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina. O tempo e temperatura de reação foram diferentes e específicos. Os resultados obtidos por este método, foram comparados com os das policondensações em m-xileno a partir do dicloreto de ferrocenoíla nas mesmas condições reacionais, e com policondensação heterogênea em benzeno-água a 25°C. Os produtos isolados foram caracterizados por FTIR, RMN  $^1\text{H}$  e análise elementar de CHN. As policondensações homogêneas apresentaram melhores rendimentos de reação, particularmente para as reações com  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  em 1,4-dioxano.

As propriedades térmicas e mecanismo de decomposição dos derivados de ferroceno e poliamidas foram investigados através de técnicas termoanalíticas (DSC e TG/DTG) e FTIR. Os resultados mostraram temperaturas de fusão das poliamidas próximas a 200 °C. Para os precursores de reação, as curvas TG/DTG e os valores de  $E_a$  (faixa de 50-215  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) mostraram claramente que a estabilidade térmica obedece a ordem:  $\text{Fc} < \text{FcCOOH} < \text{Fc}(\text{COOH})_2$ . Para as poliamidas estudadas os valores de  $E_a$  na faixa de 30-280  $\text{kJ mol}^{-1}$  sugerem mecanismos de decomposição do tipo randômico. O aquecimento das poliamidas a 350 °C por 1 hora, levou a uma completa decomposição das amostras com a formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , independente da atmosfera utilizada.

## ABSTRACT

Four polyamides were prepared by homogeneous polycondensation in 1,4-dioxane from the 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid and ethylenediamine, 1,6-hexanediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine. Time and reaction temperature were different and specific. The results obtained by the above method were compared with those by polycondensation in m-xylene from the 1,1'-dichlorocarbonylferrocene at the same reaction conditions, and with heterogeneous polycondensation in benzene-water at 25°C. The isolated products were characterized by FTIR, <sup>1</sup>H NMR and elemental analysis of CHN. The homogeneous polycondensation showed the best yields, particularly for the reaction of Fc(COOH)<sub>2</sub> in 1,4-dioxane.

The thermal properties and decomposition mechanism of the ferrocene derivatives and polyamides were investigated by thermoanalytical techniques (DSC and TG/DTG) and FTIR. The results showed that the melting temperatures for the polyamides were all close 200°C. For the ferrocene precursors, the TG/DTG curves and the activation energy values- $E_a$  (at the range of 50-215 kJ mol<sup>-1</sup>) clearly showed the following order of thermal stability : Fc<FcCOOH<Fc(COOH)<sub>2</sub>. For the polyamides the  $E_a$  values were in the range of 30-280 kJ mol<sup>-1</sup> suggesting a mechanism decomposition of random type. Heating the polyamides up to 350 °C for one hour, a complete samples decomposition with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation was observed, regardless of the used atmosphere.

## **CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

### **I-1 POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS**

Polímeros são moléculas que contém múltiplas repetições de uma ou mais espécies de átomos ligados entre si, numa quantidade suficiente para gerar um grupo de propriedades que independam da adição ou remoção de uma ou poucas unidades constituintes.<sup>1</sup>

Estruturas poliméricas têm sido utilizadas pelo homem para atender as mais variadas necessidades, devido principalmente as suas marcantes propriedades físicas e químicas específicas. A partir das primeiras tentativas de se produzir polímeros sintéticos, com características similares as dos polímeros naturais, surgiram numerosos materiais alternativos, como por exemplo, a borracha sintética e o náilon. Na década de cinqüenta, os químicos Karl Ziegler, Giulio Natta e Paul Flory contribuíram significativamente para o desenvolvimento da ciência de polímeros, com a publicação de estudos sobre estereoquímica e reações de polimerização.<sup>2</sup>

A partir de 1960, materiais como os plásticos surgiram e foram imediatamente reconhecidos como agentes modificadores dos costumes do homem moderno, uma vez que o uso do papel, vidro e metal foram gradativamente substituídos. Entre os polímeros mais aplicados nos dias de hoje, destacam-se os policarbonatos, poli(óxido de metileno) e as poliamidas ou náilons (Figura 1).<sup>3</sup>

Com o avanço tecnológico, a demanda por novos materiais com propriedades específicas e alta performance aumentou significativamente. Esta demanda impulsionou a ciência dos polímeros no sentido da modificação estrutural de polímeros orgânicos convencionais. Foram desenvolvidos materiais poliméricos com unidades metálicas ou inorgânicas, conhecidos como polímeros organometálicos e inorgânicos.

De uma maneira mais geral, polímeros organometálicos e inorgânicos podem ser definidos como macromoléculas contendo elementos inorgânicos na cadeia principal ou lateralmente, excetuando-se, macromoléculas que contém elementos como oxigênio (poliésters, poliéteres), nitrogênio (poliamidas, poliaminas), fósforo (polifosfinas) e enxofre (polisulfitos e polisulfonas), que são considerados polímeros orgânicos.<sup>4</sup>

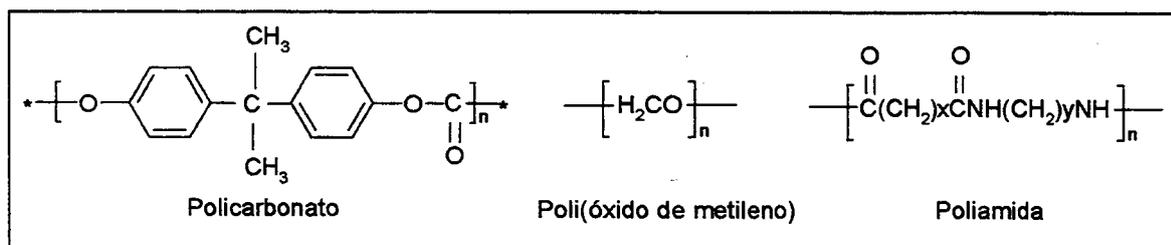


Figura 1. Estrutura do polycarbonato, poli(óxido de metileno) e poliamida.

Polímeros orgânicos podem ser classificados de acordo com o método de preparação como: polímeros de adição, de condensação ou de coordenação.<sup>5</sup>

Por outro lado, polímeros híbridos ou inorgânicos<sup>6</sup> podem ser classificados como:

I) polímeros orgânicos-inorgânicos – que se caracterizam pela inserção de substituintes orgânicos na cadeia inorgânica, como por exemplo nos silicones.

II) polímero linear inorgânico – que apresentam cadeia essencialmente inorgânica, como nos silicone-nitrogênio, fósforo-nitrogênio ou bromo-nitrogênio.

### I-1.1 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS

Com a rápida evolução dos polímeros sintéticos, um grande número de novos materiais foram desenvolvidos. Simultaneamente, novas aplicações para polímeros convencionais foram sendo introduzidas, a partir de pequenas alterações estruturais ou de processamento.

A presença de metais em polímeros organometálicos infere propriedades não encontradas em polímeros orgânicos. Como exemplos citam-se: os polímeros eletrocromicos aplicados em painéis multicoloridos de displays eletrônicos, pigmentos de alta performance, filmes termoestáveis derivados de fosfinatos contendo cromo, cobalto, níquel, titânio e estanho (Figura 2).<sup>5</sup>

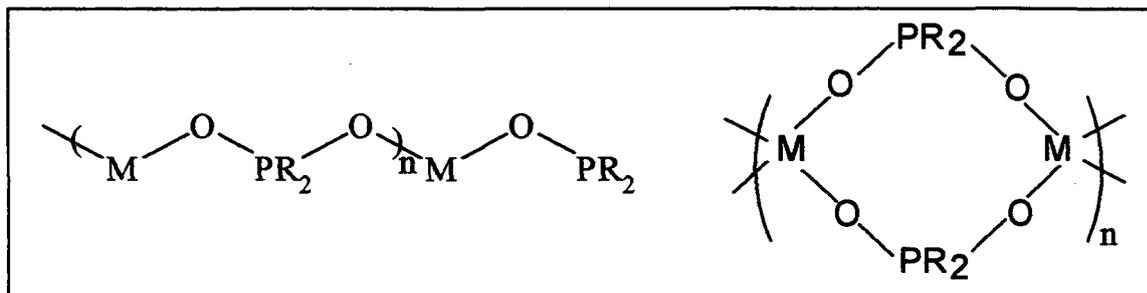


Figura 2. Fosfinatos metálicos poliméricos

Estudos recentes na área de catálise mostraram a possibilidade do uso de metallocenos em processos catalíticos. A polimerização de propeno e etileno, que classicamente são iniciadas por catalisadores de Ziegler-Natta, são substituídos por complexos clorados de zircônio ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ),<sup>7</sup> ou por metallocenos suportados em sílica.<sup>8</sup>

Uma classe especial de polímeros organometálicos são os derivados de metallocenos ou compostos sanduíche, que são compostos de coordenação organometálicos, que contém um metal de transição entre dois anéis planares (Figura 3).

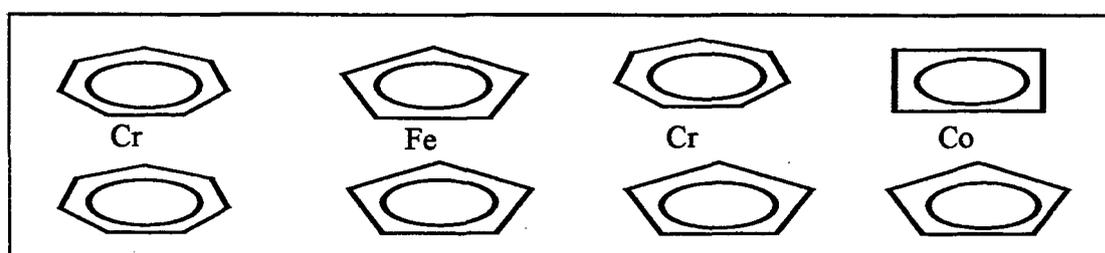


Figura 3. Exemplos de metallocenos (Compostos tipo sanduíche).

A coordenação dos anéis ao metal é através da nuvem de elétrons  $\pi$ . Os metallocenos, geralmente, são sólidos cristalinos e solúveis na maioria dos solventes orgânicos. Quando o átomo central está no estado de oxidação mais estável, o metalloceno apresenta alta estabilidade térmica e química. Estes compostos participam de reações por transferência de elétrons. Metallocenos são usados como catalisadores, agentes redutores e absorventes de radiação ultravioleta.<sup>9</sup>

## I-1.2 POLÍMEROS DERIVADOS DE FERROCENO

O interesse por materiais que atendam critérios cada vez mais rigorosos de desempenho tem direcionado estudos no sentido da modificação estrutural de polímeros orgânicos. A condutividade elétrica, a estabilidade térmica e a alta performance mecânica são propriedades, geralmente, associadas à estes novos materiais. Neste sentido, um grande número de estudos envolvendo polímeros organometálicos estão sendo desenvolvidos. Um exemplo é a polimerização térmica de organosiloxanos, produzindo polímeros com unidades ferroceno, que podem formar filmes ou fibras mediante aquecimento. Estudos de TG e DSC demonstram que estes materiais são estáveis a temperaturas de até 350 °C, em atmosfera de N<sub>2</sub> ou ar.<sup>10</sup> Redes poliméricas derivadas de ferrocenopolisulfetos  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_3)_x]_n$ , podem ser obtidas por polimerização em THF sob condições brandas. A estrutura da rede, formada por pontes S-S ligando dois Fc ( $\sim\text{Fc-S-S-Fc}\sim$ ), assemelha-se com pontes dissulfeto em proteínas.<sup>11</sup>

Resultados de pesquisas sobre os efeitos de metais de transição em cadeias poliméricas revelam que estes elementos são responsáveis por importantes alterações estruturais, promovendo o aparecimento ou melhorando propriedades mecânicas e físico-químicas. Estudos termoanalíticos em poliaminas, obtidas a partir de 1,1'-diacetilferroceno e aminas, demonstram que estes polímeros são termicamente estáveis em atmosfera oxidante.<sup>12</sup> A síntese de polímeros contendo um centro ativo redox é matéria de grande interesse e neste sentido, estão sendo estudadas novas estruturas poliméricas contendo unidades Fc. Por exemplo a reação entre 1,1'-divinil ferroceno  $[\text{Fe}(\text{Cp}-\text{C}=\text{C})_2]$  e dihaloarenos (X-R-X), que na presença de catalisadores de paládio produzem oligômeros do tipo  $[\sim\text{C}=\text{CCpFeCpC}=\text{C}-\text{R}\sim]_n$ .<sup>13</sup>

Ferroceno (Fc) é um metalloceno de grande aplicação, devido principalmente as suas propriedades químicas tipicamente aromáticas que permitem a metalação dos anéis e conseqüentemente substituições. Isto leva a formação de numerosos derivados.<sup>14,15</sup>

Entre todas as propriedades do ferroceno, destaca-se a estabilidade térmica, justificando o seu emprego como aditivo para melhorar a combustão, como anti-detonante, no revestimento de foguetes e satélites e em lubrificantes para altas temperaturas.<sup>9</sup>

Embora a utilização de ferroceno e seus derivados não seja matéria recente, um grande número de trabalhos vem sendo desenvolvidos.

Como exemplos podem ser citados:

- a) receptores neutros seletivos para ânions e cátions – amidas derivadas de ferroceno ( $\text{Fc}(\text{CO})\text{NHRNH}_2$ ) podem funcionar como receptores aniônicos seletivos, pela interação do ânion com os hidrogênios dos grupos  $\text{C}(\text{O})\text{NH}$  e  $-\text{NH}_2$ . A seletividade eletroquímica dos receptores é atribuída a presença do centro redox (Fc). Unidades de Fc podem ser incorporadas na estrutura de ésteres coroa, através de reação com o cloreto de ferrocenoíla. O produto isolado atua como um receptor para cátions. O centro redox influencia a conformação do éster quando ocorre a aproximação de um cátion e, o rearranjo da estrutura permite que o íon ocupe uma posição fixa junto ao éster. Resultados de voltametria cíclica indicam que estas espécies podem ser usadas como detetores para certos tipos de cátions.<sup>16</sup>
- b) complexação de sais de alquildimetil(ferrocenilmetil)amônio em ciclodextrinas – Ciclodextrinas são macrocíclicos formados por unidades de glicose que possuem cavidades capazes de hospedar moléculas menores. Um considerável número de publicações relatam a complexação de derivados de ferroceno em ciclodextrinas.<sup>17</sup> A inclusão (complexação) de derivados de ferroceno, em ciclodextrinas pode ser monitorada através de técnicas como RMN  $^1\text{H}$  e voltametria cíclica.<sup>18</sup>
- c) eletrodo enzimático amperiométrico – A imobilização de agentes eletromediadores sobre matrizes sólidas em eletrodos, é extremamente importante para melhorar a eficiência de sistemas eletroanalíticos. O Fc

pode se usado como mediador de elétrons em eletrodos seletivos para glucose.<sup>19,20</sup>

Recentemente foi relatada a utilização de Fc como estabilizante térmico de DNA. A introdução de unidades de Fc na cadeia do DNA confere a estrutura Fc-DNA importantes propriedades térmicas e eletroquímicas.<sup>21</sup>

Na ciência de polímeros, o ferroceno é visto como um excelente precursor para novos materiais. São exemplos os polímeros derivados de ferroceno/silício, que em geral são obtidos por polimerização térmica de anéis metallocenofanos. Estas espécies são estruturas cíclicas formadas por metallocenos dissubstituídos, com um ou mais átomos ligados aos anéis. Os ligantes podem ser metais ou cadeias de hidrocarbonetos (Figura 4 – (B), (D)).<sup>22,23</sup>

Ferrocenopolisulfetos<sup>24</sup> e vinilferrocenos<sup>25</sup> (Figura 4 – (A) e (C) respectivamente) também são precursores em reações de polimerização térmica. De modo geral, estes estudos envolvem a obtenção de polímeros contendo unidades de siloxanos (RR'Si-O-SiRR') ou de silanos (R-Si).

Por outro lado, estudos envolvendo policarbonatos, poli(óxido de metileno) e poliamidas derivados de metallocenos são menos abundantes, apesar das aplicações importantes destes polímeros.

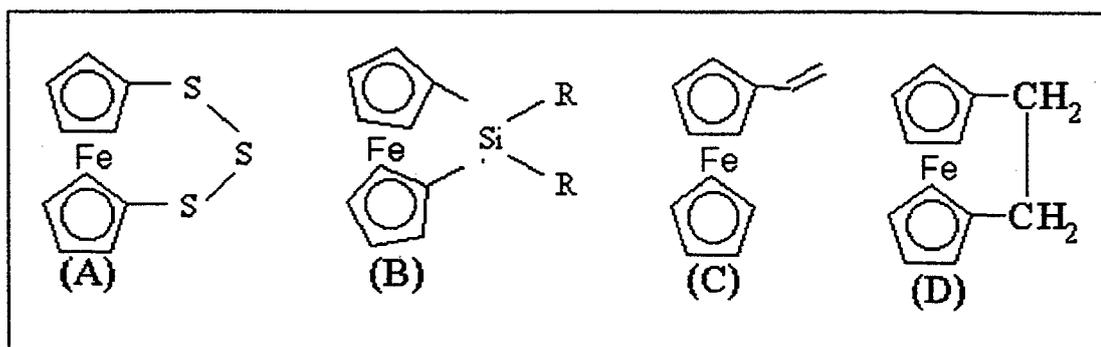


Figura 4. Exemplos de derivados de ferroceno: ferrocenopolisulfetos (A), [1]ferrocenofano (B), vinilferrocenos (C), [2]ferrocenofano(D).

Polímeros de ferroceno são, geralmente, sintetizados a partir de seus derivados clorados e reagentes polifuncionalizados. Suas propriedades estão quase sempre relacionadas à efeitos eletroquímicos e termoquímicos. São exemplos; a degradação térmica de poliazinas e Bases de Schiff acompanhada por termogravimetria,<sup>26</sup> a síntese e caracterização de ésteres polifosfatos retardadores de chama e supressores de fumaça,<sup>28</sup> os estudos sobre coeficiente de difusão de polieletrólitos, aplicando um polímero eletroativo ( $[\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_y\sim]$ ) obtido por reação do ferroceniletanol ( $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), com o ácido poliacrílico, em dimetilformamida a 80 °C.<sup>29</sup>

Aspectos menos comuns, porém não menos importantes, envolvendo polímeros de ferroceno foram estudados em diferentes áreas: polímeros que sofrem transição de fase reversível com a variação de temperatura<sup>30</sup> e poli(ferrocenilsilanos) que podem ser isolados como filmes ou como materiais viscosos, dependendo dos grupos laterais inseridos.<sup>31</sup>

A corrida mundial por novos materiais direciona uma grande parte das pesquisas na busca por polímeros modificados de alta estabilidade química e térmica. Portanto, polímeros contendo ferroceno em suas estruturas são particularmente promissores.

## I-2 POLIAMIDAS

Desde o isolamento dos primeiros polímeros, as poliamidas (PA) destacam-se em função da sua ampla aplicação. Poliamidas são polímeros caracterizados pela múltipla repetição de grupos amida (-CO-NH-).

Amidas poliméricas são os principais constituintes de quase todos os organismos vivos. Estas espécies, na forma de proteínas, são constituintes de todas as células vivas, tecidos animais e vegetais, sangue e enzimas.<sup>6,32</sup> Poliamidas naturais como a seda e a lã foram largamente utilizadas como excelentes fontes de fibras. Porém, com o aumento do consumo e algumas desvantagens associadas ao cultivo e processamento industrial,<sup>6</sup> surgiu a necessidade de ser substituída por um material similar e mais barato. Como resultado de um grande número de pesquisas chegou-se, por exemplo, aos conhecidos náilons (nylons), que tem como principal característica a formação de fibras. Os náilons fazem parte da mais importante classe de polímeros comerciais, as chamadas poliamidas sintéticas alifáticas lineares. O desenvolvimento comercial dos náilons iniciou-se a partir das pesquisas sobre policondensação por Carothers em 1929.<sup>33</sup>

Em 1935, foi sintetizado pela primeira vez o náilon-6,6 (PA-6,6) e em 1938 já se iniciava a produção industrial desta poliamida na forma de fibras.<sup>34</sup> A partir da PA-66, foram desenvolvidas novas fibras como a PA-6 e atualmente as duas somam quase 100% do total da produção mundial de fibras.<sup>32</sup> Além destas, as comercialmente mais utilizados são as PA-6,9; -6,10; -6,12; -11 e -12.

As poliamidas são sintetizadas através de três métodos mais comuns: policondensação de diaminas e diácidos, condensação de  $\omega$ -aminoácidos e por abertura de anéis de lactamas (Figura 5) e amidação de aminoácidos que é menos empregada, pois quase sempre, favorece a ciclização.<sup>35</sup>

A policondensação de diácidos e diaminas ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, o sal é convenientemente preparado e isolado. Na segunda, o sal é aquecido em solvente de alto ponto de ebulição ou em ampola sob vácuo, para promover a polimerização.

Lactamas formam poliamidas por condensação em meio ácido ou básico. A polimerização em meio ácido depende da basicidade dos anéis das lactamas.

A nomenclatura dos náilons têm como base o número de átomos de carbono das diaminas e diácidos precursores. O náilon-6,6, por exemplo, é sintetizado pela reação da 1,6-hexametilenodiamina com o ácido adípico (Figura 6).

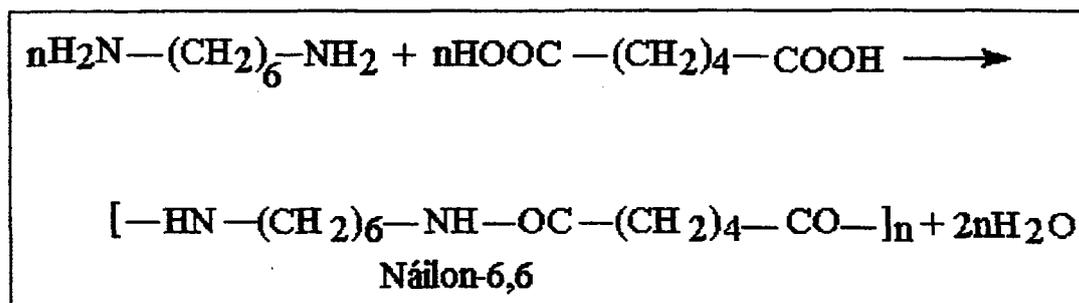


Figura 5. Preparação do náilon-6,6.

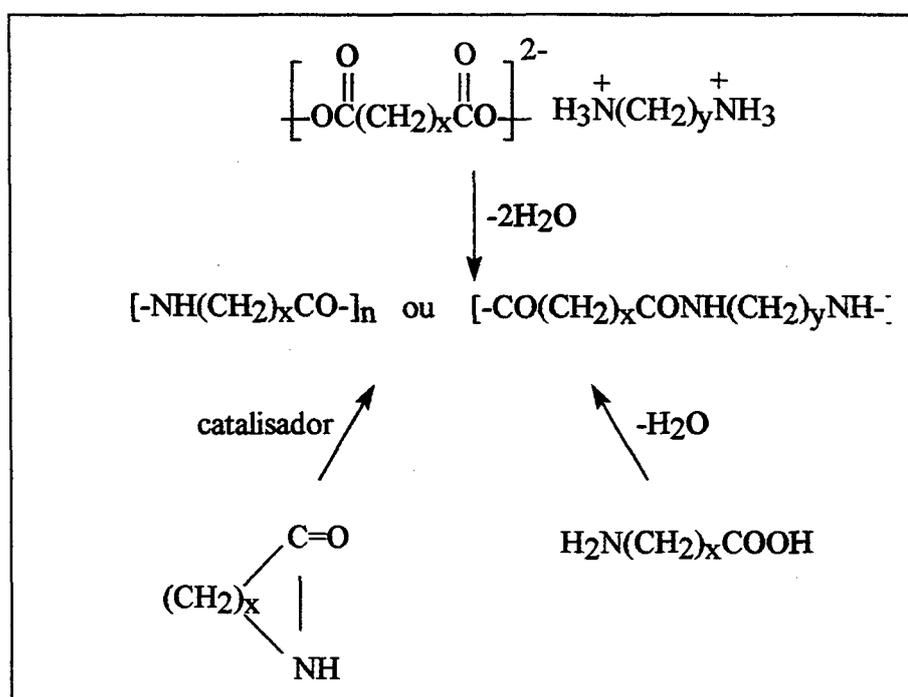


Figura 6. Métodos mais comuns para a síntese de poliamidas.<sup>35</sup>

O aquecimento em tubo selado e sob vácuo também leva a polimerização de lactamas. O tempo reacional pode ser reduzido pelo uso de metais alcalinos ou

alcali. No entanto, o aquecimento prolongado impede o crescimento do polímero.

Alternativamente, cloretos de diácidos e diaminas reagem para formar poliamidas tanto por policondensação homogênea (em solução) como heterogênea (interfacial). Em solução, a reação ocorre em solvente inerte e na presença de um aceptor ácido. Na policondensação heterogênea, o polímero é produzido na interface de um sistema de solventes imiscíveis. O solvente é a variável mais importante na polimerização heterogênea, devido ao controle de partição e difusão dos reagentes, solubilidade do polímero e taxa de crescimento. Este processo exige alguns cuidados adicionais: o polímero não deve ser solúvel, a precipitação não deve ocorrer antes do crescimento máximo, a concentração de polímero não deve ser superior a 5% sobre o sistema de solventes. A baixa concentração provoca hidrólise e altas concentrações leva ao intumescimento excessivo do polímero. Em alguns casos, é necessária a adição de uma quantidade catalítica de detergente.<sup>36</sup>

As poliamidas alifáticas têm como principais propriedades a alta resistência ao impacto, resistência à abrasão, tenacidade e flexibilidade. Estas propriedades são, geralmente, afetadas pela cristalinidade, temperatura e umidade.

Poliamicidas aromáticas, também chamadas de aramidas, podem ser produzidas a partir de cloretos de ácidos aminobenzóicos. Estas espécies são caracterizadas pela presença de um anel aromático ligado diretamente ao grupo amida. O ponto de fusão das aramidas, normalmente, é muito próximo da temperatura de decomposição, dificultando a determinação exata. A alta estabilidade térmica, baixa flamabilidade são características térmicas marcantes

deste tipo de PA. Formam fibras com alta resistência a tração, e tem maior resistência a oxidação do que as poliamidas alifáticas.

Uma característica comum nas PA é a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, promovidas pelos grupos —NHCO—. Estas interações facilitam a cristalização levando à formação de materiais de alto ponto de fusão e extremamente duros. O aumento da cadeia alifática diminui o ponto de fusão e a absorção de água. Porém, aumenta a mobilidade na cadeia e a resistência ao impacto.

A absorção de água e a baixa solubilidade são características comuns para quase todos os tipos de PA. Em solventes orgânicos e óleos, os náilons apresentam extraordinária resistência. Em ácidos e bases concentradas são rapidamente atacadas mesmo a temperatura ambiente. Oxidam-se na presença de ar, e quando expostos a radiação ultravioleta, ocorre descoloramento e redução das propriedades mecânicas.<sup>5</sup>

A copolimerização resulta em cadeias poliméricas irregulares, com redução da cristalinidade e, conseqüentemente, abaixamento do ponto de fusão em relação ao homopolímero correspondente. Outro resultado, é a redução da solubilidade.

As propriedades físico-químicas de uma poliamida são função, principalmente, de sua massa molar. Para a produção de fibras é essencial que o polímero tenha massa molar mínima de 10.000. Esta condição exige o controle rígido de variáveis como; temperatura, pressão e tempo reacional.

Algumas características das poliamidas –6, -6,6 e PPTA (poli(fenileno-tereftalamida)) estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características das poliamidas –6, -6,6 e PPTA.

PA	Massa molar	Densidade g cm <sup>-3</sup>	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>m</sub> , °C	Cristalinidade
PA-6	10.000-30.000	1,12-1,14	50	215-220	até 60 %
PA-66	10.000-30.000	1,13-1,15	50	250-260	até 60%
PPTA	70.000	1,35-1,45	250-400	400-550	Alta

Náilons e aramidas podem ser classificados de acordo com a aplicação como plásticos de engenharia.

Poliamidas alifáticas apresentam resistência mecânica, à fadiga e ao impacto repetido. Estas características são responsáveis por seu uso na indústria de engrenagens, reservatório para fluidos, fios, material esportivo, processadores de alimentos e tecidos.

As aramidas ou poliamidas aromáticas são caracterizadas pela alta estabilidade térmica, sensibilidade a radiação ultravioleta e boas propriedades dielétricas. São aplicadas como fibras de reforço em compósitos, em material esportivo, retardante de chama, manta à prova de bala e isolamento elétrico de motores.<sup>5</sup>

## I-2.1 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE POLIAMIDAS ALIFÁTICAS

Devido a ampla aplicabilidade e as excelentes propriedades físico-químicas de poliamidas alifáticas, um grande número de estudos relacionados ao comportamento mecânico e térmico desses polímeros têm sido desenvolvidos.

Consideráveis mudança nas propriedades físico-químicas de poliamidas ocorrem em temperaturas próximas à 200 °C. Em alguns casos, foi identificada a formação de produtos cíclicos e oligômeros a 170 °C.<sup>37</sup> Esta característica tem direcionado pesquisas no campo da termoanálise, objetivando identificar os mecanismos de degradação térmica de poliamidas de interesse comercial como as alifáticas -6,6; -6; -11; -12 e várias aramidas.<sup>38</sup>

Geralmente, no processo de aquecimento de poliamidas alifáticas, formam-se produtos de baixa massa molecular como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, oligômeros e hidrocarbonetos.<sup>39</sup> Estes compostos são produzidos pela cisão das ligações peptídicas. O mecanismo de decomposição é complexo e ocorre em múltiplas etapas. Em alguns casos o processo é reversível, e na maioria dos casos é função direta das condições experimentais.<sup>40</sup> Por exemplo, na presença de água a hidrólise da ligação peptídica é favorecida. Elevando-se a temperatura ocorrem cisões de ligações do tipo alquil-amida.

A Figura 7 mostra alguns mecanismos de decomposição térmica propostos para a poliamida-6. Por espectrometria de massa comprovou a formação de produtos voláteis tais como aminas, amidas e nitrilas.<sup>38</sup>

Atualmente, estes estudos são realizados com base em técnicas avançadas que incluem o acoplamento de dois ou mais equipamentos. Isto facilita a identificação dos produtos da degradação. Um exemplo, é a utilização de espectroscopia na região do infravermelho acoplada a termogravimetria. Produtos voláteis como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e hidrocarbonetos de cadeia curta são facilmente detectados.<sup>41</sup>

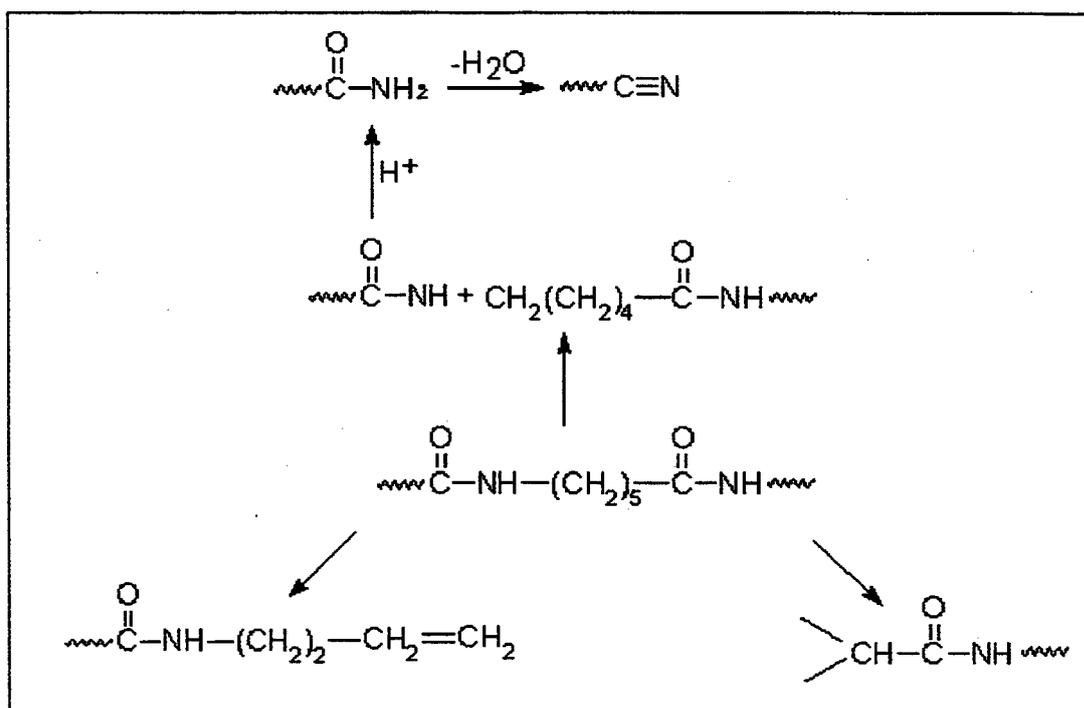


Figura 7. Mecanismo de decomposição térmica para o náilon-6.

Além do monitoramento por espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR), dados sobre a modificação conformacional também podem ser obtidos. O processo de aquecimento controlado, muito utilizado para realçar transições como;

a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) é normalmente acompanhado por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Esta técnica, quando acoplada a FTIR, pode detectar interações intermoleculares em poliamidas decorrentes da presença de grupos N-H livres.

## I-2.2 POLIAMIDAS DERIVADAS DE FERROCENO

As propriedades químicas do ferroceno tornam-o um atraente precursor polimérico. Apesar das excelentes propriedades físicas e químicas das poliamidas, algumas restrições podem ser apontadas quanto a sua estabilidade térmica, propriedades dielétricas, além da fácil fotodegradação.<sup>42</sup>

O volume de trabalhos descritos na literatura envolvendo ferrocenilamidas é relativamente pequeno, quando comparado aos demais polímeros. Alguns exemplos são relatados, porém não há estudos detalhados sobre suas propriedades. Usualmente, são obtidas por policondensação homogênea ou heterogênea de diaminas e do dicloreto de ferrocenoíla.<sup>43</sup>

Apesar de todo o conhecimento acumulado até hoje sobre processos de polimerização, um desafio enfrentado pelos pesquisadores é descobrir novas rotas para a preparação de polímeros, contendo metais de transição, com massa molecular elevada, boa definição estrutural e aplicabilidade.

Neste sentido, centramos nossos esforços na investigação de algumas rotas de preparação de poliamidas derivadas de ferroceno e determinação de suas propriedades térmicas.

### I-2.3 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Processos de decomposição térmica podem ser analisados através de curvas DSC ou TG/DTG. Os parâmetros cinéticos são determinados por leis e aproximações matemáticas. Embora sejam utilizados inúmeros métodos para estudos de decomposição térmica, neste trabalho foram utilizados os métodos de Ozawa<sup>51</sup> e Freeman-Carroll.<sup>62</sup>

O método de Ozawa é associado a múltiplas taxas de aquecimento. Utiliza como base a equação de Arrhenius (Equação 1), onde  $\alpha$  é a fração de decomposição,  $t$  o tempo (min),  $A$  o fator pré-exponencial,  $E$  a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases,  $n$  a ordem de reação e  $T$  a temperatura absoluta.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = Ae^{\frac{-E}{RT}}(1-\alpha)^n \quad (1)$$

O método de Freeman-Carroll<sup>62</sup> considera uma única velocidade de degradação, que é função tanto da temperatura como da composição. Com relação a temperatura, a velocidade de degradação está relacionada com a equação de Arrhenius. Quando considera-se a dependência da composição, assume-se uma ordem  $n$  para a cinética, que é definida na Equação 2 onde  $x$  é a razão entre massa volatilizada e a massa inicial. Em ambos os casos, a velocidade de degradação  $r$ , pode ser obtida pela Equação 3.

$$F(x) = (1-x)^n \quad (2)$$

$$r = K(T) \cdot F(x) = A e^{(-E/RT)} \cdot (1-x)^n \quad (3)$$

Considerando-se  $W$  como a fração da massa remanescente em uma curva TG, obtida à uma taxa de aquecimento constante, e assumindo que a ordem da reação é igual a unidade (reação de primeira ordem), obtém-se a Equação 4.

$$\ln \frac{r}{W} = E \frac{-1}{RT} + \ln A \quad (4)$$

A velocidade de degradação  $r$  é definida como a variação de perda de massa em função do tempo, ou seja,  $-dW/dt$ . A Equação 4 é, portanto, melhor representada pela Equação 5. Assumindo que a energia de ativação aparente  $E$  é constante sob uma faixa de temperatura específica, a inclinação da curva de  $\ln ([-dW/dt]/W)$  versus  $-1/RT$  deve ser igual a  $E_a$ . A redução da linearidade, nestes gráficos,

$$\ln([-dW/dt]/W) = E_a \frac{-1}{RT} + \ln A \quad (5)$$

deve-se à mudanças no mecanismo que determinam diferentes valores de  $E$ .

## I-3 OBJETIVOS

### I-3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese, caracterização, estudo das propriedades térmicas e mecanismo de decomposição de precursores ( $\text{FcCOOH}$ ,  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  e  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$ ) derivados ácidos do ferroceno e de poliferrocenilamidas.

### I-3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Síntese de poliferrocenilamidas via:

- a) policondensação homogênea em 1,4-dioxano, com variação do tempo e temperatura reacional, a partir do ácido 1,1'-ferrocenilmetanoico e aminas polifuncionalizadas;
- b) policondensação homogênea em m-xileno, a partir do dicloreto de ferrocenoíla;
- c) policondensação interfacial (benzeno-água), a partir do dicloreto de ferrocenoíla.
- d) caracterização de precursores e poliamidas obtidas através das técnicas de análise elementar, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear.

Em termos das propriedades térmicas estudou-se:

- a) decomposição térmica dos precursores (em ar sintético) e das poliamidas (em nitrogênio e ar sintético) através do aquecimento controlado em forno sob atmosfera de  $N_2$  e na presença de ar.
- b) determinação de parâmetros cinéticos a partir de dados termogravimétricos (TG/DTG) utilizando os métodos de Ozawa e Freeman-Carroll.<sup>51,62</sup>
- c) avaliação do mecanismo de decomposição dos precursores e poliamidas via espectroscopia na região do infravermelho.

## CAPÍTULO II - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### II-1 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os solventes utilizados foram purificados segundo técnicas sugeridas por literatura especializada.<sup>44</sup>

Todos os reagentes abaixo relacionados foram usados como supridos:

- a) ferroceno, Fc (Aldrich);
- b) butillítio, BuLi-1,6 M (Fluka Chemika);
- c) trietilenotetramina, TETA (Aldrich);
- d) ácido clorídrico, HCl (Merck);
- e) ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> (Merck);
- f) etilenodiamina, EDA (Química Fina);
- g) 1,6-hexanodiamina, HMDA (Aldrich);
- h) dietilenotriammina, DETA (Aldrich);
- i) tetrametiletlenodiamina, TMEDA (Fluka Chemika);

Os ácidos e cloretos derivados de ferroceno foram sintetizados no Laboratório de Polímeros, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (POLIMAT-DQ-UFSC).

## II-2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### II-2.1 ENSAIO PARA CLORETO

Um volume de 10 mL da solução-amostra foi acidulado com  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , e tratado com 0,5 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$  5% (m:v). A formação de um precipitado branco de cloreto de prata, indica a presença de cloreto na amostra.

### II-2.2 ENSAIO PARA FERRO

Um volume de 10 mL da solução-amostra foi acidulado com  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  e tratado com 0,5 mL de solução de tiocianato de potássio (ou de amônio) 5% (m:v). A formação de uma coloração vermelho-púrpura, devida ao tiocianato férrico ou íon hexa(tiociano)ferrato (III), comprova a presença de ferro na amostra.

### II-2.3 ANÁLISE DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO-CHN

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC (Instrumento: Perkin Elmer 24001).

## II-2.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS

As análises espectroscópicas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC:

- a) ressonância magnética nuclear de próton: RMN  $^1\text{H}$  (Instrumento: Brucker AC-200F);
- b) espectroscopia na região do infravermelho, FTIR (Instrumento: Perkin Elmer 16 PC – FTIR).

As análises de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no POLIMAT:

- a) calorimetria diferencial de varredura – DSC (Instrumento: Shimadzu Mod. DSC-50);
- b) termogravimetria/termogravimetria derivada – TG/DTG (Instrumento: Shimadzu Mod. TG-50).

As análises por DSC foram realizadas segundo um padrão estabelecido para todas as amostras. O padrão empregado envolveu o uso de cápsula de alumínio fechada, atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ); amostras com massa de  $\approx 6 \text{ mg}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , na faixa de aquecimento de 25-600°C.

Como o método DSC adotado neste trabalho, é o de fluxo de calor, a convenção termodinâmica adotada para eventos endotérmicos ( $\Delta H > 0$ ), é caracterizado por um pico descendente na curva. Neste caso, eventos de desidratação, transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão ( $T_m$ ), serão representados por picos descendentes na curva DSC.<sup>45</sup>

As análises de TG/DTG foram conduzidas em cápsulas de platina contendo amostras com massa de  $\approx 10$  mg, sob atmosfera dinâmica de  $N_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), razão de aquecimento de 5, 10 e  $20 \text{ C min}^{-1}$ , na faixa de aquecimento de 25-800 °C.

## II-2.5 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E DESIDRATAÇÃO

Os ensaios de decomposição térmica foram realizados no POLIMAT. As amostras foram submetidas às temperaturas de 150, 220 e  $350^\circ\text{C}$  por 1 h, em atmosfera de  $N_2$  e ar. O aquecimento foi promovido em um forno com controle de temperatura digital fabricado pela Microquímica, modelo MQBEP2000MP, e em estufa a vácuo.

## II-3 REAÇÕES DESENVOLVIDAS

Via de regra, as reações foram conduzidas em atmosfera de  $N_2$  seco. Este gás foi desidratado, por ácido sulfúrico concentrado, sílica gel e pentóxido de fósforo. O gás carbônico utilizado nas sínteses dos ácidos  $FcCOOH$  e  $Fc(COOH)_2$ , foi previamente tratado por permeação em cloreto de cálcio.

### II-3.1 ÁCIDO FERROCENILMETANÓICO, $FcCOOH$

O ácido  $FcCOOH$  foi obtido pelo método descrito por BENKESER<sup>46</sup> e GOLDBERG<sup>47</sup> com algumas modificações: uso de  $CO_2(g)$  ao invés de gelo seco, transferência do mono e dilítioferroceno por meio de cânula, atmosfera inerte e utilização de funil com placa sinterizada. Além de aumentar os rendimentos das reações de 40% para 75% estas modificações garantiram maior agilidade operacional, diminuindo o tempo de manipulação.

O  $Fc$  (16,13 mmol) foi solubilizado em éter etílico anidro (30 mL). Em um balão de duas bocas. Em seguida, uma solução de  $BuLi$  (16,39 mmol) foi adicionada sobre o  $Fc$ , através de um funil de adição. O sistema foi mantido sob agitação com barra magnética à  $25\ ^\circ C$  por 12 h para a completa metalação. O monolítioferroceno foi transferido, via cânula (ao invés de derramamento de um reator para outro), para um segundo balão contendo éter etílico anidro saturado com  $CO_2(g)$  (ao invés de gelo seco). Nesse balão, o organolítio foi mantido sob corrente de  $CO_2(g)$  anidro durante 1 h para promover a completa carbonatação.

Após cuidadosa extração com água, foi acidulado com ácido clorídrico 6 mol L<sup>-1</sup> (5 mL), produzindo um pó amarelo, que foi isolado por filtração em um funil tipo Gooch, com placa sinterizada e desidratado à 45 °C em estufa a vácuo por 30 min. (2,87 g, 12,50 mmol, 78%).

### II-3.2 ÁCIDO 1,1'-FERROCENILMETANOICO, Fc(COOH)<sub>2</sub>

Este ácido foi sintetizado com sucesso, por duas metodologias:

1) Adotando o método descrito por RAUSCH,<sup>48</sup> obtém-se o Fc(COOH)<sub>2</sub>, com rendimento de 80%. Neste caso, a carbonatação é a partir de gelo seco, e as transferências do organolítio são feitas por derramamento diretamente de um reator para outro.

2) Pelo método alternativo desenvolvido no POLIMAT, que consiste na adição lenta de uma mistura de BuLi (48,01 mmol) e TMEDA (48,00 mmol) em hexano, por meio de um funil de adição equipado com equalizador de pressão, à uma solução de Fc (16,00 mmol) no mesmo solvente e contida em um balão de duas bocas. Após 12 h sob agitação com barra magnética, a mistura foi transferida, via cânula, para um segundo balão contendo éter anidro saturado de CO<sub>2</sub>(g). Uma corrente de CO<sub>2</sub>(g) permeou a mistura por 1 hora completando a carbonatação. Após extração com água, a fração aquosa foi acidulada com HCl, 6 mol L<sup>-1</sup>. O diácido foi isolado por filtração em funil tipo Gooch, com placa sinterizada (4,21 g, 15,40 mmol, 94%).

### II-3.3 SÍNTESE DO DICLORETO DE FERROCENOÍLA, $\text{Fc}(\text{COCl})_2$

O dicloreto foi sintetizado pelos métodos de SCHLÖGL<sup>49</sup> e LAU<sup>50</sup> com algumas modificações.

Pentacloreto de fósforo (9,60 mmol) foi adicionado sobre uma suspensão do ácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  (2,74 mmol), em diclorometano. Este sistema foi agitado por 20 h; em seguida o solvente foi totalmente vaporizado a vácuo, produzindo um sólido vermelho, que permaneceu sob vácuo por mais 2 h. O sólido vermelho obtido foi lavado com éter de petróleo (3x15 mL) e isolado por filtração (0,27 g, 0,06 mmol, 35%). A purificação do dicloreto é um processo laborioso. Após resfriamento com banho de gelo, o material bruto deve ser extraído com hexano anidro e posteriormente recristalizado em benzeno anidro. Alternativamente, pode-se usar pentano ou éter de petróleo durante o processo de recristalização. O rendimento no processo de purificação foi sempre inferior a 20%.

### II-3.4 REAÇÕES DE POLICONDENSAÇÃO

As reações foram conduzidas por três técnicas de policondensação:

- a) policondensação homogênea em 1,4-dioxano, via  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$ ;
- b) policondensação homogênea em m-xileno, via  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$ ;

Todas as reações foram processadas a 25 °C e sob refluxo por períodos de 15 min e 24 h.

c) policondensação heterogênea em água-benzeno (via  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$ ), conduzida à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 min.

Cinco aminas alifáticas foram selecionadas, para as reações de policondensação: etilenodiamina (EDA), 1,6-hexametilenodiamina (HMDA), dietilenotriamina (DETA) e trietilenotetramina (TETA). A Figura 8, resume a metodologia empregada. A figura 9 mostra um esquema de policondensação em 1,4-dioxano a partir do ácido 1,1'-ferrocenilmetanóico.

Para simplificar a nomenclatura, adotou-se uma abreviatura para cada poliamida sintetizada:

- a) PFDA-2, para as reações com etilenodiamina;
- b) PFDA-6, para as reações com 1,6-hexametilenodiamina;
- c) PFTA-4, para as reações com dietilenotriamina;
- d) PFTA-6, para as reações com trietilenotetramina.

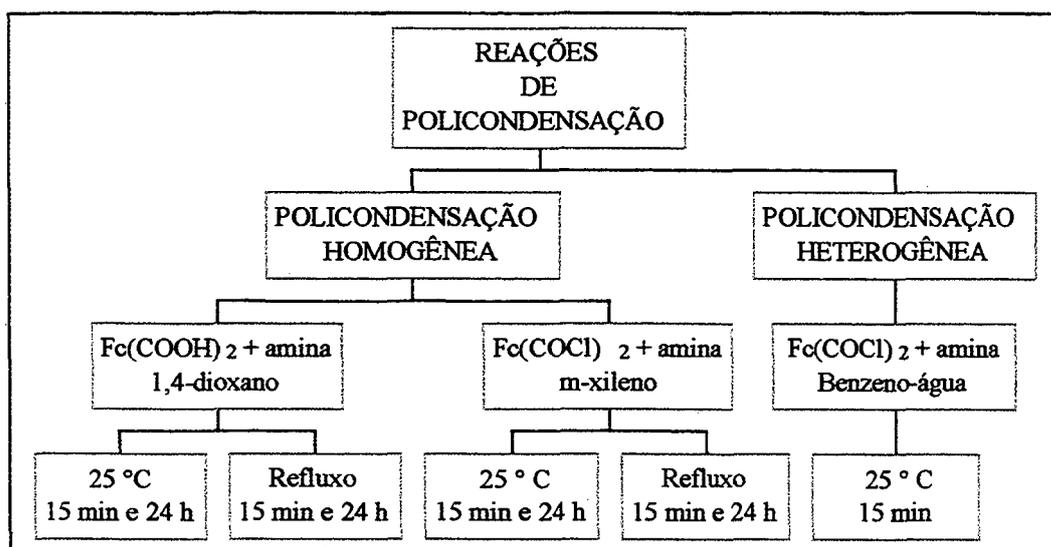


Figura 8. Fluxograma da reações de policondensação para a obtenção das poliferrocenilamidas.

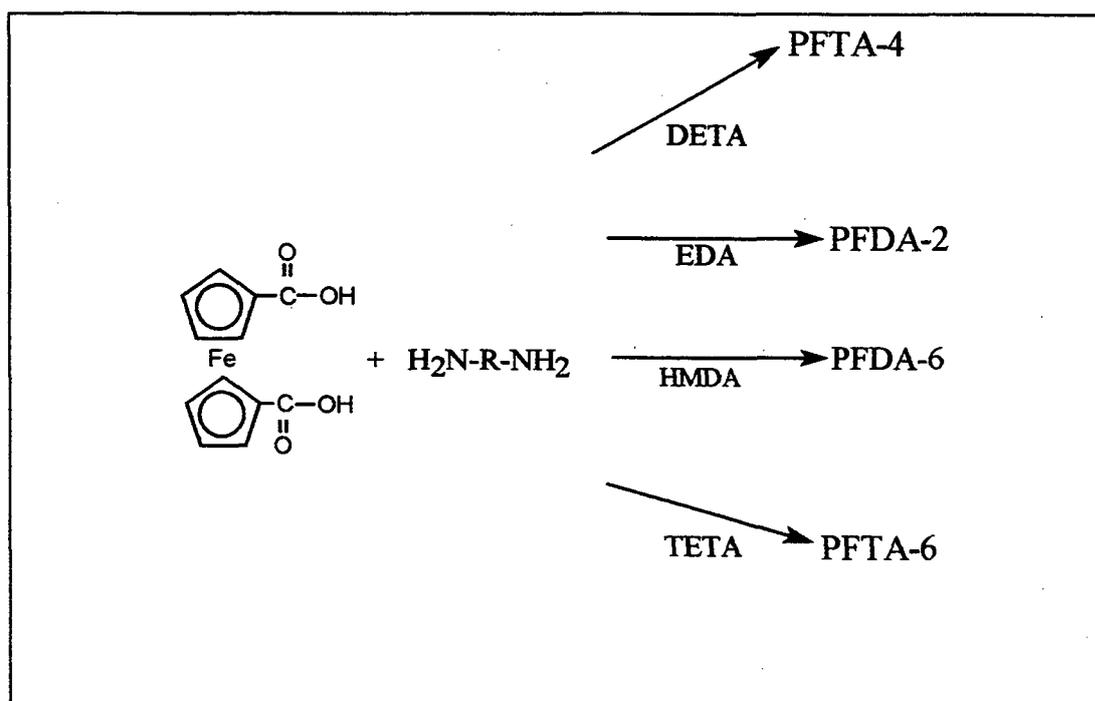


Figura 9. Esquema para a policondensação em 1,4-dioxano.

#### II-3.4.1 Síntese da poliamida PFDA-2 em 1,4-dioxano

EDA (1,79 mmol) foi adicionada, via seringa, sobre uma suspensão do ácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  (1,82 mmol) em 1,4-dioxano (30 mL). Esta mistura foi mantida sob agitação com barra magnética à 25 °C, por 24 h. Um pó amarelo precipitado foi lavado com acetona (3x10 mL), isolado por filtração em funil tipo Gooch com placa sinterizada. Este material foi mantido a 45 °C em estufa a vácuo por 30 min (0,43 g, 1,43 mmol, 87%).

O mesmo procedimento foi adotado para as policondensações com tempo reacional de 15 min à 25 °C e sob refluxo. Os rendimentos foram de 79 e 85% respectivamente.

##### II-3.4.1.1 Síntese da poliamida PFDA-2 em m-xileno

Nas reações em m-xileno, utilizou-se um sistema com funil de adição contendo uma mistura de EDA (1,68 mmol) e piperidina (4,00 mmol) em m-xileno (30 mL), acoplado a um balão de duas bocas contendo uma suspensão do  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$  (1,71 mmol) no mesmo solvente (40 mL). Em seguida a reação foi mantida sob refluxo e agitação com barra magnética por 24 h. O pó amarelo obtido foi lavado com acetona (3x10 mL) e isolado por filtração. Este material foi mantido a 45 °C por 30 min em estufa a vácuo (0,43 g, 1,45 mmol, 85%). As reações com tempo de 15 min apresentaram resultados idênticos.

O produto isolado foi insolúvel em solventes como metanol, etanol, dimetilacetamida, acetona, tetraidrofurano, benzeno. Baixa solubilidade foi observada em m-cresol, ácido trifluoracético e em ácido acético. Em quase todos os casos a solubilização é acompanhada por escurecimento da mistura após 30 min.

#### II-3.4.1.2 Síntese da poliamida PFDA-2 em benzeno-água

Uma solução de  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$  (1,00 mmol) em benzeno (50 mL) foi adicionada sobre uma mistura de EDA (1,08 mmol) e  $\text{NaCO}_3$  (2,00 mmol) em água (40 mL). O sistema foi mantido a 25 °C e agitação com barra magnética por 15 min. O pó amarelo foi isolado por filtração e em seguida desidratado em estufa a vácuo (0,1311 g, 0,44 mmol, 40%). Quando a reação foi conduzida sem agitação obteve-se película ao invés de pó.

#### II-3.4.2 Síntese da poliamida PFDA-6 em 1,4-dioxano

Uma solução de HMDA (1,13 mmol) em 1,4-dioxano (10 mL) foi adicionada sobre uma suspensão do ácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  (1,10 mmol) no mesmo solvente (40 mL). Este sistema foi mantido sob agitação com barra magnética à 25 °C por 24 h. Um sólido amarelado foi isolado por filtração ( 0,3301 g, 0,93 mmol, 85%) e mantido por 30 min em estufa à vácuo à 45 °C. Como no caso da PFDA-2, o

produto da reação apresentou baixa solubilidade em metanol, dimetilsulfóxido, acetona, benzeno e hexano. Uma amostra deste sólido foi refluxada em m-xileno por 24 h e em seguida isolada por filtração. Esta amostra foi tratada por lavagens sucessivas com metanol a quente (3x10mL) e analisada por IV (KBr).

As reações em 1,4-dioxano também foram conduzidas nas seguintes condições de tempo e temperatura:

- I) refluxo por 24 h;
- II) refluxo por 15 min;
- III) 25 °C por 15 min.

As reações envolvendo o  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$  e a HMDA, foram conduzidas com variações de tempo e temperatura reacionais. Nesse caso, a diamina (1,60 mmol) e piridina (0,01 mmol) foram solubilizadas em m-xileno (20 mL) e adicionadas sobre uma solução do cloreto (1,60 mmol) no mesmo solvente (40 mL). A mistura foi mantida sob agitação com barra magnética a 25 °C por 24 h. A mesma formulação foi repetida para as reações a 25 °C por 15 min e sob refluxo por 24 h e 15 min.

### II-3.4.3 Síntese da poliamida PFDA-12 em 1,4-dioxano

Uma solução da DDA (1,75 mmol), em 1,4-dioxano (20 mL), foi adicionada lentamente, por meio de um funil de adição com equalizador de pressão, sobre uma suspensão do ácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  (1,70 mmol) contida em um balão de duas

bocas. A mistura foi mantida sob agitação com barra magnética à 25 °C, por 24 h. O pó amarelado foi isolado por filtração e mantido em estufa a vácuo a 45 °C por 30 min (0,5957 g). O sólido isolado é insolúvel em solventes como: metanol, dimetilsulfóxido, acetona, benzeno e hexano. Em m-cresol e ácido trifluoracético é pouco solúvel, e o material dissolvido torna-se escuro após alguns minutos.

O mesmo sistema reacional e procedimento foi adotado para as policondensações com tempo reacional de 15 min à 25 °C dando 0,4766 g. As reações na temperatura de refluxo por 15 min e 24 h reduziram os rendimentos para 0,4527 e 0,4408 g, respectivamente.

#### II-3.4.3 Síntese da poliamida PFTA-4 em 1,4-dioxano

DETA (2,20 mmol) foi adicionada sobre uma suspensão de  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  (2,00 mmol) em 50 mL de 1,4-dioxano, promovendo uma precipitação imediata. O sistema foi agitado à 25 °C, por 24 h. O pó amarelado formado foi filtrado e mantido em estufa a vácuo até a completa secagem (0,5851 g, 1,72 mmol, 78 %). A policondensação com tempo reacional de 15 min apresentou rendimento idêntico.

#### II-3.4.3.1 Síntese da poliamida PFTA-4 em m-xileno

DETA (1,00 mmol) e piridina (0,01 mmol) foram adicionadas, via seringa, sobre uma solução de  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$  (1,00 mmol) em m-xileno (50 mL). A mistura foi mantida sob 25 °C e agitação com barra magnética por 15 min. Houve precipitação imediata da PFTA-4. O pó amarelo foi separado por filtração (0,2216 g, 0,65 mmol, 65%)

#### II-3.4.3.2 Síntese da poliamida PFTA-4 em benzeno-água

Em um béquer de 100 mL contendo 20 mL de uma solução aquosa de DETA (1,00 mmol) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2,00 mmol), adicionou-se uma solução do  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$  (1,00 mmol) em 20 mL de benzeno. A mistura foi agitada por 15 min à 25 °C. O sólido amarelo formado foi separado por filtração (0,1023 g, 0,30 mmol, 30%). Como no caso da PFDA-2, a reação sem agitação leva a formação de películas.

#### II-3.4.4 Síntese da poliamida PFTA-6 em 1,4-dioxano

TETA (3,60 mmol) foi adicionada, via seringa, sobre uma suspensão do ácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  (3,600 mmol) em 1,4-dioxano (50 mL), promovendo precipitação imediata. O sistema foi agitado à 25 °C por 24 h. O pó amarelo foi separado por filtração (1,2442 g, 3,24 mmol, 90%). O mesmo procedimento foi adotado para as reações por 15 min à 25 °C obtendo-se rendimentos de 87%.

##### II-3.4.4.1 Síntese da poliamida PFTA-6 em m-xileno

Para esta reação, foi montado um sistema constituído de um funil de adição com equalizador de pressão acoplado a um balão de duas bocas, onde uma mistura de TETA (1,300 mmol) e piridina (3,000 mmol) em m-xileno (30 mL) foi adicionada lentamente sobre uma solução do  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$  (1,300 mmol) em 30 mL de m-xileno contida no balão. O precipitado amarelo foi mantido sob agitação à 25 °C por 24 h. Em seguida, foi isolado por filtração (0,4393 g, 1,1400 mmol, 88%). As reações com tempo de 15 min apresentaram rendimento médio de 60%.

O mesmo sistema foi montado para a reação em refluxo por 15 min. Neste caso, adicionou-se TETA (2,000 mmol) sobre uma suspensão do  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  (2,000 mmol) em m-xileno. O sólido amarelo escuro, foi separado por filtração (0,4838 g, 1,2600 mmol, 63%).

## II-4 ESTUDOS TERMOANALÍTICOS

Os estudos termooanalíticos do ferroceno e derivados sintetizados neste trabalho foram realizados de duas formas. Na primeira, determinou-se as temperaturas de transição por análises de DSC, e em seguida a estabilidade térmicas dos produtos foi avaliada por TG/DTG. Na segunda, as amostras foram aquecidas em forno à diferentes temperaturas, e posteriormente analisadas por espectroscopia na região do infravermelho.

### II-4.1 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO

Os estudos termogravimétricos foram realizados através de experimentos não isotérmicos, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>. Para efeito de padronização das condições de trabalho, todas as análises foram realizadas a partir de 0,0100 g de amostra, acondicionadas em cadinho de platina. Todas as amostras foram aquecidas em intervalo de temperatura de 25°C até 800°C, com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.

Os parâmetros cinéticos, obtidos através do método de Ozawa,<sup>51</sup> foram determinados utilizando-se programa específico associado ao equipamento. Para o método de Freeman-Carroll<sup>62</sup> os cálculos foram feitos com base na equação 5.

Os parâmetros cinéticos para as poliamidas sintetizadas foram determinados pelo método de Freeman-Carroll<sup>62</sup> a partir de curvas TG/DTG com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

Esta metodologia foi aplicada para as análises das amostras: Fc, Fc(COOH), Fc(COOH)<sub>2</sub> e poliamidas da séries PFDA e PFTA.

#### II-4.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Como procedimento padrão, uma massa de 0,1500 g de amostra foi acondicionada em frasco de vidro selado. As amostras foram submetidas a três temperaturas de aquecimento: 150, 220 e 350 °C. Após um intervalo de tempo de 1 h, resfriou-se o sistema e os produtos foram analisados por FTIR em pastilhas de KBr. A Tabela 2, relaciona as condições de aquecimento do Fc e dos derivados estudados.

Tabela 2 - Decomposição térmica do ferroceno e seus derivados.

AMOSTRA	150 °C	220 °C	350 °C
Fc	ar	ar	ar
FcCOOH	ar	ar	ar
Fc(COOH) <sub>2</sub>	ar	ar	ar
PFDA-2	ar/N <sub>2</sub>	ar/N <sub>2</sub>	ar
PFDA-6	ar	ar/N <sub>2</sub>	ar
PFTA-4	ar	ar	ar
PFTA-6	ar/N <sub>2</sub>	ar/N <sub>2</sub>	ar

## CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### III-1 SÍNTESE DOS ÁCIDOS $\text{Fc}(\text{COOH})$ , $\text{Fc}(\text{COOH})_2$ e DICLORETO $\text{Fc}(\text{COCl})_2$

Os resultados das análises de FTIR, RMN  $^1\text{H}$ , ponto de fusão ( $T_m$ ) determinado por DSC e rendimento reacional, estão sumarizados na Tabela 3. Nas Figuras 9 e 10, estão os espectros de FTIR e RMN  $^1\text{H}$  dos dois ácidos.

Tabela 3 – Resultados de FTIR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $T_m$  e REND. %, para  $\text{FcCOOH}$  e  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$ .

AMOSTRA	FTIR, $\text{cm}^{-1}$			RMN $^1\text{H}$ , $\delta$		$T_m$ , $^{\circ}\text{C}$	REND.%
	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	OH	$\text{Fc}(\text{CH}\underline{\text{C}}\text{O})$	$\text{Fc}(\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H})$		
$\text{FcCOOH}$	1655	1291	12,3	4,80	4,55 (4,31) <sup>a</sup>	196	80
$\text{Fc}(\text{COOH})_2$	1674	1297	12,3	4,70	4,46	274	94

<sup>a</sup> prótons do anel não substituído.

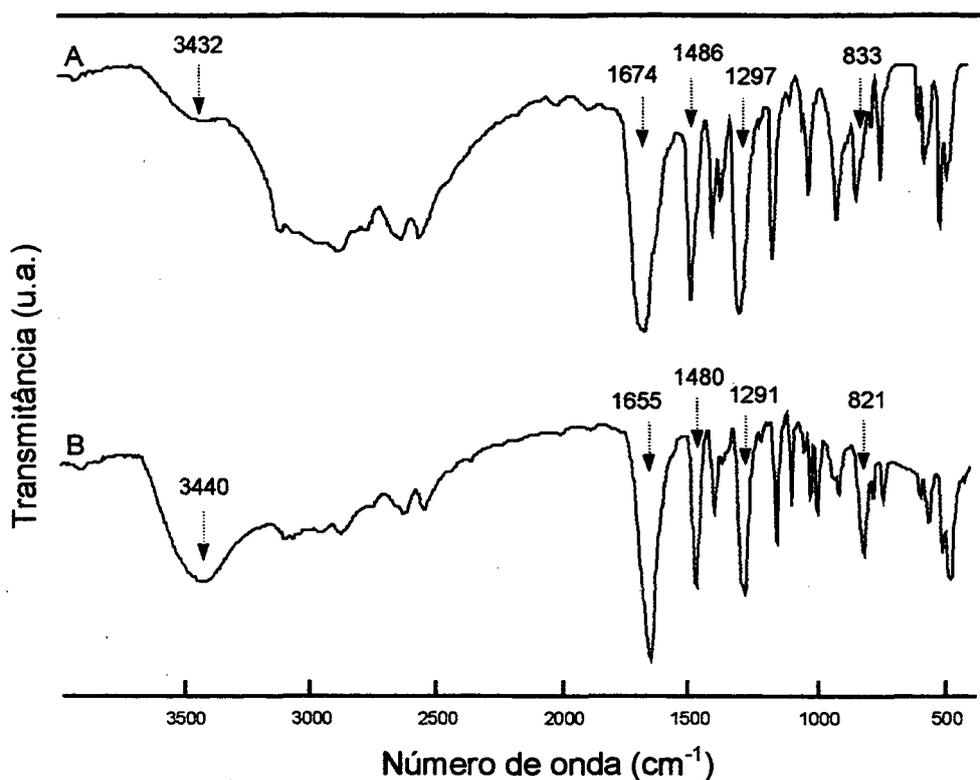


Figura 10. Espectros de FTIR (KBr) para: (A)  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  e (B)  $\text{FcCOOH}$ .

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  em  $\text{DMSO-d}_6$ , foi observado um singlete centrado à  $\delta$  4,22 atribuído aos prótons do anel não substituído do monoácido (Figura 10). Análise elementar de CHN: % Encontrado (% Calculado) - %C : 52,85 (52,59) e %H : 3,46 (3,65).

Os pontos de fusão determinados através das curvas DSC para o mono e o diácido foram 197 e 274 C respectivamente, próximos dos valores descritos na literatura ( $\text{FcCOOH}$  – 200°C e  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  – 279°C).<sup>47,52</sup>

Embora os resultados das análises por FTIR, RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 9 e 10) e DSC para o ácido  $\text{FcCOOH}$  tenham sido idênticos aos valores descritos na literatura,<sup>53</sup> a caracterização por CHN apresentou diferenças de até 7% para C e

de 0,12% para H. Tentativas para a purificação em éter e benzeno foram infrutíferas pelo baixo rendimento alcançado após o tratamento. Esta diferença percentual pode ser atribuída à mistura do mono e diácido, inerente ao processo de preparação.

As modificações no processo de síntese foram significativas com relação ao rendimento de reação. Pelo método modificado, obteve-se valores de 78% e 94% para o  $\text{FcCOOH}$  e  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$ , respectivamente, enquanto que pelo método sugerido na literatura,<sup>47-49</sup> obteve-se 70% para o  $\text{FcCOOH}$  e 80% para o  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$ . Este aspecto foi importante tendo em vista o alto custo de aquisição destes compostos, mesmo os de baixo grau de pureza.

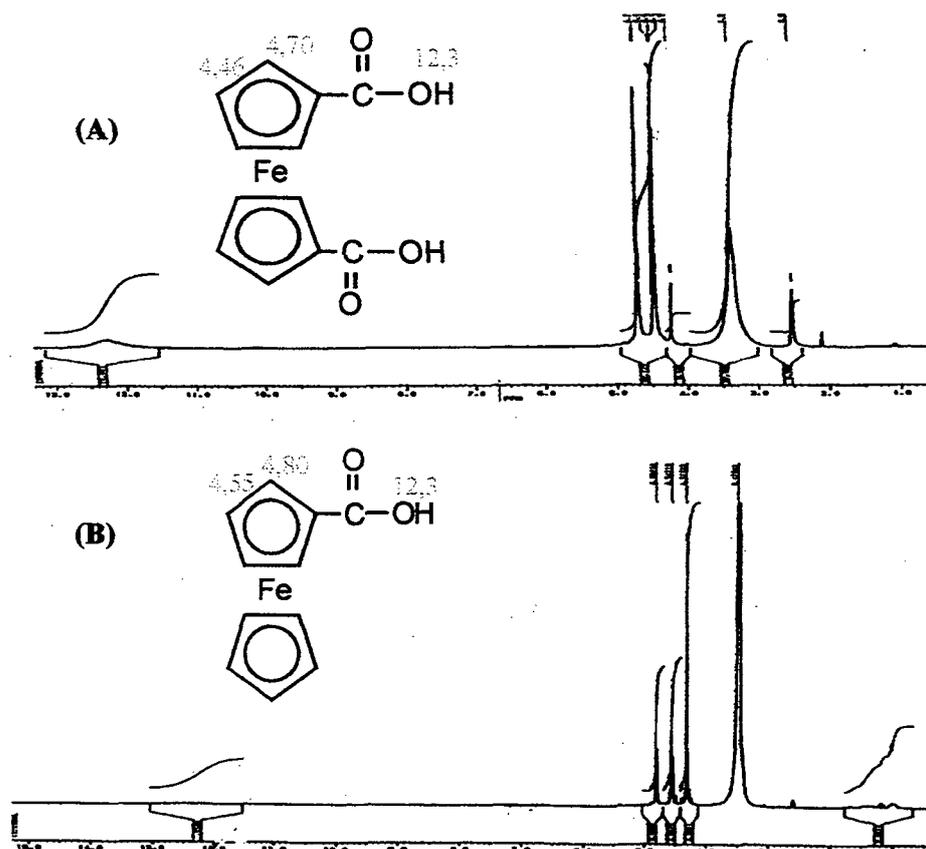


Figura 11. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para (A)  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  e (B)  $\text{FcCOOH}$  ( $\text{DMSO}, d_6$ , 200 MHz).

A síntese do dicloreto de 1,1'-ferrocenil foi um processo extremamente complicado, exigindo rigor na montagem de sistemas Schlenk, controle de temperatura e tempo de reação. A instabilidade do reagente ( $\text{PCl}_5$ ) e do próprio dicloreto produzido,<sup>54</sup> limitaram o rendimento da reação a 35%. A obtenção do dicloreto rigorosamente puro não foi possível como se observa no espectro de FTIR que apresenta a banda de  $\nu\text{C}=\text{O}$  a  $1694\text{ cm}^{-1}$  e uma banda adicional a  $1760\text{ cm}^{-1}$  (Figura 11),.

A curva de DSC (Figura 12) mostrou uma  $T_m$  à 94 °C, próxima da temperatura de fusão ( 98-100 °C) do dicloreto mencionada na literatura.<sup>43b)</sup> Tentativas de purificação não foram bem sucedidas em função da baixa estabilidade térmica e baixo rendimento de reação.

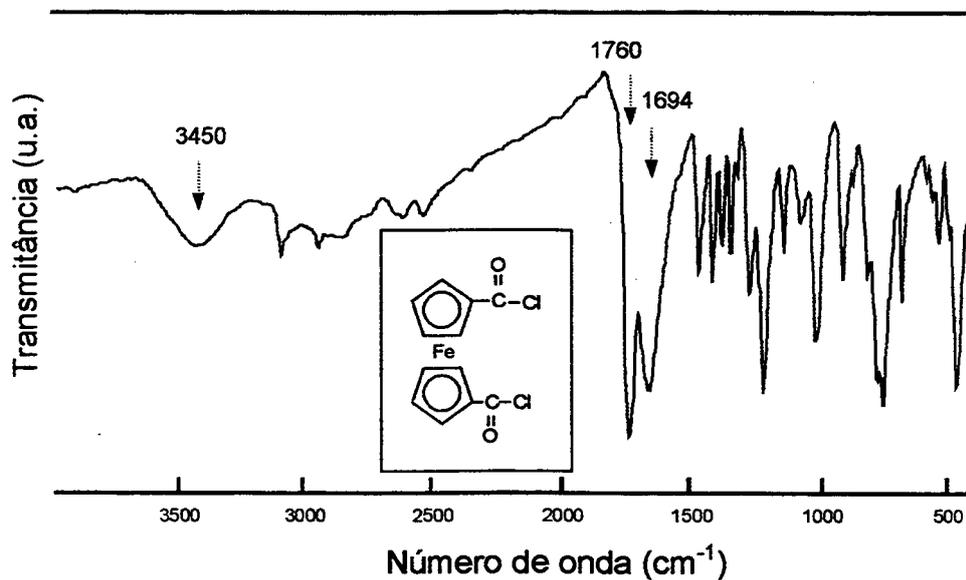


Figura 12. Espectro de FTIR (KBr) para o  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$ .

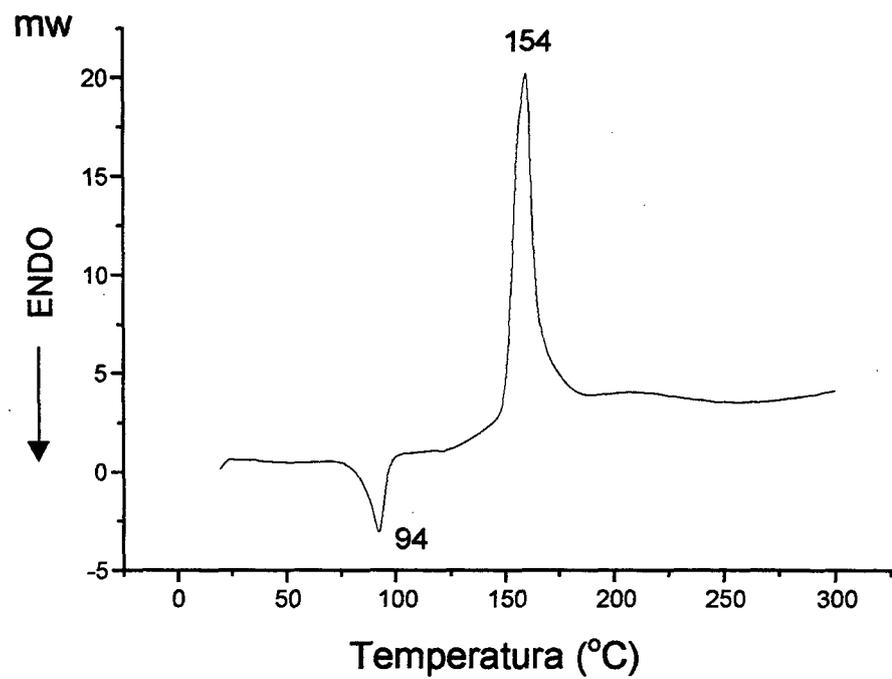


Figura 13. Curva DSC para o  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$  obtida na temperatura de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### III-2 REAÇÕES DE POLICONDENSAÇÃO

De maneira geral, os processos de polimerização são favorecidos pela elevação da temperatura de reação, desde que não seja afetada a estabilidade térmica dos produtos. Na policondensação, para obtenção de poliamidas, devem ser controlados tanto o tempo como a temperatura de reação. O aquecimento por tempo reduzido pode produzir somente o sal, sendo então necessário elevar a temperatura de reação para promover a formação do polímero.<sup>33</sup> Por outro lado, o aquecimento por tempo prolongado pode provocar limitações quanto ao crescimento do polímero.<sup>31</sup>

Para avaliar a eficiência dos processos de policondensação empregados neste trabalho, as reações foram conduzidas a 25 °C e na temperatura de refluxo dos solventes. Os tempos de reação foram fixados em 15 min e 24 h para ambas as temperaturas acima mencionadas (ver Figura 8).

Nenhuma das poliamidas obtidas por policondensação em 1,4-dioxano via  $Fc(COOH)_2$ , tiveram seus rendimentos afetados drasticamente, pela temperatura ou tempo de reação. Os rendimentos das reações por 15 min, 24 h, à 25 °C e sob refluxo variaram entre 80 e 95%. Por outro lado, as reações via  $Fc(COCl)_2$  se mostraram mais influenciadas tanto pela temperatura como pelo tempo de reação. São exemplos: a) as reações para obtenção da PFDA-2 à 25 °C por 15 min e 24 h renderam 85 e 55%, respectivamente; b) nas mesmas condições a PFTA-6 rendeu 54 e 87%.

Como as poliamidas convencionais,<sup>4,5,6</sup> as derivadas de ferroceno também apresentaram solubilidade limitada. As quatro poliamidas foram isoladas como pós amarelados, insolúveis em solventes como; etanol, dimetilsulfóxido, acetona, clorofórmio, tetraidorfurano e hexano. Em m-cresol, ácido acético e ácido trifluoracético apresentaram um baixo grau de solubilidade, inviabilizando processos de purificação e outros tipos de tratamentos nestes solventes. O pó, isolado da reação para a obtenção da PFDA-12, apresentou características de solubilidade e morfologia idênticas as dos sólidos isolados das demais reações. No entanto, no espectro de RMN <sup>1</sup>H os valores das integrais não corresponderam aos calculados para a poliamida. Portanto, a caracterização deste material não será discutida no capítulo seguinte.

Em sua maioria, os compostos derivados de ferroceno são obtidos a partir de seus cloretos de acila. Exemplos são as obtenções de bis(aminoácidos)<sup>55</sup> e de N-ferrocenoiltiouréias.<sup>56</sup> As reações de policondensação, em geral, também seguem esta regra, justificada pela conhecida reatividade dos cloretos de acila.

Neste trabalho, todas as poliferrocenilamidas foram sintetizadas a partir do diácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  e do dicloreto  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$ . Os resultados de caracterização são idênticos, porém os rendimentos reacionais variaram dependendo dos precursores (diácido e dicloreto) utilizados.

Na síntese das poliamidas da série PFTA foram utilizadas as poliaminas DETA e TETA com o objetivo de investigar o efeito de grupos amino (N-H) intermediários na estabilidade térmica das poliamidas. Nas policondensações utilizando estas aminas em 1,4-dioxano e em m-xileno, foi observada a

precipitação imediata quando a amina foi adicionada ao sistema reacional.

De maneira similar a série PFDA a PFTA-4 apresentou alguma solubilidade em m-cresol, ácido acético e trifluoracético, e insolubilidade em solventes como dimetilacetamida, acetona, tetraidrofurano, éter etílico e hexano.

As poliamidas PFDA-2 e PFTA-4 também foram obtidas por policondensações interfacial via  $Fc(COCl)_2$ . No entanto, os rendimentos foram inferiores aos das policondensações homogêneas: 40% para a PFDA-2 e 30% para a PFTA-4.

Os resultados sumarizados na Tabela 4, mostram que as reações em 1,4-dioxano com  $Fc(COOH)_2$  são mais eficientes em termos de rendimentos das reações. Além deste aspecto, é importante ressaltar que a policondensação via diácido evita a difícil síntese do dicloreto. A reação para a obtenção do  $Fc(COCl)_2$  exige cuidadoso controle para evitar a decomposição, mesmo assim o rendimento da reação é baixo (35%). Durante o processo de policondensação podem ocorrer reações paralelas provocadas pela hidrólise do dicloreto, dificultando o progresso de polimerização.

Tabela 4 – Influência do tempo e temperatura no rendimento das poliferrocenilamidas obtidas a partir do  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  e  $\text{Fc}(\text{COCl})_2$ .

POLIAMIDAS	T, °C	TEMPO	Rendimentos, %	
			$\text{Fc}(\text{COOH})_2$ 1,4-dioxano	$\text{Fc}(\text{COCl})_2$ m-xileno
PFDA-2	25	15 min	90	85
		24 h	87	55
	$T_{\text{Ref}}^a$	15 min	95	90
		24 h	90	85
PFDA-6	25	15 min	90	53
		24 h	85	55
	$T_{\text{Ref}}^a$	15 min	95	72
		24 h	93	40
PFTA-4	25	15 min	94	-
		24 h	84	-
	$T_{\text{Ref}}^a$	15 min	90	65
		24 h	90	-
PFTA-6	25	15 min	87	60
		24 h	90	88
	$T_{\text{Ref}}^a$	15 min	80	86
		24 h	90	-

<sup>a</sup> Temperatura de refluxo do solvente.

Algumas variações na temperatura da reação foram testadas com o intuito de melhorar tanto o rendimento de policondensação, bem como os resultados de caracterização. Um exemplo foi o refluxo em m-xileno do material isolado da policondensação em 1,4-dioxano. O espectro de FTIR da amostra após o refluxo foi idêntico ao anterior, sugerindo que neste caso o tratamento térmico não foi vantajoso.

Técnicas de purificação como lavagens sucessivas em metanol a quente e em solução diluída de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram utilizadas para eliminar possíveis resíduos de ácido remanescentes da policondensação. Nas poliamidas sintetizadas neste trabalho este procedimento não produziu nenhum melhoramento nos resultados.

### III-2.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN

De maneira geral as poliamidas absorvem facilmente água do meio podendo desta forma alterar os valores percentuais de C, H e N. Nas poliamidas estudadas a presença de umidade (água) foi determinada através de análises termoanalíticas por DSC e TGA (ver discussão nos itens III-2.4.1 e III-2.4.2). Em função dos percentuais determinados por TGA, foram consideradas em média duas moléculas de água para as poliamidas PFDA-2, PFTA-4, PFTA-6 e PFDA-6.

A Tabela 5 relaciona os valores calculados e encontrados para as poliamidas sintetizadas. As pequenas diferenças entre os valores calculados e encontrados provavelmente devem-se a impurezas presentes nas amostras analisadas.

Tabela 5 – Análises de CHN para as poliamidas: PFDA-2, PFDA-6, PFTA-4 e PFTA-6.

POLIAMIDA	% CALCULADO			% ENCONTRADO		
	C	H	N	C	H	N
PFDA-2, $C_{14}H_{14}N_2O_2Fe.2H_2O$	50,32	5,43	8,38	50,16	5,33	7,13
PFDA-6, $C_{18}H_{22}N_2O_2Fe.2,5H_2O$	54,15	6,05	7,02	53,70	6,63	6,57
PFTA-4, $C_{16}H_{18}N_3O_2Fe.2H_2O$	51,08	5,89	11,17	48,40	6,31	9,70
PFTA-6, $C_{18}H_{24}N_4O_2Fe.2H_2O$	51,44	6,72	13,33	50,69	6,24	11,97

### III-2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para a caracterização por FTIR utilizou-se as técnicas de KBr prensado e emulsão em Nujol. Devido a característica higroscópica das poliamidas, algumas amostras foram analisadas em KBr e Nujol para melhor caracterizar a presença de umidade. Como procedimento padrão, as amostras foram desidratadas em estufa à vácuo por 40 min à 50 °C, lacradas em ampolas e levadas para análise.

Nos espectros de FTIR, os aspectos mais relevantes são as bandas de absorção relacionadas aos estiramentos  $\nu(N-H)$ ,  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(C-N)$ , deformação angular  $\delta(N-H)$  e deformação angular fora do plano dos anéis  $\omega(CH)$ .

Em quase todos os espectros observam-se bandas múltiplas na região de 3420 a 3280  $cm^{-1}$ . Estas absorções podem, eventualmente, estar relacionadas

com a formação de ligações de hidrogênio intramolecular das poliamidas. No entanto, neste trabalho, não foi feito nenhum estudo detalhado para relacionar estas absorções com a formação de ligações de hidrogênio. Aparentemente a presença de bandas múltiplas é influenciada pela temperatura, como sugerem os espectros da Figura 13. No espectro A (amostra sem aquecimento), observa-se uma banda fraca em  $3290\text{ cm}^{-1}$ , que não é observada quando a amostra foi aquecida a  $140\text{ °C}$  por 1 h (Espectro B). Neste espectro observa-se uma banda larga com a mesma intensidade a  $3406\text{ cm}^{-1}$ .

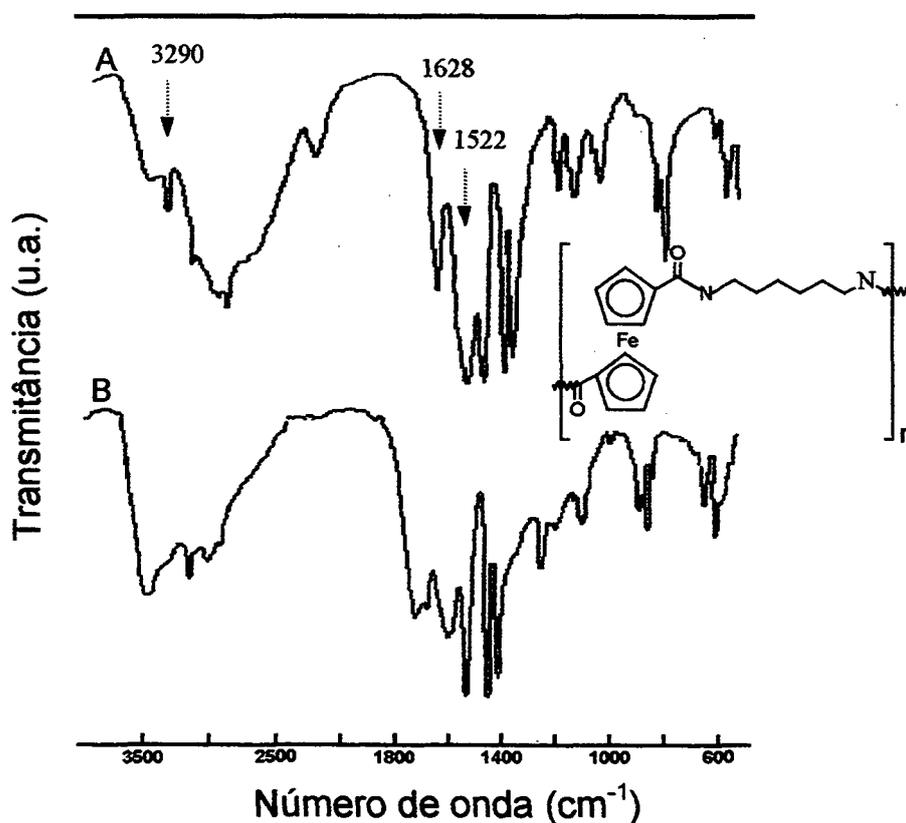


Figura 14. Espectros de FTIR para a PFTA-6: (A) Sem tratamento térmico.(B) Após aquecimento a  $140\text{ °C}$  por 1 h em tubo selado.

A formação de ligações de hidrogênio entre grupos amino e carbonila tem sido utilizada na elucidação de estruturas poliméricas (interação intramolecular).<sup>58</sup> Este tipo de interação também pode ser acompanhada por exemplo, em ácidos nucleicos por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ .<sup>57</sup> Por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ligações do tipo  $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$  podem ser monitoradas pelos deslocamentos das bandas de absorção  $\text{N-H}$  e  $\text{C}=\text{O}$ .<sup>58-60</sup> Derivados de aminoácidos contendo unidades ferroceno podem sofrer rearranjo molecular e, dependendo das condições experimentais, formar ligações de hidrogênio intramolecular, sendo que este efeito pode ser analisado por FTIR (Figura 14).<sup>57</sup>

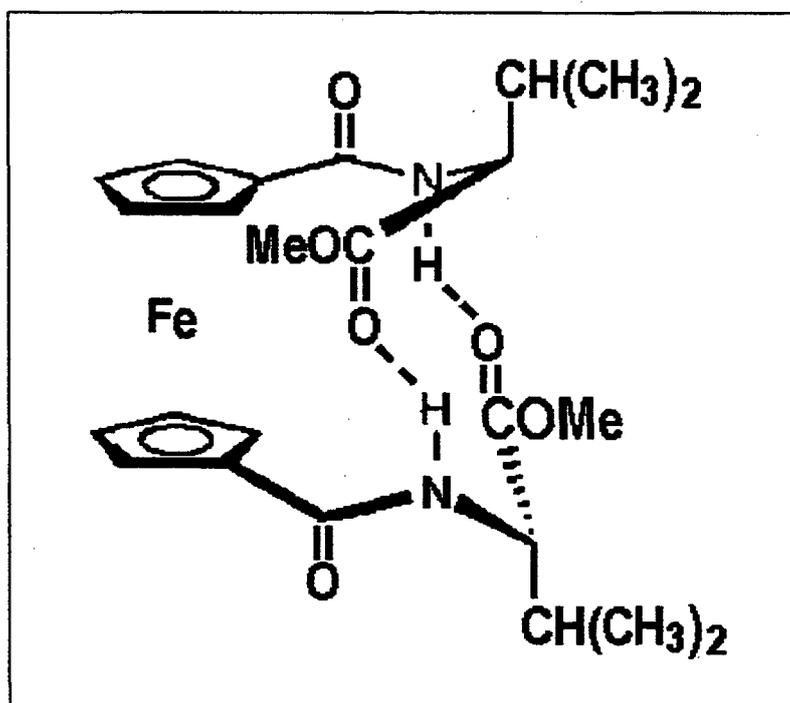


Figura 15. Formação de ligações de hidrogênio intramoleculares de um derivado de ferroceno da bis(valina).

Os resultados apresentados na Tabela 6 representam as principais bandas de absorção para as poliamidas sintetizadas. As Figuras 15, 16, 17 e 18 correspondem aos espectros das poliamidas, obtidos em pastilhas de KBr.

Tabela 6 – Principais bandas de absorção na região do infravermelho: PFDA-2, PFDA-6, PFTA-4 e PFTA-6.

POLIAMIDA	ATRIBUIÇÕES				
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\omega(\text{CH})$
PFDA-2	3362	1648	1524	1380	802
PFDA-6	3418, 3323	1626	1555	1382	810-784
PFTA-4	3418, 3274	1620	1560	1388	828-786
PFTA-6	3291	1630	1521	1384	782



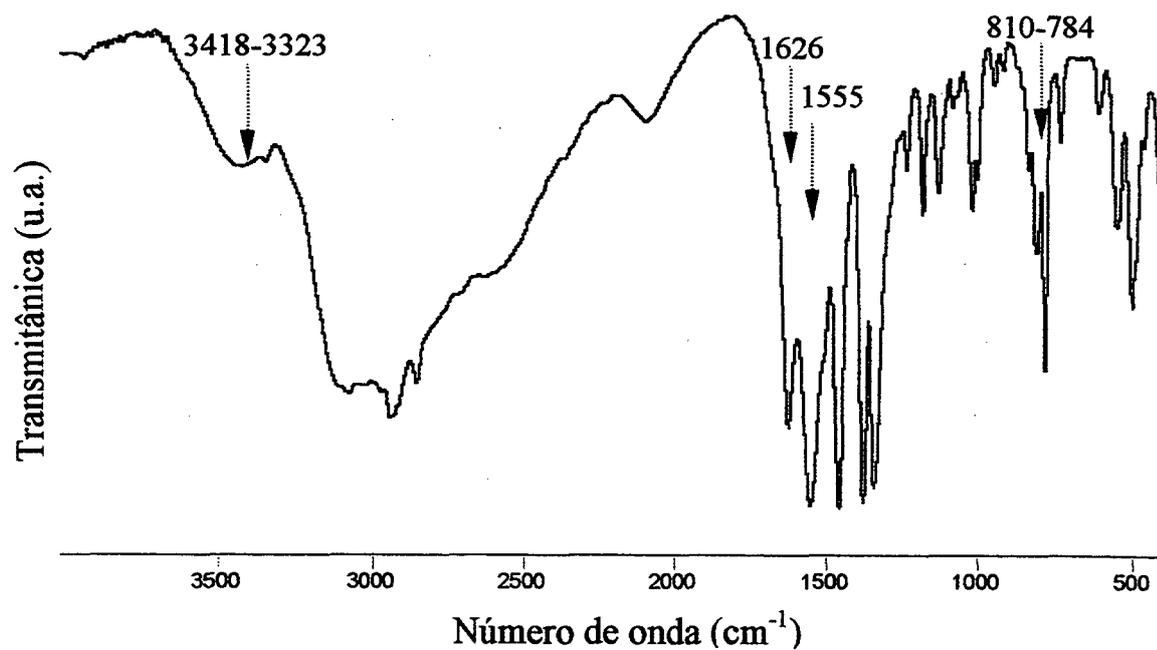


Figura 17. Espectro de FTIR da PFDA-6 (KBr).

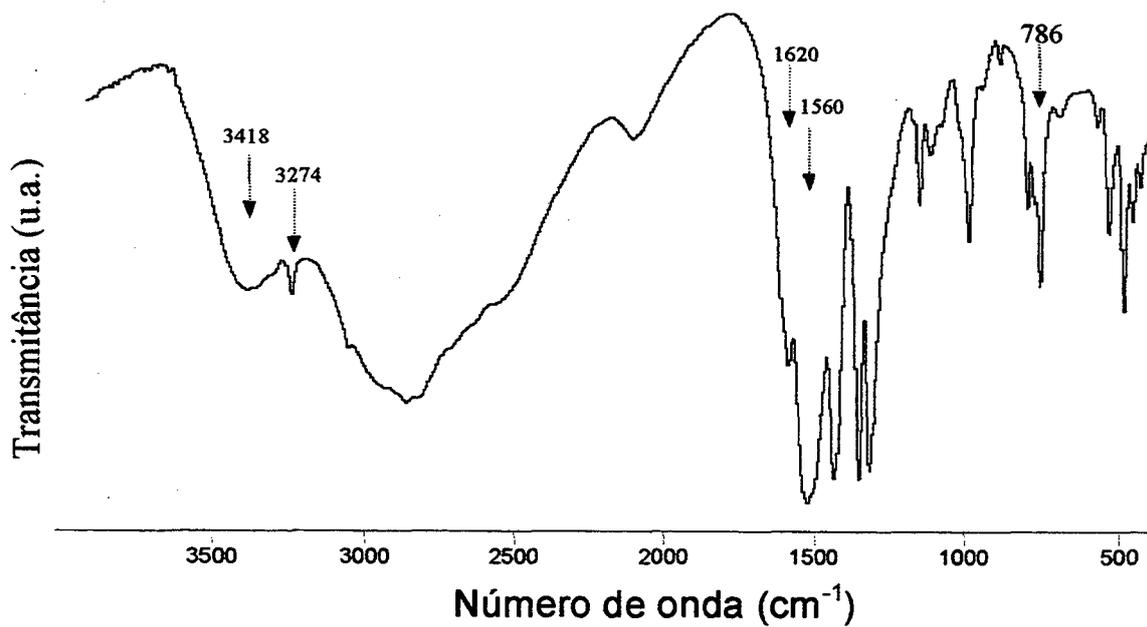


Figura 18. Espectro de FTIR da PFTA-4 (KBr).

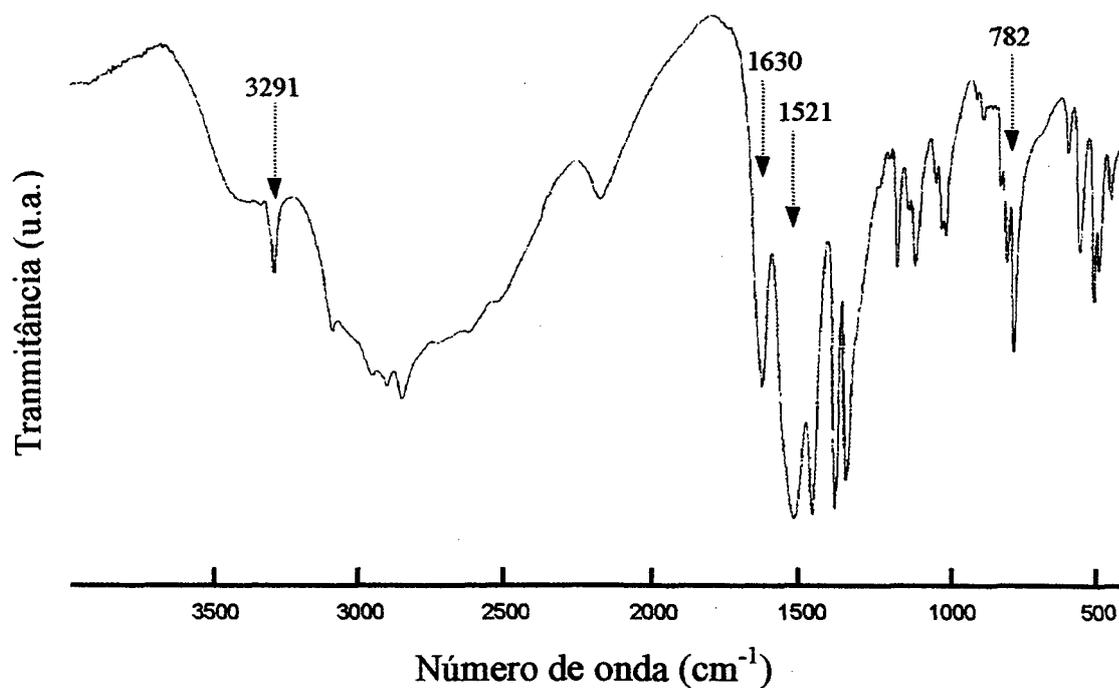


Figura 19. Espectro de FTIR da PFTA-6 (KBr).

### III-2.3 ESPECTROSCOPIA DE RMN $^1\text{H}$

Apesar da baixa solubilidade das poliferrocenilamidas os espectros obtidos em  $\text{CF}_3\text{COOD}$  apresentaram boa resolução, com exceção da PFDA-6.

Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  são observados três picos com deslocamentos entre 5,50 e 3,80 ppm.

Para a PFDA-2 (Figura 19) os picos a 5,05 e 4,71 ppm correspondem aos prótons  $\alpha$  e  $\beta$  do anel, enquanto que o pico a 3,87 ppm corresponde aos prótons  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ . O sinal detectado a 11,51 ppm corresponde ao ácido trifluoroacético usado como solvente (Figura 19).

A PFDA-6 apresentou baixíssima solubilidade em  $\text{CF}_3\text{COOD}$ , dificultando a obtenção de um espectro legível devido a precipitação e escurecimento da amostra. Por este motivo, o espectro não apresentou definição suficiente para interpretação adequada.

O espectro para a PFTA-4 se assemelha ao da PFDA-2 (Figura 20). Os sinais mais importantes foram atribuídos como sendo: 5,03 e 4,71 ppm prótons  $\alpha$  e  $\beta$  do anel e a 3,89 ppm prótons  $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ . O espectro da PFTA-6 é consistente com o esperado (Figura 21). Os principais picos e respectivas integrações estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  das poliamidas: PFDA-2, PFTA-4 e PFTA-6.

POLIAMIDAS	DESLOCAMENTOS, ppm	ATRIBUIÇÕES
PFDA-2	5,05 (s, 1H)	$\underline{\text{H}}\text{-CpCCO}$
	4,71 (s, 1H)	$\underline{\text{H}}\text{-CpCHCCO}$
	3,87 (s, 1H)	$\text{N}(\underline{\text{CH}}_2\underline{\text{CH}}_2)$
PFTA-4	5,03 (s, 1H)	$\underline{\text{H}}\text{-CpCCO}$
	4,71 (s, 1H)	$\underline{\text{H}}\text{-CpCHCCO}$
	3,89 (s, 2H)	$\text{N}(\underline{\text{CH}}_2\underline{\text{CH}}_2)_2$
PFTA-6	5,19 (s, 1H)	$\underline{\text{H}}\text{-CpCCO}$
	4,82 (s, 1H)	$\underline{\text{H}}\text{-CpCHCCO}$
	4,13 (m, 3H)	$\text{N}(\underline{\text{CH}}_2\underline{\text{CH}}_2)_3$

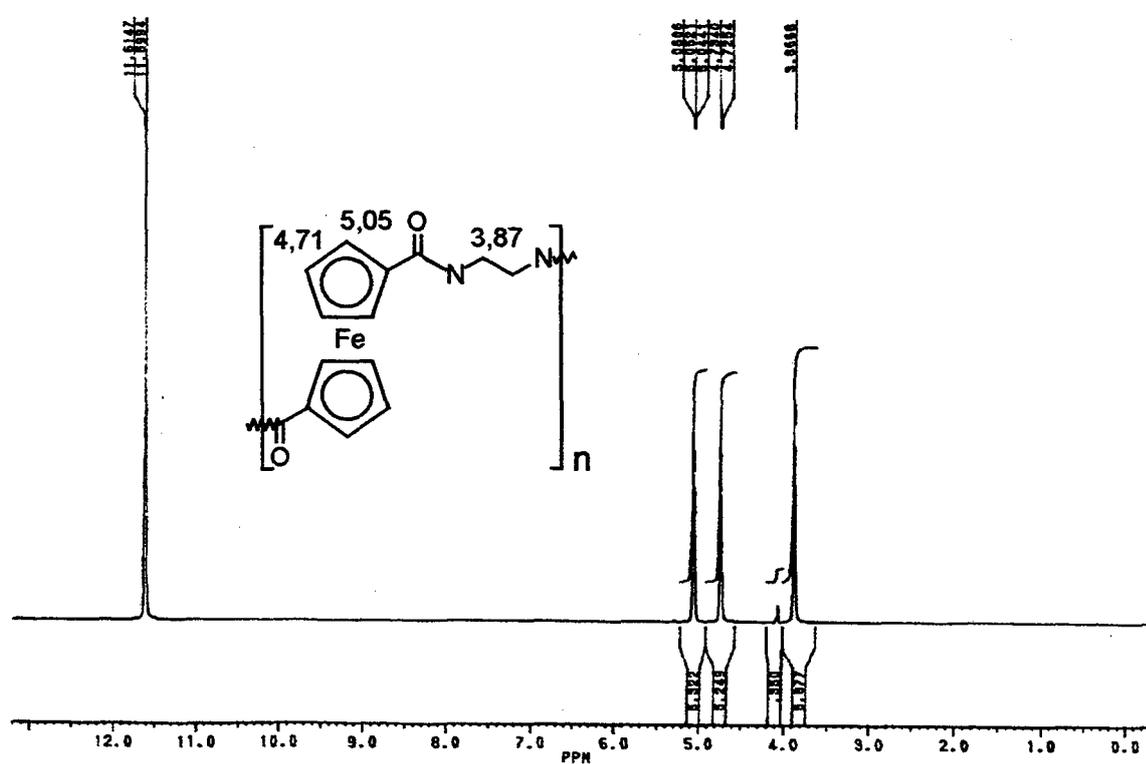


Figura 20. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a PFDA-2 ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ), 200 MHz.

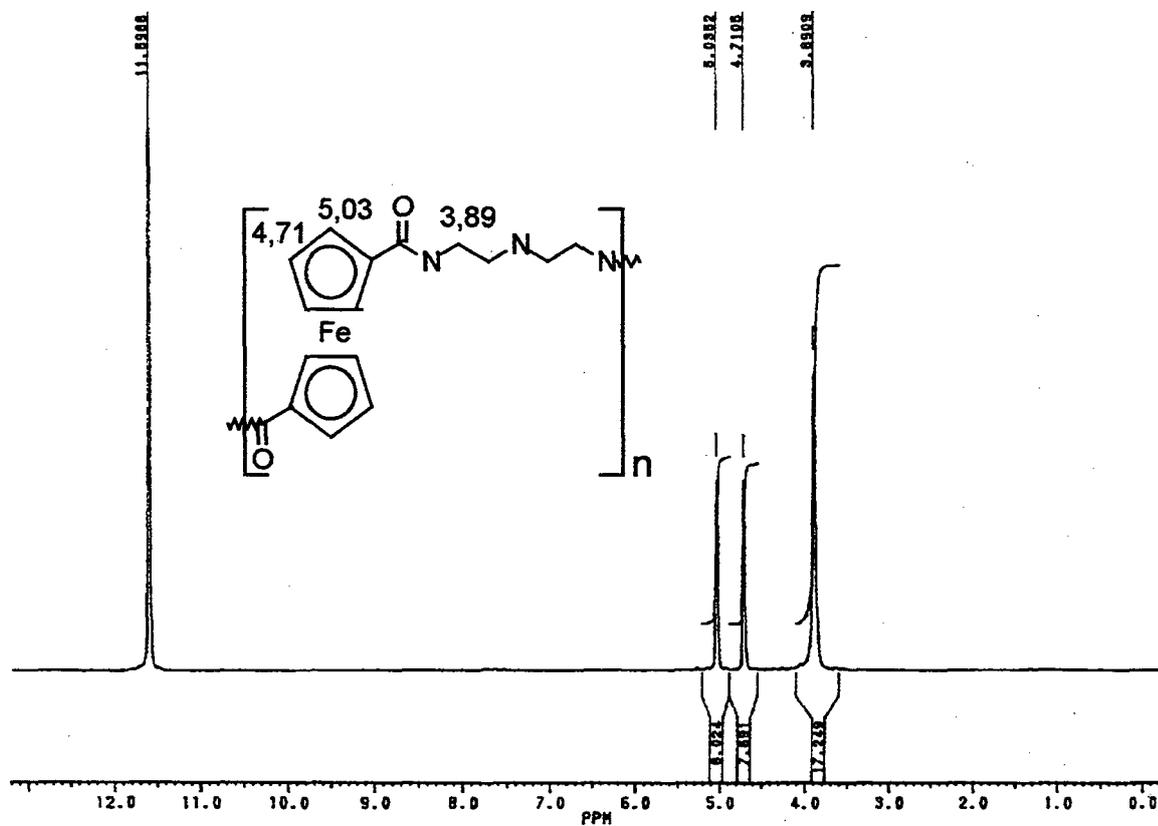


Figura 21. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a PFTA-4 ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ), 200 MHz.

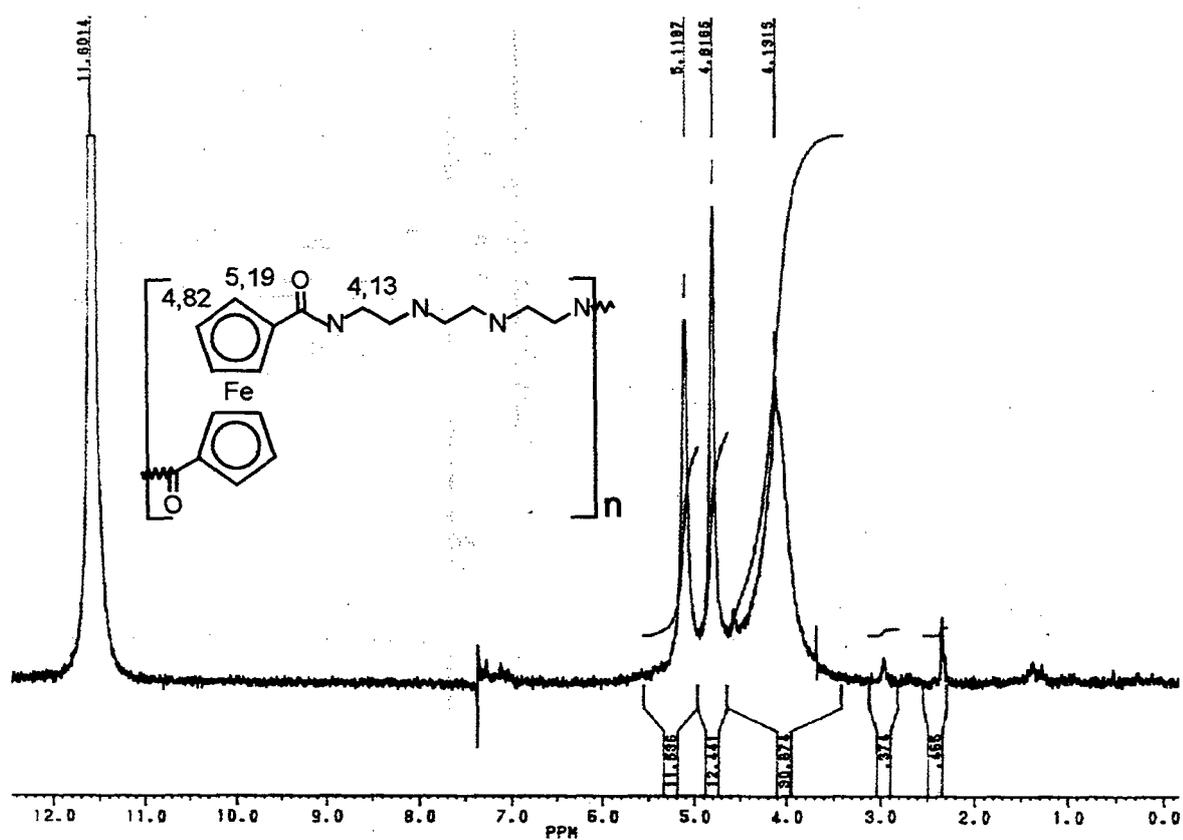


Figura 22. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a PFTA-6 ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ), 200 MHz.

### III-2.4 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Em todas as amostras analisadas, a presença de água foi detectada como um pico endotérmico, característico de processos de desidratação, na faixa de temperatura de 90-120 °C. Este pico pode ser completamente suprimido quando a amostra é submetida a uma programação de aquecimento em duas corridas; a primeira até uma temperatura abaixo da  $T_m$  e a segunda até temperaturas superiores. Por exemplo, na Figura 22 estão representadas duas curvas de DSC na qual a curva A não foi submetida ao primeiro aquecimento relacionado com o processo de desidratação. A presença de água é confirmada pelo pico endotérmico em 95°C. A curva B representa a segunda corrida do processo de desidratação e portanto, o pico referente a água não é mais observado.

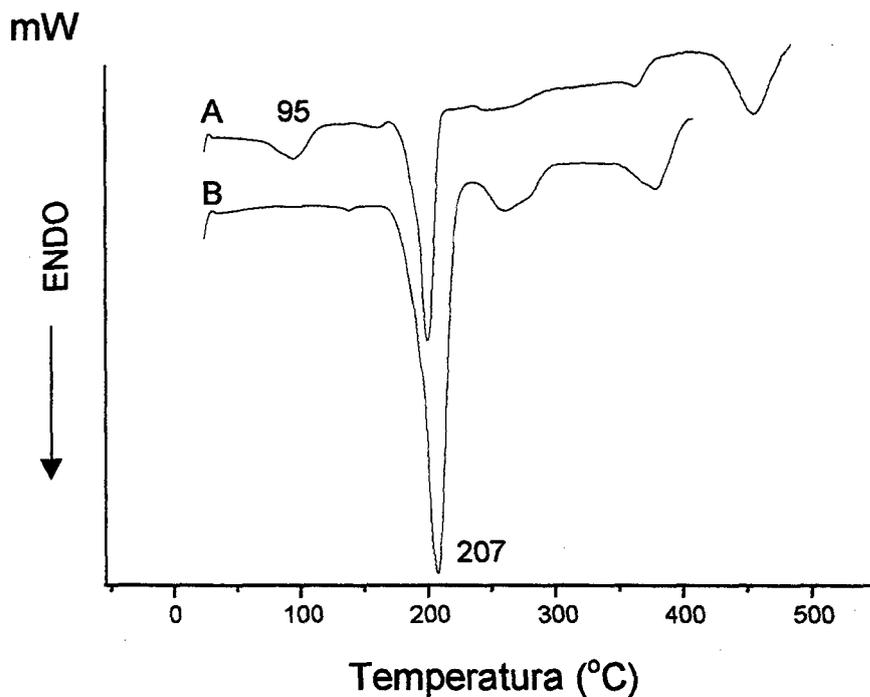


Figura 23. Curvas de DSC da PFTA-6 obtidas sob fluxo de  $N_2$  ( $10\text{ °C min}^{-1}$ ): (A) uma única corrida de 25-600 °C; (B) curva correspondente a segunda corrida após desidratação.

A temperatura de fusão das poliferrocenilamidas está dentro da faixa de temperatura de poliamidas comerciais, como mostrado na Tabela 8. As PA da série PFTA apresentaram maiores diferenças nas  $T_m$  sugerindo que, o aumento da cadeia deve produzir mudanças conformacionais mais importantes do que no caso das PA da série PFDA.

Como mencionado na literatura,<sup>43</sup> o aquecimento de amostras da PFDA -2 e PFDA-6 promoveram mudanças de coloração nas temperaturas próximas à  $T_m$ . Este comportamento é similar ao observado nas poliamidas comerciais.<sup>5</sup>

Tabela 8 – Temperaturas de fusão ( $T_m$ ) das poliferrocenilamidas e de algumas poliamidas comerciais.

POLIAMIDAS	TEMPERATURAS DE FUSÃO, °C
PFDA-2	194
PFDA-6	211
PFTA-4	259
PFTA-6	207
PA-6	215-220 <sup>5,3</sup>
PA-11	185 <sup>5,3</sup>
PA-6,6	250-260 <sup>5,3</sup>
PA-6,9	205 <sup>5,3</sup>

As curvas DSC das quatro poliamidas sintetizadas são mostradas nas Figuras 23 e 24. Estas representam a primeira corrida sem o processo de desidratação. Portanto os picos endotérmicos largos próximos a 100°C referem-se a presença de água de hidratação nas amostras.

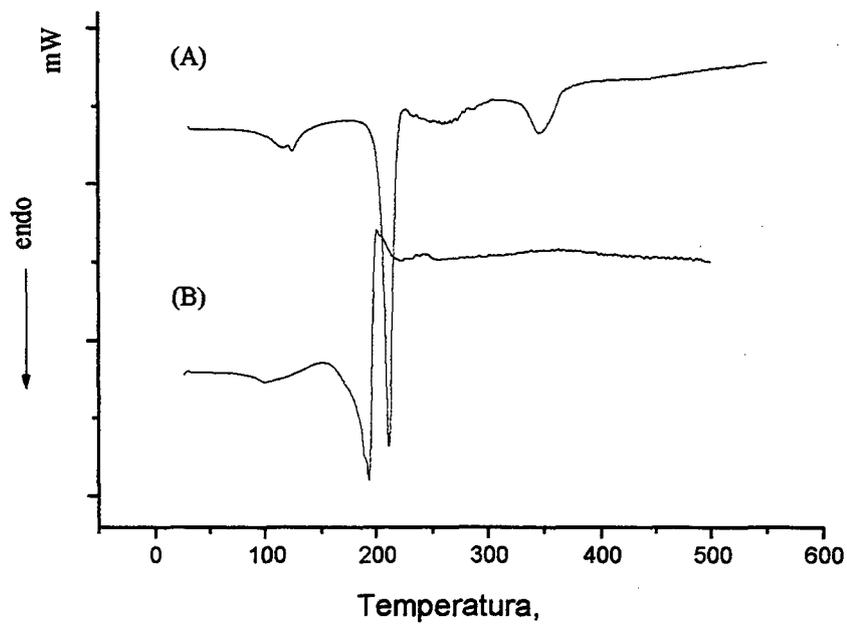


Figura 24. Curvas DSC obtidas sob fluxo de  $N_2$  ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ): (A) PFDA-6, (B) PFDA-2.

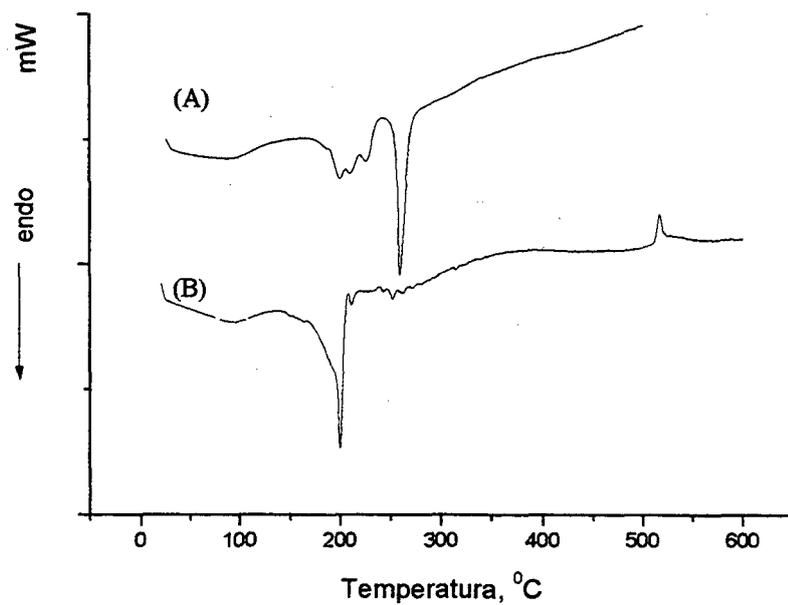


Figura 25. Curvas DSC obtidas sob fluxo de  $N_2$  ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ): (A) PFTA-4, (B) PFTA-6.

### III-2.5 A ESTRUTURA POLIMÉRICA

A caracterização das unidades monoméricas das poliamidas sintetizadas foi feita por análise elementar de CHN, espectroscopia de FTIR e RMN  $^1\text{H}$ . Os resultados dessas análises foram inteiramente concordantes com as estruturas propostas. Por outro lado, informações relacionadas com a unidade monomérica não devem ser consideradas como suficientes para sugerir a formação de uma estrutura polimérica.

A estrutura de polímeros pode ser caracterizada através de propriedades decorrentes de interações envolvendo a cadeia polimérica. Ligações de hidrogênio, que em compostos de cadeia curta não influenciam significativamente as propriedades físicas, promovem modificações importantes na viscosidade e resistência mecânica de polímeros. Outras propriedades como a baixa solubilidade e a formação de filmes por evaporação de solventes, são características importantes na identificação de estruturas poliméricas.<sup>3</sup>

As propriedades dos polímeros varia progressivamente com o crescimento da cadeia. Esta variação torna-se menos importante quando esse crescimento atinge valores muito elevados. Portanto, a determinação da massa molar é essencial na avaliação do desempenho de materiais poliméricos. Técnicas como crioscopia, osmometria, espalhamento de luz e cromatografia de permeação em gel são utilizadas na determinação de massa molar.<sup>3</sup> Na maioria dos casos, o procedimento experimental envolve o uso de amostra em solução, sendo portanto, a baixa solubilidade de alguns polímeros um fator limitante. A técnica de crioscopia, por exemplo, não é eficiente para polímeros com massa molar elevada,

pois o efeito de abaixamento do ponto de congelamento é quase imperceptível, trazendo limitações de ordem instrumental.

No caso particular das poliamidas sintetizadas neste trabalho, a baixíssima solubilidade não permitiu a determinação das massas molares. A precipitação e escurecimento das amostras em m-cresol, ácido acético e ácido trifluoroacético inviabilizaram as medidas. Por outro lado, esta característica (baixa solubilidade) pode ser considerada como uma evidência da formação de estruturas poliméricas para as poliamidas sintetizadas. Além da insolubilidade, outros aspectos como a formação de películas após evaporação do solvente (m-cresol) e a formação de películas nas policondensações interfaciais, são evidências para a confirmação de estruturas poliméricas. Algumas das propriedades das poliamidas PFDA-2 e PFDA-6 já foram discutidas na literatura.<sup>43</sup> Estas, por exemplo, são solúveis em m-cresol e ácido fórmico e insolúveis em acetona, metanol, tetraidorfurano, clorofórmio e em 1,4-dioxano. Apresentam coloração amarelada e sofrem escurecimento após aquecimento entre 180 e 220 °C. Todos estes detalhes foram usados como parâmetros de comparação e os resultados foram idênticos para todas as poliamidas sintetizadas. Portanto, os aspectos como a baixa solubilidade, a formação de películas após evaporação do solvente (m-cresol), formação de películas nas policondensações interfaciais e as temperaturas de transição compatíveis com os dados descritos na literatura para as poliamidas PFDA-2 e PFDA-6<sup>43</sup> e poliamidas alifáticas,<sup>33</sup> podem ser considerados como evidências para a estrutura polimérica dos produtos isolados.

### III-3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Estudos de calorimetria de varredura diferencial foram realizados neste trabalho, com o intuito de definir as temperaturas de transição para os polímeros sintetizados. Por outro lado, através da termogravimetria avaliou-se a estabilidade térmica dos precursores e das poliamidas sintetizadas. O conhecimento das propriedades térmicas de polímeros é um aspecto de grande relevância na definição de possíveis aplicações associadas a processos de transformação como moldagem, injeção e extrusão.

#### III-3.1 TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica que permite determinar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, durante o aquecimento programado. Como resultado da análise obtém-se curvas de TG/DTG que fornecem informações sobre a variação de massa da amostra que pode ser relacionada por exemplo, a processos de desidratação ou decomposição. Numa curva TG/DTG são determinadas as faixas de temperatura e respectivos percentuais de perda de massa, assim como as temperaturas máximas para cada estágio de perda. A determinação destes limites de temperatura obtidos em atmosfera inerte e em ar são, freqüentemente, utilizados na determinação da estabilidade térmica de materiais poliméricos.

### III-3.1.1 Estudos termogravimétricos do Fc, FcCOOH e Fc(COOH)<sub>2</sub>

O estudo termogravimétrico e a determinação dos parâmetros cinéticos do ferroceno e derivados (ácidos), teve como objetivos principais: a) obter informações detalhadas sobre o modo de decomposição ( ou mudança de fase) dessas substâncias; b) comparar os resultados das análises cinéticas obtidos pelos métodos de Ozawa<sup>51a),51b)</sup> e Freeman-Carroll.<sup>62</sup> Com relação ao segundo objetivo, o interesse principal está associado ao estudo comparativo dos valores de energia de ativação obtidos pelos dois métodos mencionados. Geralmente o método de Ozawa<sup>51a), 51b)</sup> é aplicado a sistemas que apresentam basicamente um único estágio de decomposição e a  $E_a$  é calculada a partir de no mínimo três curvas de TG a diferentes velocidades de aquecimento. O método de Freeman-Carroll,<sup>62</sup> por outro lado, pode ser utilizado para determinação da  $E_a$  a partir de uma única curva de TG (uma única velocidade de aquecimento), permitindo desta forma a análise de sistemas mais complexos como as poliamidas estudadas no presente trabalho.

A análise dos dados apresentados na Tabela 9 sugerem que os dois métodos apresentam boa correlação, pois não apresentaram diferenças maiores do que  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$  para os valores de  $E_a$  na mesma faixa de temperatura ( $T_{\text{max}}$ ).

Na Figura 25 são mostradas as curvas de TG (A) e respectivas derivadas, DTG (B) para Fc, FcCOOH e Fc(COOH)<sub>2</sub> na faixa de temperatura de 25 a 800°C com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Para o Fc, a curva de TGA corresponde ao processo de sublimação em um único estágio na faixa de temperatura de 92-

194°C com temperatura máxima de 175°C ( $T_{MAX}$ ), e praticamente 100% de perda de massa. Para o FcCOOH são observados dois estágios de perda de massa nas faixas de 165-258°C e 367-444°C, com percentuais de perda de 72 e 16%, respectivamente. A curva de TG do Fc(COOH)<sub>2</sub> mostra três estágios nas faixas de temperatura de 237-313°C, 387-474°C e 663-687°C. As perdas de massa correspondentes são 40, 27 e 12 %.

De acordo com o comportamento observado nas curvas TG, em todos os estágios de perda de massa, a estabilidade térmica dos derivados ácidos do ferroceno segue a seguinte ordem: Fc(COOH)<sub>2</sub> > FcCOOH > Fc.

A energia de ativação aparente ( $E_a$ ) do Fc (sublimação), FcCOOH e Fc(COOH)<sub>2</sub>, determinada segundo o método de Ozawa,<sup>51a),51b)</sup> versus a fração de perda de massa ( $\alpha$ ), é mostrada na Figura 26. Para o Fc (perda de massa devido a sublimação), os valores permaneceram praticamente constantes (valor médio de 56,4 kJ mol<sup>-1</sup>) na faixa de  $\alpha = 0,1-0,9$ . Entretanto, para o FcCOOH, foram observadas duas regiões bem definidas. A energia de ativação manteve-se praticamente constante constante (valor médio de 110 kJ mol<sup>-1</sup>) até valores de  $\alpha = 0,65$ . Acima de 0,65 a  $E_a$  aumentou significativamente alcançando um valor de 240 kJ mol<sup>-1</sup>, com  $\alpha = 0,85$ . Um comportamento mais complexo, foi observado para o Fc(COOH)<sub>2</sub> no qual a variação da  $E_a$  foi mais acentuada. Mesmo para valores baixos de  $\alpha$ , a  $E_a$  alcançou valores superiores a 150 kJ mol<sup>-1</sup> indicando uma maior estabilidade térmica para este composto.

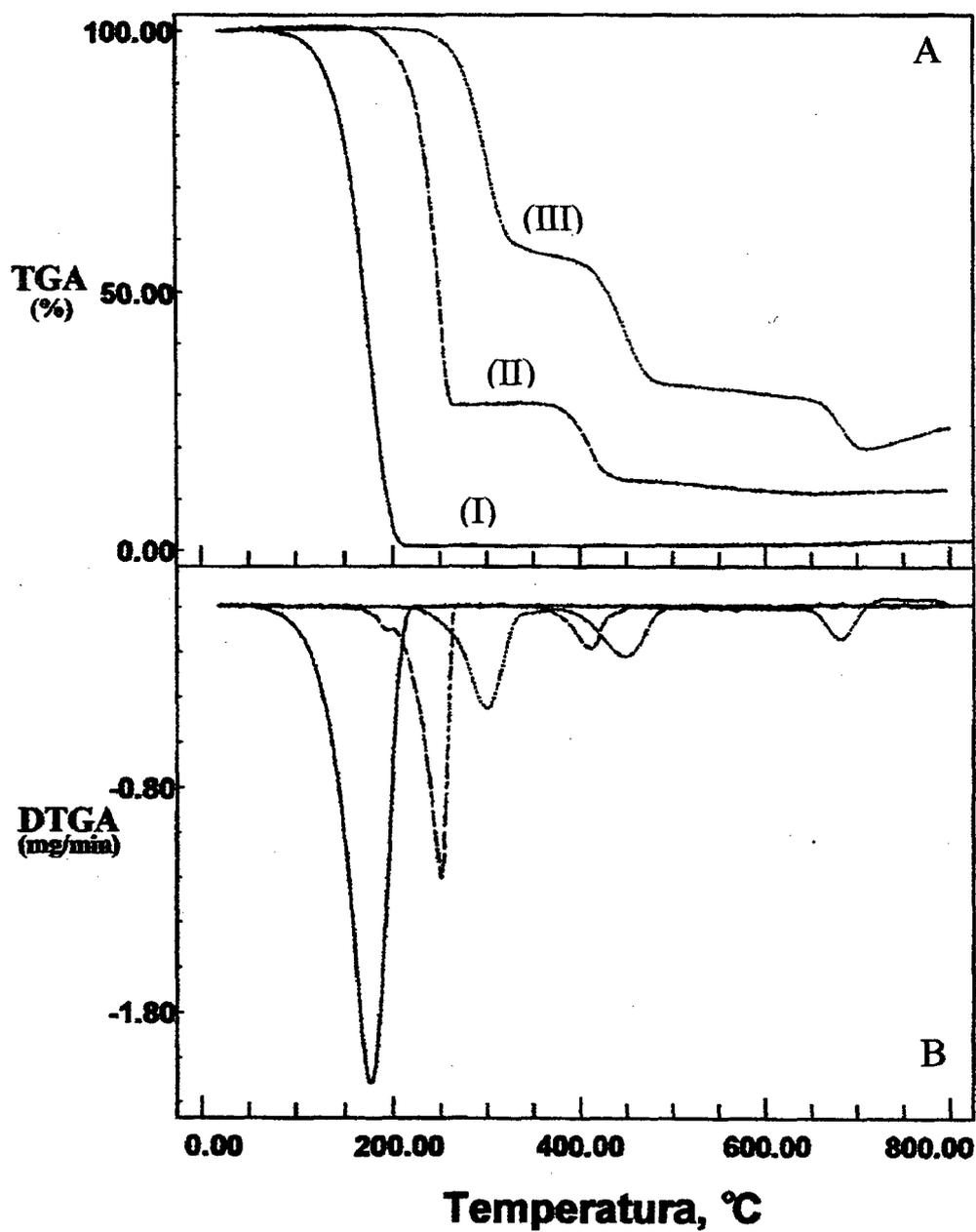


Figura 26. Curvas de TGA (A) e respectivas derivadas, DTGA (B): Fc (I); FcCOOH (II) e Fc(COOH)<sub>2</sub> (III). Razão de aquecimento: 10°C min<sup>-1</sup>.

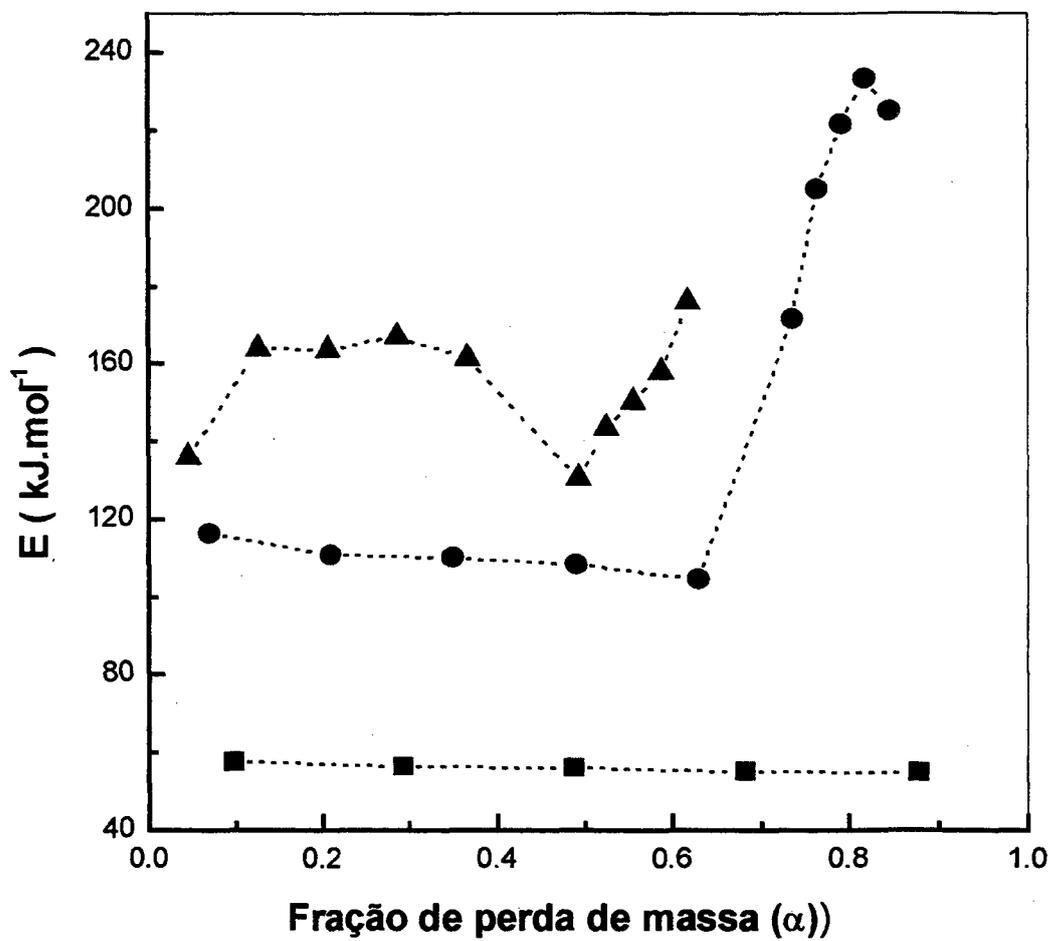


Figura 27. Energia de ativação (E) versus fração de perda de massa ( $\alpha$ ) para a decomposição térmica de: ( $\nu$ ) Fc; ( $\lambda$ ) FcCOOH e ( $\sigma$ ) Fc(COOH)<sub>2</sub>.

Conforme discutido anteriormente, a  $E_a$  aparente para os processos de perda de massa foi determinada também através do método de Freeman-Carroll<sup>61</sup> (Tabela 9). Os valores determinados por este método estão dentro da faixa determinada segundo o método de Ozawa.<sup>51a),51b)</sup> Por exemplo, o valor médio de  $E_a$  determinado para o Fc para  $T_{max}$  igual a 175°C, pelos dois métodos diferem de apenas 16,1 kJ mol<sup>-1</sup>. Para o FcCOOH na  $T_{max}$  de 250°C a diferença é de 1,8 kJ mol<sup>-1</sup>.

Os valores da  $E_a$  calculados para o primeiro estágio tanto pelo método de Ozawa<sup>51a), 51b)</sup> como pelo de Freeman-Carroll,<sup>31</sup> são concordantes com a ordem de estabilidade térmica em termos de perda de massa sugerido a partir das curva TG. No entanto, os valores de  $E_a$  para o segundo estágio de perda dos ácidos, não seguem a mesma seqüência de estabilidade. Considerando o método de Ozawa<sup>51a), 51b)</sup>, verificou-se que os resíduos do segundo estágio para o FcCOOH ( $T_{max}$  410°C) apresentaram maior valor de  $E_a$  sugerindo maior estabilidade térmica. O mesmo não ocorreu para o Fc(COOH)<sub>2</sub> onde ocorreu uma inversão dos valores de  $E_a$  para o segundo estágio onde para  $T_{max}$  298°C  $E_a$  foi de 158,3 kJ mol<sup>-1</sup> e para  $T_{max}$  448°C  $E_a$  foi de 151,6 kJ mol<sup>-1</sup>. Considerando ainda o Fc(COOH)<sub>2</sub>, os valores de  $E_a$  calculados pelo método de Freeman-Carroll<sup>31</sup> para os mesmos estágios, o valor de  $E_a$  para  $T_{max}$  298°C  $E_a$  foi de 138,2 kJ mol<sup>-1</sup> e para  $T_{max}$  448°C  $E_a$  foi de 194,9 kJ mol<sup>-1</sup>. Muito embora os resultados não tenham apresentado grandes discrepâncias entre os dois métodos, a inversão de valores no caso do Fc(COOH)<sub>2</sub> indica que o mecanismo de perda de massa para eventos em várias etapas apresenta grande complexidade.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para a decomposição de Fc, FcCOOH e Fc(COOH)<sub>2</sub>.

Sistemas	T <sub>MAX</sub> <sup>a</sup> (°C)	OZAWA		FREEMAN-CARROLL			Resíduo <sup>e</sup> (%)
		E <sub>a</sub> <sup>b</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A	E <sub>a</sub> <sup>c</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log A	r <sup>d</sup>	
Fc	175	56,4	6,1	72,5	7,3	0,998	-
FcCOOH	250	110,0	10,6	111,8	9,8	0,998	12
				140,5	12,6	0,998	
	410	211,6	15,4	243,1	16,4	0,995	
Fc(COOH) <sub>2</sub>	298	158,3	13,9	138,2	10,8	0,999	30
	448	151,6	13,2	194,9	12,0	0,998	

<sup>a</sup>Determinada considerando a derivada (DTG).

<sup>b</sup>Valores determinados considerando-se a média dos valores mostrados na Figura 30.

<sup>c</sup>Representa os valores de energia de ativação dos diferentes estágios de decomposição.

<sup>d</sup>Representa os coeficientes de correlação para os gráficos Ln(r/W) vs - 1/(RT) conforme Eq 5, item I-2.3.

<sup>e</sup>Valores determinados a 600°C na razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### III-3.1.2 Estudos termogravimétricos para PFDA-2, PFDA-6, PFTA-4 e PFTA-6

De maneira geral as curvas de TG para as poliamidas estudadas mostraram vários estágios de perda de massa na faixa de temperatura considerada. Um exemplo típico foi a curva de TG para a PFDA-2 mostrada na Figura 28. Observou-se uma perda de massa inicial de 9% até aproximadamente 145 °C, relacionada com a desidratação (perda de 1,5 moléculas de H<sub>2</sub>O), confirmando os resultados obtidos por DSC e considerados no cálculo de CHN. Na mesma curva outros três estágios com 68 % de perda de massa ocorreram até 700 °C, provavelmente relacionada com a decomposição total da poliamida. Por outro lado, uma massa residual de 23% foi ainda observada a 800 °C, que corresponde a formação de óxido de ferro após completa decomposição da PFDA-2. Um comportamento similar foi observado para as demais poliamidas.

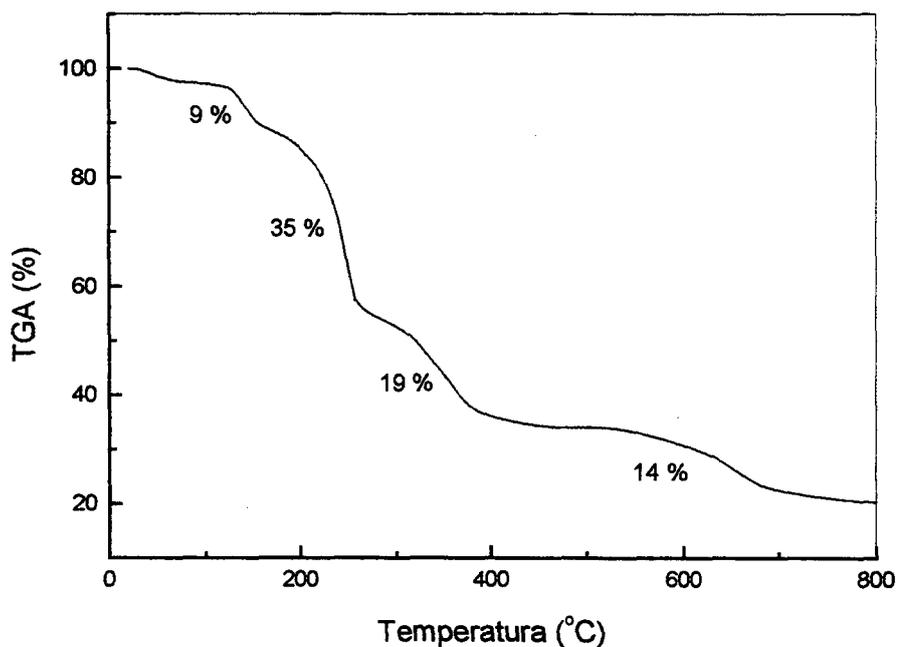


Figura 28 - Curva TG da PFDA-2 até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e fluxo de N<sub>2</sub>.

A estabilidade térmica das poliamidas em atmosfera de ar sintético e nitrogênio foi estudada considerando-se as curvas de TG/DTG mostradas nas Figuras 29-32. Algumas diferenças quanto a velocidade de perda de massa podem ser observadas. Por exemplo, na Figura 29B (ar sintético) a perda de massa em função da temperatura (TG) e em função do tempo (DTG) é muito mais acentuada do que em atmosfera de nitrogênio (Figura 29A). Considerando a variação de temperatura até  $\cong 220^{\circ}\text{C}$  a perda de massa em ar é da ordem de 35% enquanto que em nitrogênio é aproximadamente 17%. Este comportamento sugere uma maior estabilidade da amostra na presença de nitrogênio. Um

comportamento semelhante foi observado para a PFDA-6 como mostra a Figura 30. A fração de perda na faixa de aquecimento até 230°C para a amostra em ar ( Figura 30-B) é da ordem de 65%, enquanto que na mesma faixa de temperatura a fração de perda em N<sub>2</sub> é de 35%. No entanto para as poliamidas da série PFTA este comportamento não foi observado como mostrado nas Figuras 31 e 32.

Os valores de E<sub>a</sub> determinados pelo método de Freeman-Carroll,<sup>62</sup> considerando somente os principais estágios de decomposição, são mostrados nas Tabelas 10-13. A boa correlação (r) relacionada com os coeficientes angulares das retas em todos os gráficos de  $\ln ([-dW/dt]/W)$  versus  $-1/(RT)$  é indicativo de que o método de Freeman-Carroll foi adequado para a determinação das E<sub>a</sub> para todos os sistemas estudados (poliamidas).

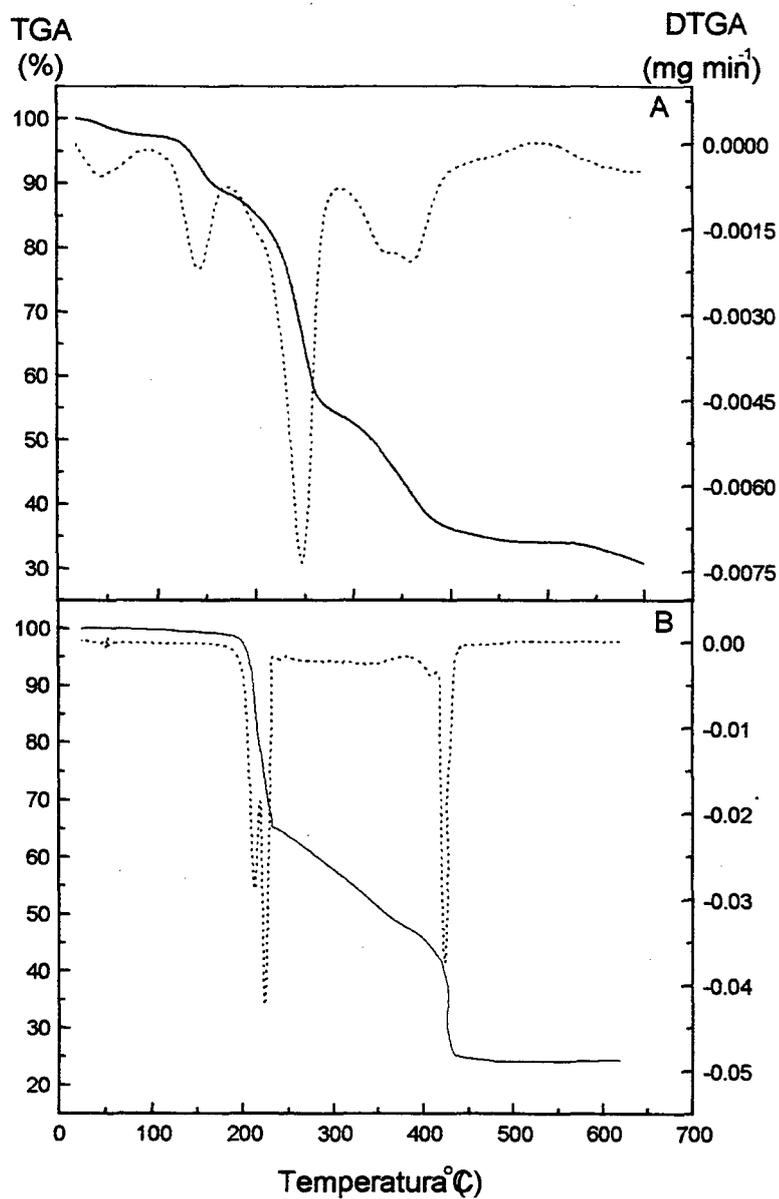


Figura 29. Curvas de TGA/DTGA para a poliamida PFDA-2, na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ : (A) em atmosfera de  $\text{N}_2$  e (B) em ar sintético.

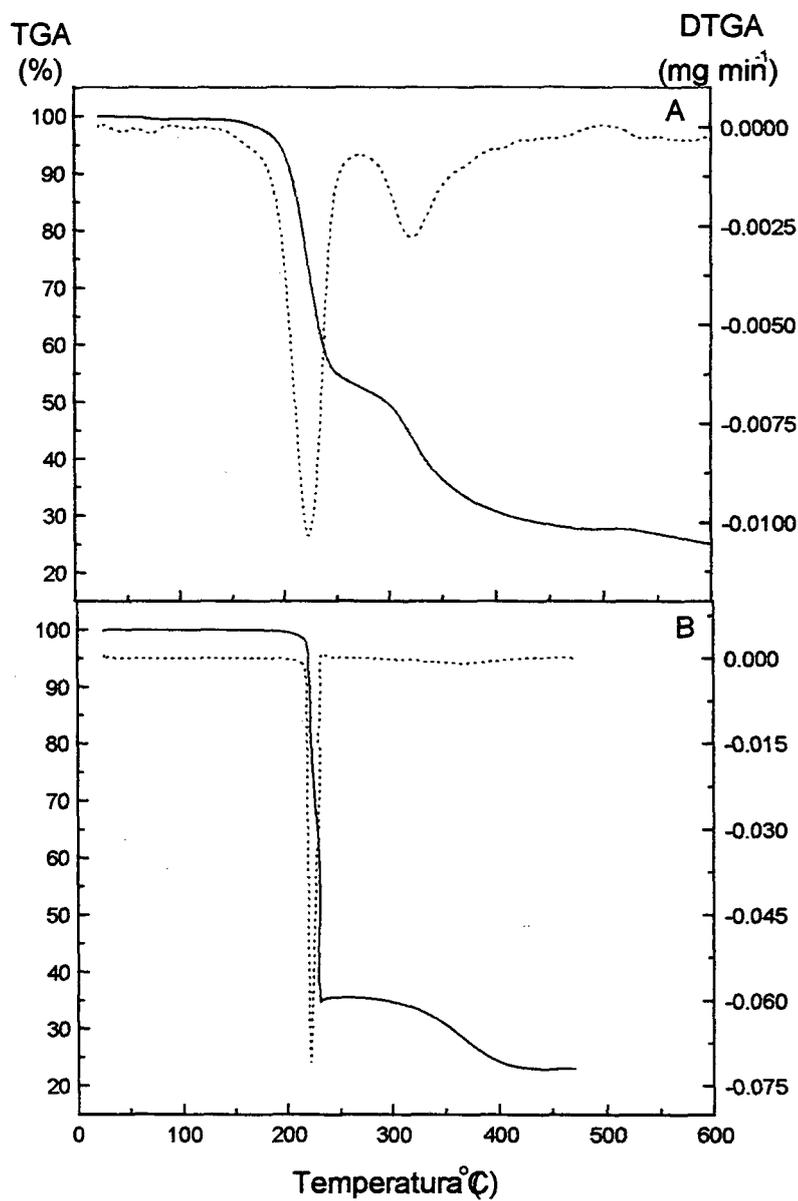


Figura 30. Curvas de TGA/DTGA para a poliamida PFDA-6, na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ : (A) em atmosfera de  $\text{N}_2$  e (B) em ar sintético.

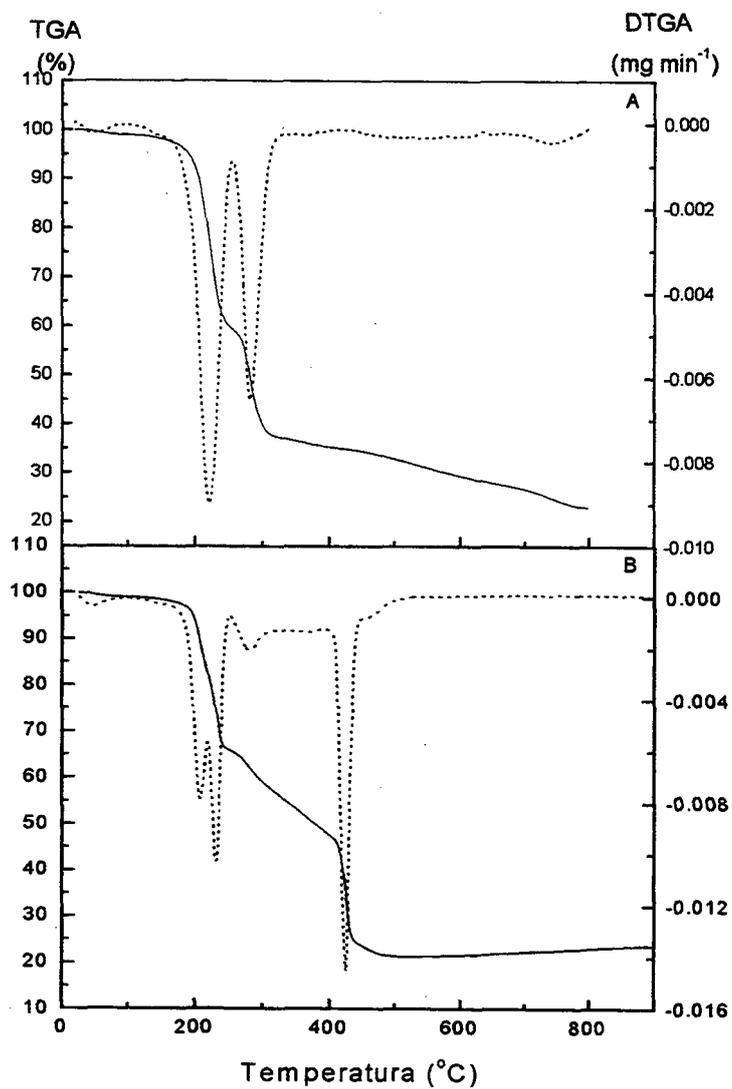


Figura 31. Curvas de TG/DTG para a poliamida PFTA-4, na razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>: (A) em atmosfera de N<sub>2</sub> e (B) em ar sintético.

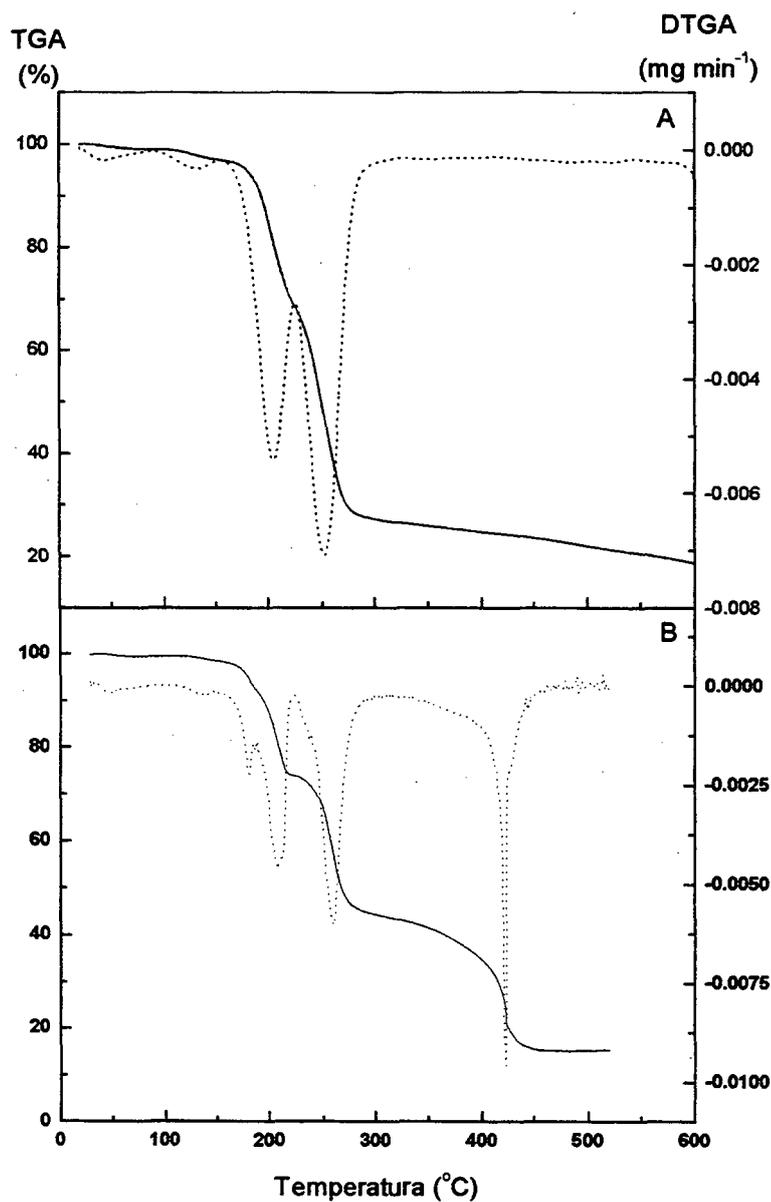


Figura 32. Curvas de TGA/DTGA para a poliamida PFTA-6, na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ : (A) em atmosfera de  $\text{N}_2$  e (B) em ar sintético.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFDA-2 calculados pelo método de Freeman-Carroll.<sup>62</sup>

SISTEMAS	T <sub>máx.</sub> , °C	E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup>	log A	r
PFDA-2 (N <sub>2</sub> )	140	112,8	11,8	0,996
	244	133,0	11,6	0,996
		99,8	6,0	0,996
PFDA-2 (AR)	211	105,4	8,0	0,990
	224	280,0	28,6	0,990

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFDA-6 calculados pelo método de Freeman-Carroll.<sup>62</sup>

SISTEMAS	T <sub>máx.</sub> , °C	E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup>	log A	r
PFDA-6 (N <sub>2</sub> )	220	115,3	10,4	0,990
	320	127,2	8,8	0,993
		91,8	5,3	0,991
PFDA-6 (AR)	220	239,5	22,6	0,998
	368	102,5	5,7	0,998

Tabela 12. Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFTA-4 calculados pelo método de Freeman-Carroll.<sup>62</sup>

SISTEMAS	T <sub>máx.</sub> , °C	E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup>	log A	r
PFTA-4 (N <sub>2</sub> )	222	130,6	12,0	0,998
	284	279,7	24,5	0,988
PFTA-4 (AR)				
	232	144,4	13,6	0,990
	280	125,1	9,3	0,994

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos e termogravimétricos para PFTA-6, calculados pelo método de Freeman-Carroll.<sup>62</sup>

SISTEMAS	T <sub>máx.</sub> , °C	E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup>	Log A	r
PFTA-6 (N <sub>2</sub> )	204	163,0	15,9	0,999
	250	140,2	12,1	0,998
PFTA-6 (AR)				
	206	151,2	14,6	0,990
	258	234,5	21,1	0,995
	420	170,5	10,3	0,990

Os valores de  $E_a$  considerando o primeiro estágio de perda de massa não foram superiores a  $116 \text{ kJ mol}^{-1}$ , com exceção da PFTA-6 em ar. Em geral, valores de  $E_a$  inferiores a  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  ocorrem a baixas temperaturas de degradação e são atribuídos a cisão de ligações fracas em polímeros. Por outro lado, valores altos de  $E_a$  estão associados a cisão randômica da estrutura polimérica. Polipropileno, por exemplo, mostra dois valores de  $E_a$  ( $98,3$  e  $327,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que correspondem exatamente a comportamento acima mencionado.<sup>62</sup> Poliamidas alifáticas, em geral, mostram uma larga faixa de valores de  $E_a$ . Para poliamida-6,6, por exemplo, valores de  $E_a$  na faixa de  $40\text{-}225 \text{ kJ mol}^{-1}$  foram reportados.<sup>63</sup> Para a poliamida-6,10, por outro lado, valores de  $E_a$  na faixa de  $155\text{-}225 \text{ kJ mol}^{-1}$  foram determinados.<sup>67</sup>

Com relação a estabilidade térmica das poliamidas estudadas, em função dos valores de  $E_a$  calculados, não é possível fazer uma análise simplificada. A presença de várias frações de perda de massa curvas TG/DTG, demonstra a complexidade dos mecanismos de decomposição das amostras analisadas. Deste modo, é possível que para uma determinada faixa de temperatura ocorra mudança no mecanismo de decomposição levando a mais de um valor de  $E_a$ . Este fenômeno foi observado no experimento com a PFDA-6, onde na  $T_{\text{max}}$  de  $320^\circ\text{C}$  obteve-se  $E_a$  de  $127,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $91,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Neste caso, dois mecanismos de perda de massa são observados numa mesma faixa de temperatura.

De acordo com as curvas TG/DTG, esperava-se que os valores de  $E_a$  calculados para os eventos em  $\text{N}_2$  sofressem um decréscimo em relação aos eventos em ar. Este comportamento foi observado para a PFTA-4 quando

comparando os valores de  $E_a$  para  $T_{max}$  284°C (N<sub>2</sub>) e  $T_{max}$  280°C (Ar) , cujos valores foram 279,7 e 125,1 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente (Tabela 12). Para a PFTA-6 podem ser comparados os valores com  $T_{max}$  204°C (N<sub>2</sub>) e  $T_{max}$  206°C (Ar), cujos valores foram 163,0 e 151,2 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente (Tabela 13). Por outro lado, nenhuma correlação foi observada nos valores de  $E_a$  calculados para a PFDA-2 e PFDA-6. Nestes casos, provavelmente os mecanismos de perda são mais complexos como demonstrado para o caso da PFDA-6, onde dois valores de  $E_a$  foram encontrados para  $T_{max}$  a 320°C (Tabela 11).

### III-4 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ACOMPANHADA POR FTIR

A decomposição térmica foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, com o objetivo de relacionar as modificações (deslocamentos, supressão e aparecimento de bandas) nos espectros dos resíduos com possíveis mecanismos de degradação.

#### III-4.1 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO Fc, FcCOOH E Fc(COOH)<sub>2</sub>

A temperatura ambiente, as principais bandas de FTIR do ferroceno estão associadas ao estiramento C–H a  $3094\text{ cm}^{-1}$ , C=C a  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $1106\text{ cm}^{-1}$  e deformação C–H a  $1005$  e  $814\text{ cm}^{-1}$  (Figura 34A). Com o aumento da temperatura até  $220^\circ\text{C}$  não ocorreram modificações no espectro sugerindo que a estrutura do Fc ainda permanecia estável. No espectro da amostra aquecida a  $350^\circ\text{C}$ , observou-se sinais de decomposição devido ao desaparecimento da maioria das bandas. No mesmo espectro, observou-se uma banda larga a  $559\text{ cm}^{-1}$  que pode estar relacionada com a formação de óxido de ferro (Figura 34D).

No espectro do FcCOOH à  $25^\circ\text{C}$  mostrado na Figura 35A, as principais bandas estão relacionadas com os estiramentos O–H ( $3443\text{ cm}^{-1}$ ), C–H ( $3088\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ), e deformação C–H ( $821\text{ cm}^{-1}$ ). Após aquecimento à  $150^\circ\text{C}$ , houve uma aparente supressão da banda de carbonila e aparecimento de uma banda fraca a  $1684\text{ cm}^{-1}$ . A partir de  $220^\circ\text{C}$  as bandas entre  $1660$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  sofreram alargamento, e a  $350^\circ\text{C}$  apareceu uma banda larga em  $570\text{ cm}^{-1}$  (Figura 35B e D).

No espectro do  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  à  $25^\circ\text{C}$  mostrado na Figura 36A, destacam-se as bandas de estiramento O-H ( $3432\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1674\text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $1297\text{ cm}^{-1}$ ) e deformação C-H ( $833\text{ cm}^{-1}$ ). Ao contrário do  $\text{FcCOOH}$ , não foram observadas mudanças significativas até  $150^\circ\text{C}$ . A partir de  $220^\circ\text{C}$  ocorreu a supressão da banda de C=O e alargamento de bandas. A  $350^\circ\text{C}$  o espectro apresentou bandas características de umidade e a  $548\text{ cm}^{-1}$  uma banda característica para óxido de ferro.

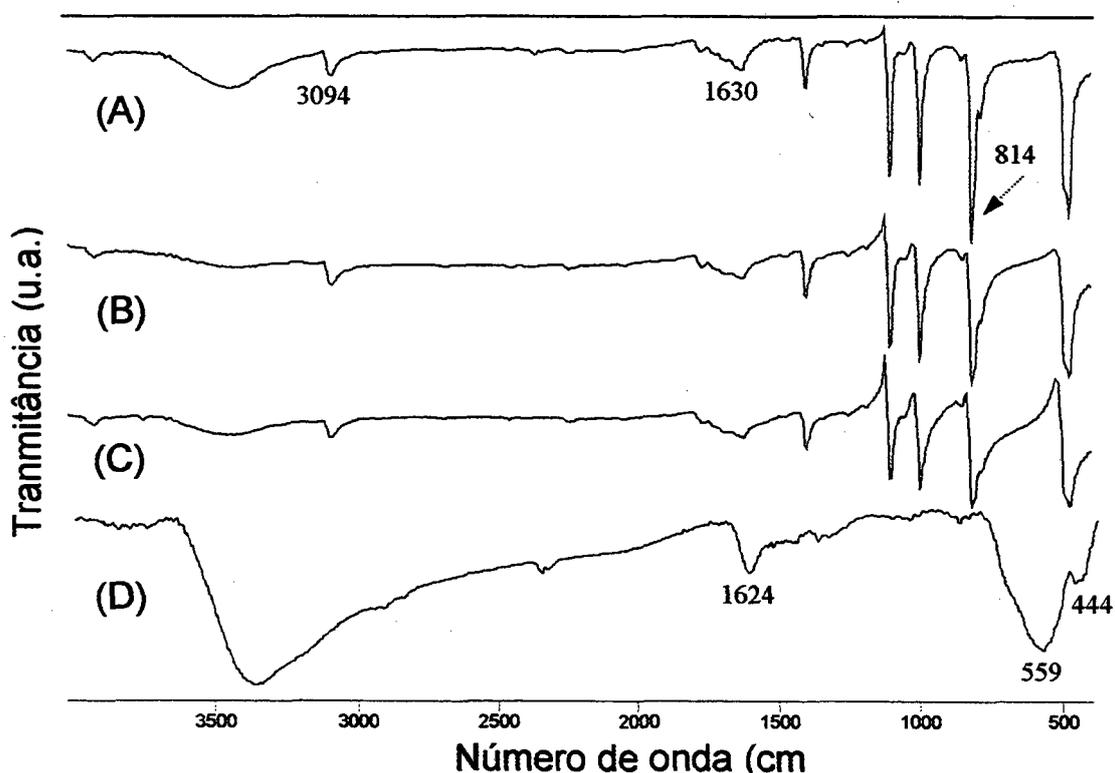


Figura 33. Espectros de FTIR para a degradação térmica do Ferroceno : (A)  $25^\circ\text{C}$ , (B)  $150^\circ\text{C}$ , (C)  $220^\circ\text{C}$  e (D)  $350^\circ\text{C}$ .

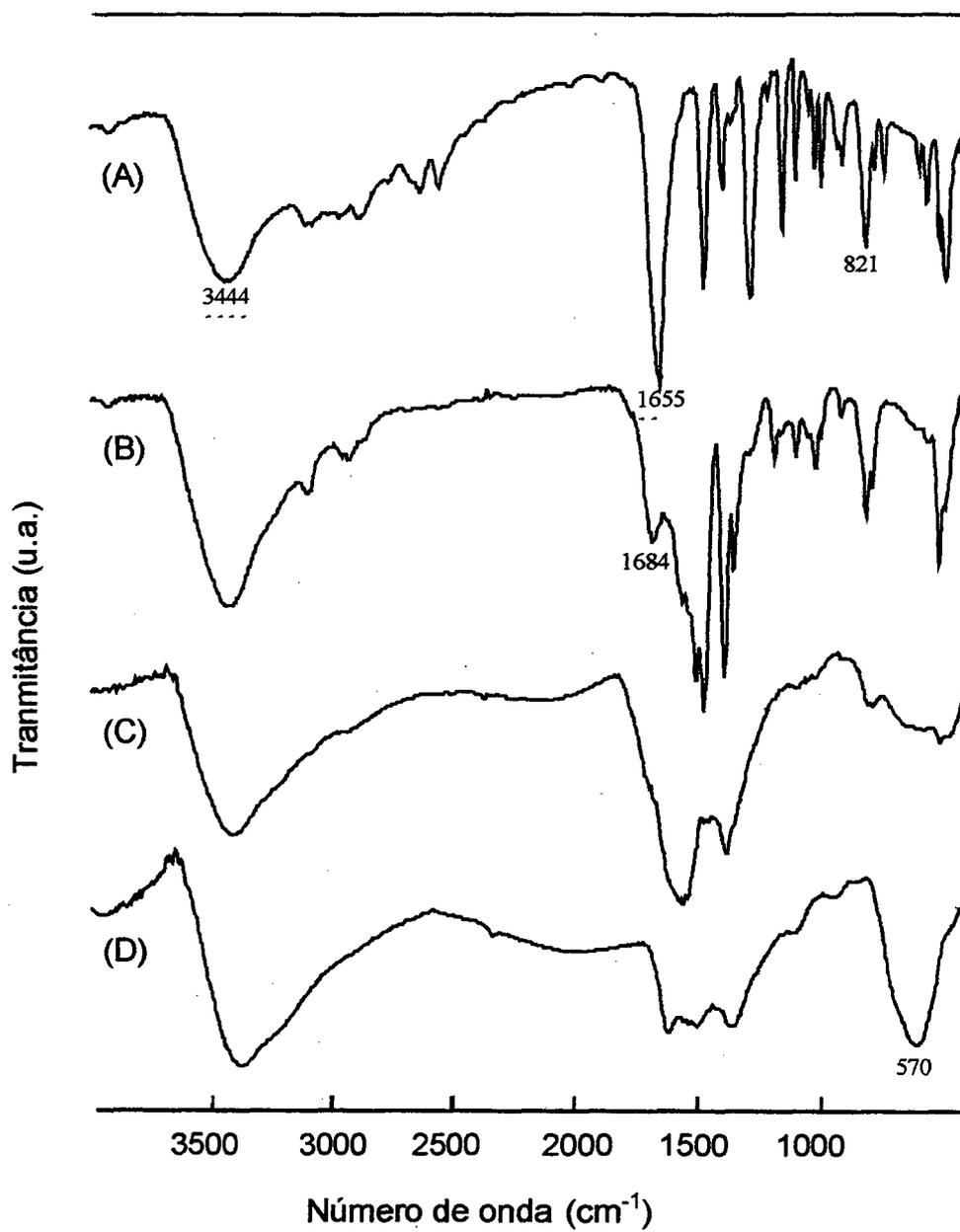


Figura 34. Espectros de FTIR para a degradação térmica do FcCOOH : (A) 25°C, (B) 150°C, (C) 220°C e (D) 350°C.

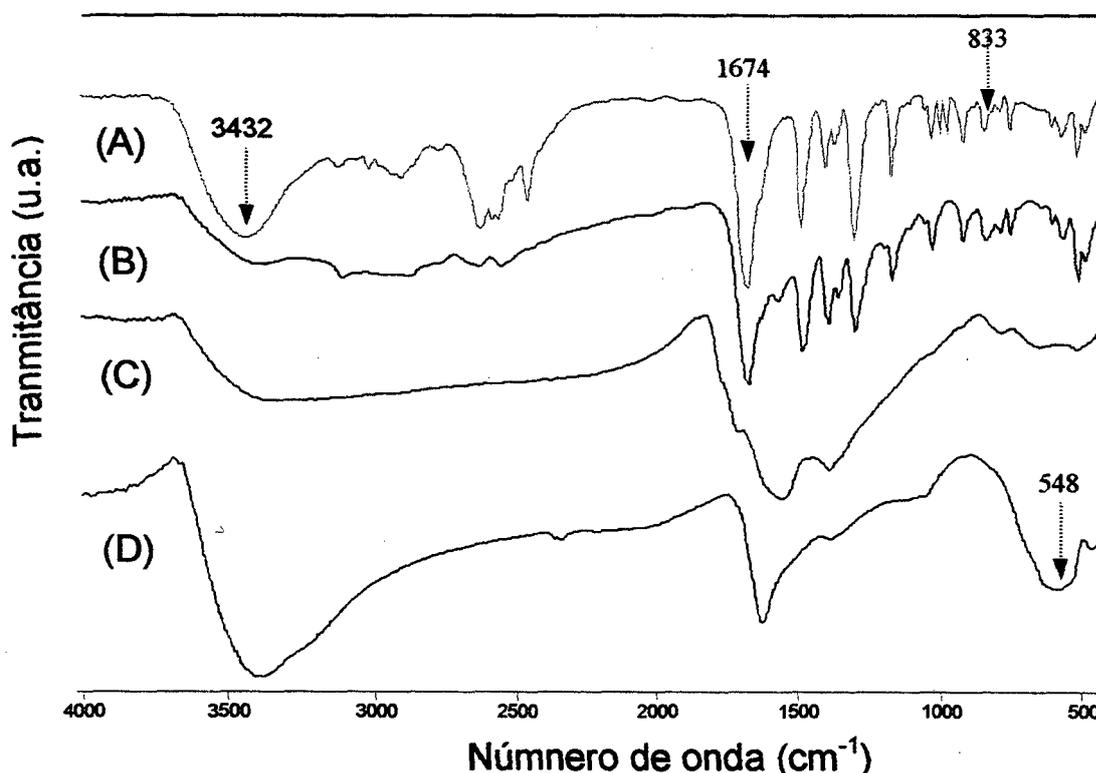


Figura 35. Espectros de FTIR para a degradação térmica do  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$ : (A) 25 °C, (B) 150 °C, (C) 220 °C e (D) 350 °C.

De acordo com os resultados apresentados para os ácidos, o  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  não mostrou sinais de decomposição antes de 150 °C, ou seja, é mais estável do que o monoácido. Este mesmo comportamento foi observado nos estudos termogravimétricos (curvas de TG). A supressão da banda relativa a carbonila pode estar relacionada com a cisão da ligação Cp-COOH.

Um ponto em comum para as três substâncias analisadas foi a presença de uma banda de intensidade de média para forte, na região de 460-580  $\text{cm}^{-1}$ . Estas

bandas são freqüentemente relacionadas a presença de óxido de ferro, que apresenta duas bandas largas nas regiões entre  $430\text{--}480\text{ cm}^{-1}$  e  $520\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ .<sup>64</sup>

### III-4.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS POLIAMIDAS SINTETIZADAS

A estabilidade térmica da PFDA-2 foi avaliada em ar sintético e nitrogênio. Um comportamento semelhante ao dos derivados ácidos, relativamente ao alargamento de bandas na região entre  $1650\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ , foi observado.

A Figura 37A mostra os espectros da PFDA-2 aquecida à  $150\text{ °C}$  (em ar e  $\text{N}_2$ ) e  $220\text{ °C}$  (em  $\text{N}_2$ ). Nos três espectros foi observada uma banda a  $1694\text{ cm}^{-1}$  inexistente no espectro da amostra antes do aquecimento. No entanto, as principais bandas permaneceram inalteradas sugerindo estabilidade até  $220\text{ °C}$  em  $\text{N}_2$ .

Os espectros da PFDA-2 aquecida em ar apresentaram bandas mais largas a partir de  $220\text{ °C}$ , com supressão da banda a  $1694\text{ cm}^{-1}$  e aparecimento de uma banda larga entre  $562\text{--}440\text{ cm}^{-1}$  para a amostra aquecida a  $350\text{ °C}$  (Figura 38D).

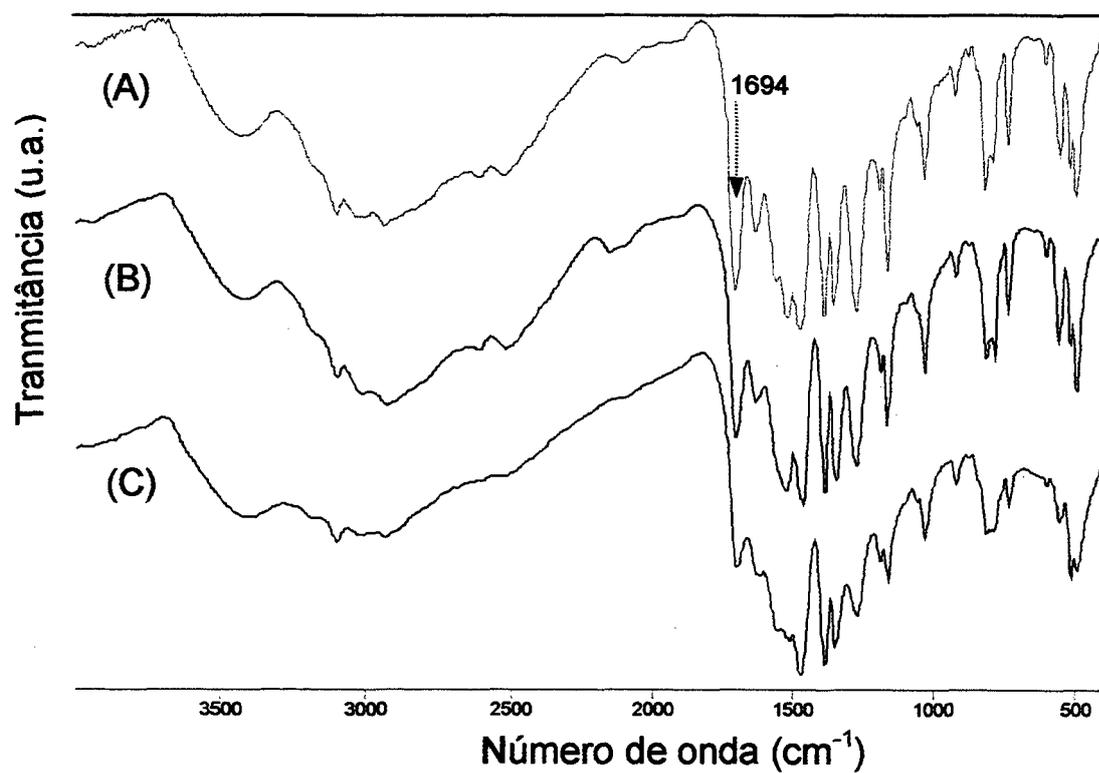


Figura 36. Espectros de FTIR da PFDA-2: (A) 150 °C em ar, (B) 150 °C em N<sub>2</sub>, (C) 220 °C em N<sub>2</sub>.

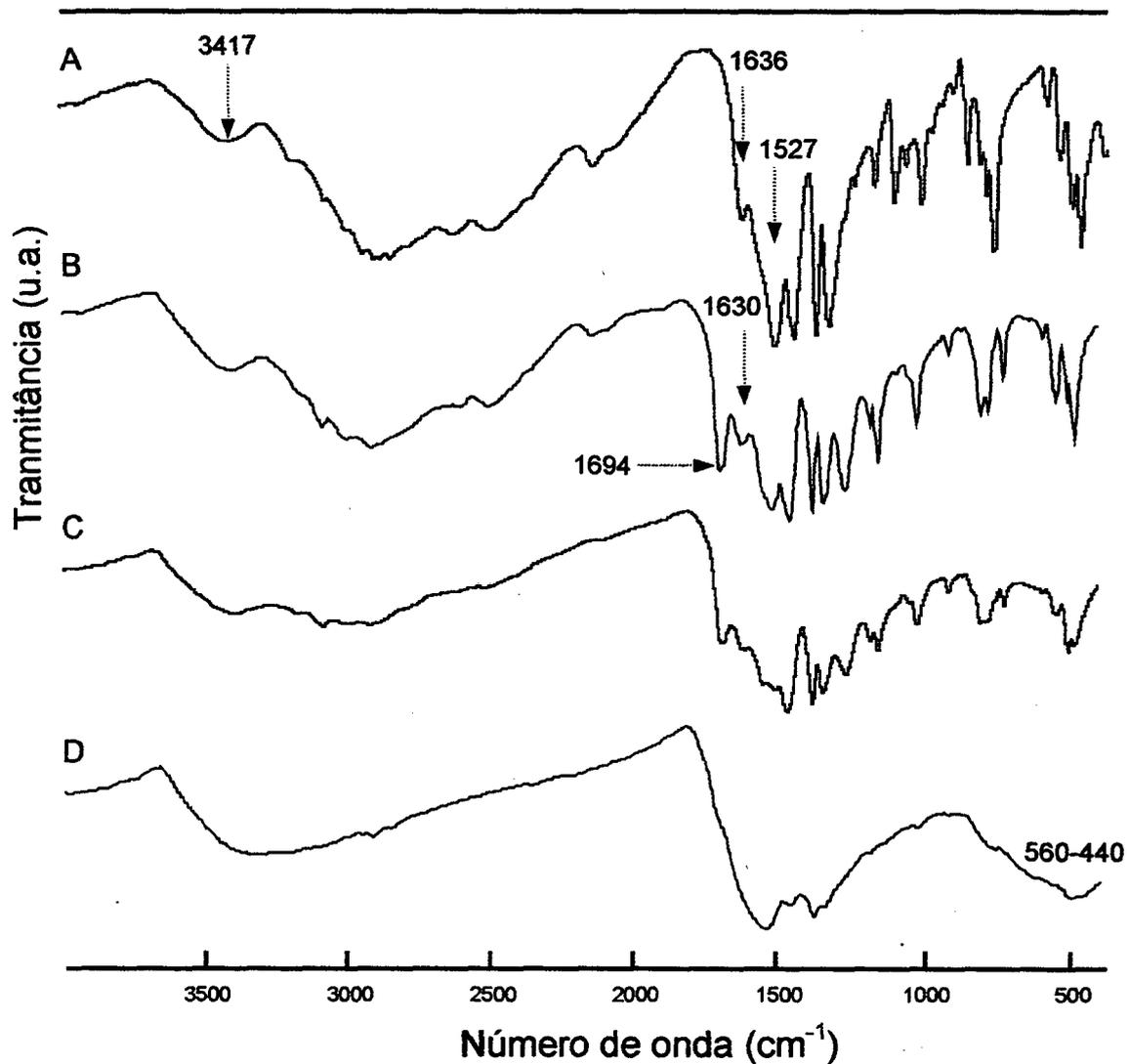


Figura 37. Espectros de FTIR da PFDA-2 em ar: (A) 25 °C , (B) 150 °C, (C) 220 °C e (D) 350 °C.

Para as demais poliamidas o comportamento foi semelhante, ou seja, para as amostras a 150 °C as principais bandas foram preservadas e ocorreu alargamento das bandas a medida em que a temperatura aumentou.

Um aspecto em comum para todas as espécies estudadas é a ocorrência de bandas na região de 560–430  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras aquecidas a 350 °C em ar (Figura 39). Conforme discutido anteriormente, estas bandas devem estar

relacionadas com a formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou seja, uma clara evidência para a decomposição total das poliamidas nesta temperatura. A formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é suportada pelos cálculos de massa residual nas curvas TG, cujos valores percentuais correspondem aproximadamente ao valor esperado para o óxido de ferro. Estes resultados estão apresentados na Tabela 14. .

Tabela 14 – Cálculo do percentual de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em relação as massas residuais na curvas TG.

POLIAMIDA	Massa residual calculada, %	Massa residual encontrada, %
PFDA-2	26,83	23,00
PFDA-6	23,00	29,38
PFTA-4	23,40	23,05
PFTA-6	20,80	24,06

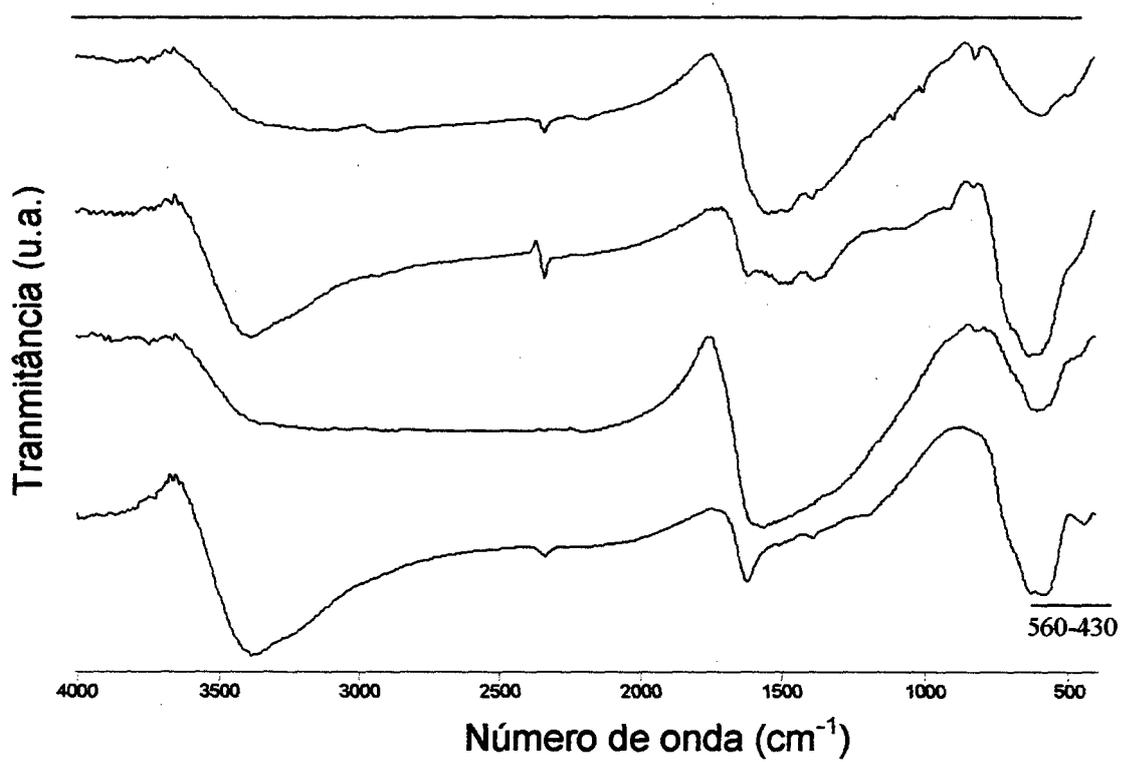


Figura 38 – Espectros de FTIR das amostras aquecidas a 350 °C: (A) PFDA-2, (B) PFDA-6, (C) PFTA-4 e (D) PFTA-6.

Devido a baixa resolução (alargamento das bandas) dos espectros de FTIR após aquecimento (temperatura  $\geq 220^{\circ}\text{C}$ ), não foi possível uma correta atribuição das bandas e em consequência uma análise mais detalhada do mecanismo de decomposição das poliamidas estudadas. O alargamento das bandas, por exemplo, não permitiu acompanhar com clareza a supressão das bandas  $\nu(\text{CO})$  e  $\delta(\text{NH})$  que devem, de acordo com a literatura<sup>37</sup>, estar relacionadas com a cisão das ligações peptídicas. Estudos da decomposição térmica de poliamidas alifáticas como os náilons-6,6 e -6,10, mostraram a presença de bandas relacionadas com a formação de estrutura imida (região de  $1700\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>41</sup> nitrilas,  $\text{CO}_2$  e água.<sup>37</sup>

O comportamento observado em termos dos espectros de FTIR nas reações de decomposição térmica dos sistemas estudados acima sugerem um mecanismo associado a cisão randômica das cadeias das poliamidas. Esta indicação pode ser confirmada pelos diferentes valores de  $E_a$  determinados pelo método de Freeman-Carroll,<sup>62</sup> onde para cada estágio de decomposição nas curvas TG, encontrou-se pelo menos dois valores de  $E_a$ .

## CAPITULO IV – CONCLUSÕES

- A modificação do método de obtenção do ácido 1,1'-ferrocenilmetanóico descrito na literatura, proporcionou maior agilidade no processo e aumento de rendimento reacional.
- As reações via policondensação homogênea em 1,4-dioxano a partir do ácido  $\text{Fc}(\text{COOH})_2$  e diaminas, apresentaram rendimentos superiores as reações de policondensação via cloreto. Este comportamento foi independente do tempo e temperatura de reação.
- A faixa de temperatura de fusão das poliamidas sintetizadas (195-260 °C ) coincidem com as das poliamidas comerciais PA-6, -11 e -6,9.
- A ordem de estabilidade térmica do ferroceno e seus derivados ácidos foi determinada por estudos termogravimétricos (curvas TG) e confirmada pelos cálculos de  $E_a$ :  $\text{Fc} < \text{FcCOOH} < \text{Fc}(\text{COOH})_2$ .
- Para as poliamidas estudadas, as curvas de TG/DTG e os valores de  $E_a$  sugerem um mecanismo de decomposição térmica complexo independentemente da atmosfera utilizada. Os resultados demonstraram uma maior estabilidade térmica para a decomposição em atmosfera de  $\text{N}_2$ .
- Os resultados dos estudos de decomposição térmica monitorada por FTIR mostraram que o processo inicia-se a temperaturas acima de 150 °C para todas as poliamidas sintetizadas. A 350°C os materiais decompõem-se, formando óxido de ferro.

- O valores de  $E_a$  e a complexidade das curvas de TG sugerem que a decomposição das poliamidas estudadas ocorre via cisão randômica da cadeia polimérica.

## **CAPÍTULO V – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

A soma dos resultados obtidos até o momento, apontam para a complementação de estudos que possibilitem o aperfeiçoamento dos métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como investigar outros aspectos como:

- I) ampliar os estudos termoanalíticos envolvendo um número maior de poliamidas, incluindo as aromáticas;
- II) definir ensaios químicos e mecânicos para determinar propriedades físico-químicas das poliamidas;
- III) realizar estudos eletroquímicos dos derivados de ferroceno e poliamidas;
- IV) investigar os efeitos térmicos e eletroquímicos, provocados pela inserção de unidades ferroceno, na cadeia das poliamidas da série PFTA.

## REFERÊNCIAS

- 1 ELIAS, H-G, Macromolecules, 2<sup>a</sup> ed, v1., New York, Plenum Press, 1983.
- 2 SOLOMONS, T. W. G., Organic Chemistry. 5<sup>a</sup> ed. New York. John Wiley and Sons, Inc. 1992.
- 3 MANO, E. B., Polímeros- como materiais de engenharia. São Paulo: Edgard Blücher, 1991. p. 87
- 4 ALGER, M. S. M. Polymer science dictionary. New York. Elsevier Science Publishers LTD. 1990.
- 5 KROSCWITZ, J. I., Concise encyclopedia of polymer science and engineering. New York. J. Wiley. 1990. p. 687.
- 6 BILLMEYER, Jr. F. W. Textbook of polymer science. 3<sup>a</sup> ed. New York. J. Wiley. 1984. p. 430.
- 7 a) ISNIN, R., SALAM, C., KAIFER, A. E. Biomodal cyclodextrin complexation of ferrocene derivatives containing n-alkyl chains of varying length. J. Org. Chem. v. 56(1), p. 35, 1991. b) ALT, H. G., KÖPPL, A. Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization. Chem. Ver. v. 100, p. 1205, 2000.
- 8 RESCONI, L., CAVALLO, L., FAIT, A., et al. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts. Chem. Ver. v.100, p. 1253, 2000.
- 9 SAX, N. I., LEWIS, R. J. Diccionario de Química y de Productos Químicos. Barcelona: Ediciones Omega S.A, 1993.
- 10 PATTERSON, W. J., MCMANUS, S. P., PITTMAN, C. U.Jr. Organometallic Polymers. XXIX. Synthesis and characterization of ferrocene-containing siloxane polymers from bis(dimethylamino)silane-disilanol condensation. J. Polymer Science. v. 12, p.837, 1974.
- 11 GALLOWAY, C. P., RAUCHFUSS, T. B. Giant organometallic networks derived from ferrocenopolysulfides. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. v. 32, No. 9, p. 1319, 1993.
- 12 GAMPER, R. G., FUNKE, P. T., VOLPE, A. A. Synthesis and thermal degradation of some ferrocene-containing polyazines and poly-Schiff bases. J. Polymer Science: parte A-1, v. 9, p. 2137, 1971.
- 13 BOCHMENN, M., LU, J., CANNON, R. D. Synthesis of ferrocene-based redox-active polymers via palladium-catalysed coupling reactions. J. Organomet. Chem., v. 518, p. 97, 1996.
- 14 ARIMOTO, F. S., HAVEN, A. C. Jr. Derivatives of Dicyclopentadienyliron. v.77, p.6295, 1955.
- 15 SLOCUM, D. W., ENGELMANN, T. R., ERNST, C. et al. Metalation of metallocenes. J. Chem. Education. v. 46 (3), p. 144, 1969.
- 16 (a) BEER, P. D., GRAYDON, A. R., JOHNSON, A. O. M. et al. Neutral Ferrocenoyl Receptors for the Selective Recognition and sensing of anionic guests. Inorganic Chemistry, v.36, n. 10, p. 2112, 1997. (b) BEER, P. D., CRANE, C. G., DANKS, J. P. et al. Towards conformationally dependent redox-responsive molecular switches. New polyferrocene bis benzo crown ether receptors. Journal of

Organometallic Chemistry, v. 490, p. 143, 1995.

17 ISNIN, R., SALAM, C., KAIFER, A. E. Biomodal cyclodextrin.complexation of ferrocene derivatives containing n-alkyl chains of varying length. J. Org. Chem. p. 35, v. 56, 1991.

18 GODÍNEZ, L. A. et al. Calorimetric studies on the complexation of several ferrocene derivatives by  $\alpha$ - and  $\beta$ -Cyclodextrin. Effects of urea on the thermodynamics parameters. J. Phys. Chem. v. 99, p. 17449, 1995.

19 HOU, S-F; FANG, H-Q; CHEN, H-Y. An amperometric enzyme electrode for glucose using immobilized glucose oxidase in a ferrocene attached poly(4-vinylpyridine) multilayer film. Analytical Letters, v. 30(9), p. 1631, 1997.

20 MILAGRES, B. G.; KUBOTA, L. T.; OLIVEIRA, N. G. de. Immobilized ferrocene and glucose oxidase on titanium (IV) oxide grafted onto a silica gel surface and its application as na amperometric glucose biosensor. Eletroanalysis, v.8(5), p. 489, 1996.

21 YU, C. J., WANG, H., WAN, Y. J. et al. 2'-ribose-ferrocene oligonucleotides for eletronic detection of nucleic acids. J. Org. Chem. v. 66(9), p. 2937, 2001.

22 FOUCHER, D. A., TANG, B.-Z., MANNERS, I. Ring-Openig Polymerization of Strained, Ring-Tited Ferrocenophanes: A route to high molecular weight poly(ferrocenylsilanes). J. Am. Chem. Soc. v. 114, p. 6246-6248, 1992.

23 NELSON, J. M., RENGEL, H., MANNERS, I..Ring-Opening polymerization of [2]Ferrocenophanes with a hydrocarbon bridge: Synthesis of poly(ferrocenenylethylenes). J. Am. Chem. Soc., v. 115, p. 7035, 1993.

24 GALLOWAY, C. P., RAUCHFUSS, T. B. Giant Organometallic networks derived from ferrocenepolysulfides. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v. 32, n.9, p. 1319-1321, 1993.

25 MANERS, I. Chain metal. Chem.Britain. p. 46, 1996.

26 GAMPER, R. G. FUNKE, P. T., VOLPE, A. A. Synthesis and Thermal degradation of some ferrocene-containing polyazines and poly-Schiff bases. J. Of Polymer Science: part A-1, v. 9, p. 2137, 1971.

27 KISHORE, K., KANNAN, P., IYANAR, K. Syntesis, Characterization, and Fire Retardany of Ferrocene Containing Polyphosphate Esters. J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v. 29, p. 1039-1044, 1991.

28 CARTY, P.; GRANT, J.; METCALFE, E. Flame-retardancy and smoke-suppression studies on ferrocene derivatives in PVC. Applied organomet. chem., v. 10(2), p.101, 1996.

29 Hatozaki, O., ANSON, F. C. Diffusion coefficients of intrinsically electroactive polyelectrolytes and of counterions bound to them. J. Phys. Chem., v. 100(20), p. 8448, 1996. Disponível na internet <http://acsinfo.acs.org/plweb/journals/jpchax/100/i20/html/jp953740g.html>.

30 TATSUMA, T., OYAMA, N. Macromolecule-Metal complexes exhibiting phase transition. Polymers for Advanced Tecnologies, v. 8, p. 534, 1997.

31 a) MANNERS, I. MASSEY, J. A, KULBABA, K., WINNIK, M. A. Solution characterization of the novel organometallic polymer poly(ferrocenyldimethylsilane). J. Polymer Sci. Part B-Polymer Physics. v. 38(23), p. 3032, 2000. b) MANNERS, I. Ring-Opening Polymerization of

- matallocenophanes: A new route to transition metal-based polymerst. Advances Organomet. Chem., v. 37, p. 131, 1995.
- 32 NELSON, L. D., COX, M. Lehninger Principles of Biochemistry. Worth Publishers, New York, 2000.
- 33 SANDLER, S. R., KARO, W. Polymer syntheses, 2<sup>a</sup> edition, New York. Academic Press, INC. 1992, v. 1, p. 111.
- 34 a) SAUNDERS, K. J. Organic Polymer Chemistry. 2<sup>a</sup> edition. New York. Chapman and Hall, 1988. p. 191. b) KROSCWITZ, J. I. High performance polymers and composites. New York. John Wiley & Sons, Inc. 1991.
- 35 ODIAN, G. Principles of polymerrization. 3<sup>a</sup> edition. New York. A wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc. 1991. p. 102.
- 36 Wittberker, E. L., Morgan, P. W. Interfacial Polycondensation I. J. Pol. Sci., v. 40, p. 289, 1959.
- 37 LUDERWALD, L., MERZ, F. Angew. Makromol. Chem. v. 74, p. 165, 1978. apud SVOBODA, M., SCHNEIDER, B., STOKR, J. Infrared spectroscopic study of the products of thermal degradation of polyamides in inert atmosphere. Collect. Czech. Chem. Commun. v. 56, p. 1461, 1991.
- 38 KAMERBECK, G., KROES, H., GROTE, W., Soc. Chem. Ind. Monogr. n. 13, p.357, 1961.
- 39 LEVCHIK, S., WEIL, E. D., LEWIN, M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. Polym. Int.v. 48, p. 532, 1999.
- 40 a) LEVCHIK, S. V., COSTA, L., CAMINO, G. Polym Degrad Stab. v. 36, p.229, 1992. apud LEVCHIK, S., WEIL, E. D., LEWIN, M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. Polym. Int.v. 48, p. 532, 1999. b) HORNSBY, P. R., WANG, J. ROTHON, R. et al. apude LEVCHIK, S., WEIL, E. D., LEWIN, M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. Polym. Int.v. 48, p. 532, 1999.
- 41 LEVCHIK, S. V., COSTA, L. CAMINO, G. Polym Degrad Stab. v. 36, p. 43, 1994. apud LEVCHIK, S., WEIL, E. D., LEWIN, M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. Polym. Int.v. 48, p. 532, 1999.
- 42 IMAI, Y., A new facile and rapid synthesis of polyamides and polyimides by microwave-assisted polycondesation. In: HEDRICK, J. L., LABADIE, J. W., Step-Growth polymers for high-performance material – New synthetic methods. California, A naheim. p. 420, 1996. ACS. Sympsiuum series 624. A naheim.
- 43 a)PITTMAN, C. U. Jr. Ferrocene-Containing polyesters and polyamides J. Polymer Science: Parte A-1, v. 6, p.1687, 1968., b) KNOBLOCH, F. W., RAUSCHER, W. H. Condensation Polymers of Ferrocene Derivatives. J. Pol. Sci., v. 54, p. 651, 1961.
- 44 PERRIN D.D., ARMAREGO, W. L. F. Purification of laboratory chemicals. 3<sup>rd</sup> Edition, Pergamon Press, São Paulo, 1988.
- 45 BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis – Technyque and aplication. Chapman and Hall. London. Apude ref. SANTOS, A. V. dos. p-Toluenosulfonatos de Terras Raras Hidratados: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico em Diferentes Atmosferas. Tese de Doutorado. IQ-USP. São Paulo, 1998.
- 46 BENKESER, R. A., GOGGIN, D., SCHROLL, G. A route to monosubstituted ferrocene compounds. J. Am. Chem. Soc. v. 76, p 4025, 1954.
- 47 GOLDBERG, S. I., KEITH, L. H., PROKOPOV, T. S. A convenient preparation

- fo monolithioferrocene. Org. Chem. v. 28, p. 850, 1962
- 48 RAUSCH, M. D., CIAPPENELLI, D. J. Organometallic  $\pi$ -complexes XII. The metalation of benzene and ferrocene by n-butyllithium-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine. J. Organometal. Chem. v. 10, p. 127, 1967
- 49 SCHLÖGL, K., Über ferrocen-aminosäuren und verwandte verbindungen. Monatsh Chem. V. 88, p. 601, 1957.
- 50 LAU, H. H., HART, H. Preparation and hydrolysis of crystalline ferrocenoyl chloride. J. Organic Chem., v. 24, p. 280, 1959.
- 51 a) OZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Japan. v. 38, p.1881, 1965. b) OZAWA, T. Thermal Anal., v.7, p. 601, 1975.
- 52 a) Catalog Handbook of Fine Chemicals. 1996. P. 719, Sigma-Aldrich Química Brasil Ltda.
- 53 POUCHERT, C. J., The Aldrich Libraly of Interfacial Spectra. 3<sup>rd</sup> edition, Aldrich Chemical Company, INC. 1981, p. 1564.
- 54 RAUSCH, M., SHAW, P, MAYO, D., et al. Derivatives of ferrocene. V. The preparation of some N-substituted ferrocenecarboxamides. J. Org. Chem., v. 23, p. 505, 1958.
- 55 HERRICK, R. S., JARRET, R. M., CURRAN, T. P., et al. Ordered Conformation in bis(amino acid) derivatives of 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid. Tetrahedron Letter, v. 37 (30), p. 5289, 1996.
- 56 YUAN, Y-F., ZHANG, L-Y., CHENG, J-P et al. Electrochemical behaviour of ferrocenyl-containg acyl thiourea derivatives. Transition Met. Chem. v. 2, p. 1, 1997.
- 57 LIU, A., MAJUMDAR, A., HU, W., et al. NMR detection of N-H- - - O=C hydrogen bonds in <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N-labeled nucleic acids. J. Am. Chem. Soc. v. 122, p. 3206, 2000.
- 58 YUAN, Y-F, YE, S-M, ZHANG, L-Y, et al. Studies on intramolecular hydrogen bonding of 1,1'-bis(N-formyl-N'-p-chlorophenylthiourea)ferrocene. Inorg. Chim. Acta. v.256, p. 313, 1997
- 59 OKAMURA, T-A; SAKAUYE, K.; UEYAMA, N., et al. An Amide-Linked Ferrocene Dimer, [(CH<sub>3</sub>CONHC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONHC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONHC<sub>3</sub>)]. Formation of inter- and intramolecular NH—O=C hydrogen bonds. Inorg. Chem. v. 37, p. 6731, 1998
- 60 GELLMAN, S. H., DADO, G. P., LIANG, G-B., et al. Conforamtion-Directing Effects os a Single Intramolecular Amide-Amide Hidrogen Bond: Variable-Temperature NMR and IR Studies on a Homologous Diamine Series.J. Am. Chem. Soc., v. 113, p.1164, 1991.
- 61 FREEMAN, E. S., CARROLL, B., J. Phys. Chem., v.62, p.394, 1958.
- 63 LEVCHIK, S. V., COSTA, L. CAMINO, G. Effect of fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of alifatic polyamides. Parte III – Polyamides 6.6 and 6.10. Polymer Deg. and Stab. v. 43, p. 43, 1994.
- 64 SIDENEY, P. L. Handbook of Inorganic Compounds, CRC Press, 1995.

**POLIFERROCENILAMIDAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO  
E PROPRIEDADES TÉRMICAS**

**ANTÔNIO CARLOS DE SOUZA**

**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA  
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR**

**Prof. Dr. Valdir Soldi  
Orientador e Coordenador do Programa de  
Pós-Graduação em Química**

**BANCA EXAMINADORA**

  
**Prof. Dr. Clovis Peppe (UFSC)**

**Prof. Dr. Clodoaldo Machado (FURB)**

**Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento (UFSC)**

**Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha (UFSC)**

**Profa. Dra. Tereza Cristina R. de Souza (UFSC)**