



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO POLÍMERO CONJUGADO
OBTIDO A PARTIR DE RESORCINOL BIFORMILADO E NORBIXINA**

EDILSON SOUSA COELHO

Orientador: Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana

TERESINA

2019

EDILSON SOUSA COELHO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO POLÍMERO CONJUGADO
OBTIDO A PARTIR DE RESORCINOL BIFORMILADO E NORBIXINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, sob orientação da Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

TERESINA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Coelho, Edilson Sousa

C672p Produção e caracterização de um novo polímero conjugado obtido a partir de resorcinol biformilado e norbixina / Edilson Sousa Coelho. - 2019.
81 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do Piauí, Campus Teresina Central, 2019.

Orientador : Prof Dr. Vicente Galber Freitas Viana.

1. Norbixina. 2. Resorcinol. 3. Copolímero. 4. Semicondutor. I.Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Denise de Paula Veras CRB 3/962



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ - IFPI
CAMPUS TERESINA CENTRAL / DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS / PPG-EM
Praça da Liberdade, 1597 - Centro - Teresina - PI CEP. 64.000-040
Fone: (86) 3131 – 9468, endereço eletrônico: <http://ppgem.ifpi.edu.br/home>

EDILSON SOUSA COELHO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO POLÍMERO CONJUGADO
OBTIDO A PARTIR DE RESORCINOL BIFORMILADO E NORBIXINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 12/12/2019

BANCA EXAMINADORA

Assinado no original

Prof. Dr. Vicente Galber Freitas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI
Orientador

Assinado no original

Prof^a. Dr^a. Deuzuita dos Santos Freitas Viana
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI
Avaliadora Interna

Assinado no original

Prof. Dr. Angel Alberto Hidalgo
Universidade Federal do Piauí (UFPI)
Avaliador Externo

Dedico este trabalho a minha família, por todo o
amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte inesgotável de amor e bondade.

A minha esposa, Wenia da Silva Moura, grande exemplo de coragem e superação, a quem eu agradeço com um singelo: eu te amo!

Ao Professor Dr. Vicente Galber Freitas Viana, pela generosidade de compartilhar suas ideias que culminaram nesse trabalho, pela confiança e orientações.

À Professora Dr. Deuzuíta dos Santos Freitas Viana, pelas inúmeras e precisas intervenções que se revelaram necessárias.

Ao Professor Dr. Angel Alberto Hidalgo, pela importante contribuição no aperfeiçoamento dessa pesquisa.

Ao amigo Francisco das Chagas de Melo Brito, pelos conselhos e aprendizado.

Ao corpo docente do PPGEM-IFPI, por compartilharem voluntariamente seus conhecimentos, em especial aos professores: Ayrton de Sá Brandim, Deuzuíta dos Santos Freitas Viana, Haroldo R. Alves de Macêdo, Hudson Chagas dos Santos, José F. Reis Sobrinho, Luiz Fernando Meneses, Maria de Fátima Salgado, Roberto Arruda L. Soares, Rodolpho Carvalho Leite.

Aos colegas de turma (PPGEM-2018.1), pela solidariedade e companheirismo: Anderson de Oliveira Freire, Brehno Narciso de Castro Oliveira, Carlos Henrique Leal Viana, Daniel Machado Oliveira, Hebert Vieira da Silva Junior, Igor Antonio de Oliveira Carvalho, Ivan Figueiredo Barreto, Janiel Fontineles Silva, Joao Paulo dos Santos Silva, Lucas Silva Costa, Mariana Melo Meneses, Max Wagno Mascarenhas dos Santos, Pablo Juan Lopes e Silva Santos, Ronildo Brandao da Silva, Sidney Teles da Silva, Valney Moura da Silva, Vanessa Ribeiro Castro, Wallyson Rodrigo Moraes de Oliveira.

Aos servidores do IFPI que de alguma maneira complementaram as atividades docentes do programa: André, Douglas, Francílio, Kadu, Renata, entre outros.

Por fim, agradeço aos colegas: Ismagno (UESPI), Henrique Miller (IFPI) e Flávio (IFPI), pelas várias parcerias de sucesso.

Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.

Isaac Newton

Deus não joga dados com o universo

(Albert Einstein)

RESUMO

Polímeros conjugados são estudados a mais de três décadas. Atualmente, os os polímeros conjugados são estudados para produção de dispositivos emissores de luz (LED) entre outras aplicações eletroeletrônicas. Apesar do notável avanço nessa área, existem poucos trabalhos que buscam ampliar a oferta de novos materiais dessa natureza. Assim, o objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar um novo polímero conjugado a partir da Norbixina - um carotenoide encontrado no urucum (*Bixa orellana L.*) – e do Resorcinol Biformilado, o qual recebeu a denominação de PRFN. De início, a Norbixina foi obtida a partir da saponificação da bixina. O Resorcinol foi Biformilado a partir do clorofórmio em meio básico. Os dois monômeros foram previamente tratados e purificados para serem utilizados na síntese do polímero que ocorreu na presença do catalisador anilina em refluxo por vinte e quatro horas. Os resultados de infravermelho revelaram bandas de absorção típicas de estiramento de CH (2972 e 2928 cm^{-1}), remanescentes da estrutura da Norbixina, e vibrações de grupos aromáticos (1615 cm^{-1}), atribuídos ao Resorcinol Biformilado. As curvas de medidas térmicas (TG, DTG e DSC) mostram que o novo material possui boa estabilidade térmica, podendo ser constatado que o PRFN degrada a partir de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TG). Através da análise de fluorescência constatou-se que o polímero apresentou um pico de emissão fotoluminescente na região do azul. A combinação de boas propriedades estruturais desse polímero, sua facilidade de fabricação e emissão de luz na parte azul do espectro sugerem que o novo material pode ser usado para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (LEDs).

Palavras-chave: Norbixina, Resorcinol, Copolímero, Semicondutor.

ABSTRACT

Conjugated polymers have been studied for more than three decades. Initially, the research was focused on the use of this type of material as an active layer in the production of light-emitting devices (LED). Currently, studies include several other electronic applications. Despite the remarkable advance in this area, there are few studies that seek to expand the supply of new materials of this nature. Thus, the objective of this work was to produce and characterize a new polymer conjugated from Norbixin - a carotenoid found in the annatto (*Bixa orellana* L.) – and the Resorcinol Biformilado, which received the name prfn. At first, Norbixin was obtained from the saponification of bixin. Resorcinol was Biphormilated from chloroform in basic medium. The two monomers were previously treated and purified to be used in polymer synthesis that occurred in the presence of the anilin catalyst in reflux for twenty-four hours. Infrared results revealed typical CH stretch absorption bands (2972 and 2928 cm^{-1}), remnants of the Norbixin structure, and vibrations of aromatic groups (1615 cm^{-1}), attributed to The Biformynol Resorcinol. The curves of thermal measurements (TG, DTG and DSC) show that the new material has good thermal stability, and it can be found that the PRFN degrades from $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TG). Through fluorescence analysis it was found that the polymer presented a peak of photoluminescent emission in the blue region. The combination of good structural properties of this polymer, its ease of manufacturing and emission of light on the blue part of the spectrum suggest that the new material can be used for the development of light emitting devices (LEDs).

Keywords: Norbixin, Resorcinol, Copolymer, Semiconductor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de policondensação: metodologia de Knoevenagel.....	26
Figura 2 - Fórmula estrutural, nome e energia de gap de alguns polímeros conjugados.....	27
Figura 3 - Representação dos orbitais pi (π) e sigma (σ) entre dois átomos de carbono	28
Figura 4 - Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes. As setas para baixo e para cima representam os elétrons com spin down e up, respectivamente.....	29
Figura 5 - Representação esquemática do processo de formação de bandas contínuas de energia semelhantes às bandas de valência e condução dos semicondutores inorgânicos.....	30
Figura 6 - Ilustração do modelo físico teórico de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação efetiva e valores de E_g referente a cada segmento.....	31
Figura 7 - Representação estatística dos níveis HOMO e LUMO mostrando as regiões de banda proibida	32
Figura 8 - Geometrias conformacionais do poliacetileno: <i>cis</i> -poliacetileno (tipo quinoide e aromático) e <i>trans</i> -poliacetileno (tipo A e tipo B)	33
Figura 9 - Diagramas de energia do estado fundamental para as geometrias conformacionais do poliacetileno: (a) tipo A e B (<i>trans</i> -PA) e (b) tipo aromática e quinoide (<i>cis</i> -PA)	34
Figura 10 - Formação de um sóliton neutro em uma cadeia de <i>trans</i> -PA a partir do tipo A e B.....	34
Figura 11 - Diagrama de bandas dos sólitons positivo, neutro e negativo, sucessivamente. Spin up: seta para cima, Spin down: seta para baixo	35
Figura 12 - Geometrias conformacionais do politiofeno: tipo aromática e tipo quinoide.....	36
Figura 13 - Representação do diagrama de bandas dos pôlarons positivo e negativo e bipôlarons positivo e negativo contendo as relações de carga e spin.....	37
Figura 14 - Diagrama de bandas do éxciton-pôlaron singleto e do éxciton-pôlaron tripleto em uma cadeia de politiofeno	38
Figura 15 - Estrutura Molecular do Resorcinol	39
Figura 16 – Estrutura da norbixina (<i>Trans</i> e <i>Cis</i>).....	40
Figura 17 - Fluxograma das etapas experimentais realizadas na pesquisa	43
Figura 18 - Reação de Formilação do Resorcinol	46
Figura 19 - Esquema reacional da síntese do copolímero conjugado	47
Figura 20 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise FT-IR	48

Figura 21 - Imagens dos equipamentos e utensílios utilizados na análise UV-VIS	49
Figura 22 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise de Fotoluminescência	50
Figura 23 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise por EDS.....	50
Figura 24 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise de difração de raios-X.....	51
Figura 25 - Medidor de Ponto de Fusão Digital Microprocessado da Gehaka.....	52
Figura 26 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise das medidas térmicas.....	53
Figura 27 - Equipamentos utilizados para realizar imagens morfológicas das amostras.....	54
Figura 28 - Polímero de Ressorcionol Biformilado com Norbixina (PRFN)	56
Figura 29 - Espectro de transmitância no infravermelho da Norbixina	57
Figura 30 - Espectro de transmitância no infravermelho dos dois tipos de resorcinol.....	58
Figura 31 - Espectro de transmitância no infravermelho dos dois tipos de resorcinol.....	59
Figura 32 - Espectro de absorção no infravermelho Copolímero PRFN.....	61
Figura 33 - Análise espectroscópica UV-VIS.....	62
Figura 34 - Análise espectroscópica de fotoluminescência do polímero conjugado (PRFN).....	63
Figura 35 - Análise espectroscópica: UV-VIS e fotoluminescência	64
Figura 36 - Espectro de raio-X do Resorcinol, Norbixina e do PRFN	67
Figura 37 - Curvas (a) TG e (b) DTG do Resorcinol, da Norbixina e do PRFN	68
Figura 38 - Curvas de DSC do Resorcinol, Norbixina e do PRFN.....	70
Figura 39 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de Norbixina (a, b), Resorcinol Biformilado (c, d) e PRFN (e, f)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de reagentes, equipamentos e utensílios empregados na síntese do polímero PRFN.	44
Tabela 2 - Resultado qualitativo e quantitativo das análises de EDS	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Proposta de classificação dos polímeros.....	24
--	-----------

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

cm	Centímetro
cm ⁻¹	Comprimento de onda
°C	Graus Celsius
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	<i>X-ray Diffraction</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
g	grama
IFPI	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
mg	Miligrama
min	minuto
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
mW	Miliwatts
OLED	Organi Light Emitting Diodes
OPVC	Organic Photovoltaic Cell
PA	Poliacetileno
PL	Fotoluminescência
PPGEM	Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais
PRFN	Polímero de Resorcinol Biformilado e Norbixina
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

α Alfa

β Beta

Å Angström

% Porcentagem

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE QUADROS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
SUMÁRIO	17
1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 GERAL	21
2.2 ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 POLÍMEROS	22
3.1.1 Definição	22
3.1.2 Breve histórico	22
3.1.3 Propostas de classificação	23
3.2 POLIMERIZAÇÃO	24
3.2.1 Reação de Knoevenagel	25
3.3 POLÍMEROS CONJUGADOS.....	26
3.4 RESORCINOL BIFORMILADO	39
3.5 NORBIXINA.....	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 MATERIAIS	44
4.2 MÉTODOS	45
4.2.1 Processamento da norbixina	45
4.2.2 Formilação do resorcinol.....	45
4.2.3 Síntese do copolímero conjugado	46

4.2.4 Análises de caracterização.....	47
4.2.4.1 Análise por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	48
4.2.4.2 Análise por espectroscopia de absorção: UV-VIS	48
4.2.4.3 Análise por espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	49
4.2.4.4 Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	50
4.2.4.5 Análise por difração de raios X.....	51
4.2.4.6 Medidas térmicas	52
4.2.4.7 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	56
5.1.1 Norbixina.....	56
5.1.2 Resorcinol e Resorcinol Biformilado.....	58
5.1.3 Copolímero PRFN.....	60
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	61
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO: FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)	63
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	64
5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	66
5.6 MEDIDAS TÉRMICAS (TG, DTG e DSC)	67
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	70
6 CONCLUSÃO	73
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o desenvolvimento econômico dos países demandam níveis crescentes de energia, sobretudo, de fontes renováveis. Por outro lado, o consumo provoca efeitos indesejáveis ao meio ambiente, constatado principalmente pelo aumento da concentração de gás carbônico na atmosfera (DIAS, SILVA, 2012; CAMPOS et al., 2018).

Desafiados por esse cenário, uma parte da comunidade científica vem desenvolvendo estudos pautados em duas estratégias. A primeira trata da substituição de dispositivos e equipamentos de pouca eficiência energética por outros mais eficientes, reduzindo a demanda por energia. A outra está ligada ao aproveitamento de fontes limpas, como a solar, aumentando a oferta de energia (SHIRAKAWA et al., 1977; BURROUGHERS et al., 1990; HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; HAZY et al., 2011; DIAS, SILVA, 2012; CAMPOS et al., 2018).

Dessa forma, há grupos de pesquisa interessados em desenvolver novas tecnologias baseadas em materiais orgânicos, em especial, as que utilizam polímeros conjugados. Esse tipo de material pode ser aproveitado tanto na fabricação de dispositivos que consomem menos energia, caso dos diodos emissores de luz orgânicos – OLED (Organic Light Emitting Diodes), como no aproveitamento da maior fonte de energia já conhecida, o sol, neste caso, servindo como camada ativa de células fotovoltaicas orgânicas – OPVC (Organic Photovoltaic Cell) (SHIRAKAWA et al., 1977; BURROUGHERS et al., 1990; OLIVEIRA et al., 2006; HAZY et al., 2011; CAMPOS et al., 2018).

Além disso, outros dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos já foram testados com o emprego desse material, tais como: supercapacitores, sensores eletroquímicos, membranas biomédicas, janelas inteligentes, reguladores de voltagem, fotodiodos e lasers (SHIRAKAWA et al., 1977; BURROUGHERS et al., 1990; OLIVEIRA et al., 2006; HAZY et al., 2011; CAMPOS et al., 2018).

Essa diversidade de aplicações é atribuída ao fato dos polímeros semicondutores aliarem alta absorção de fótons com apreciáveis propriedades mecânicas que decorrem da estrutura molecular do material. A absorção é associada a presença de ligações duplas e simples alternadas, formando um sistema conjugado. Já as propriedades mecânicas dependem do tipo de monômero

utilizado na polimerização, do número médio de meros por cadeia (massa molar) e do tipo de ligação (intra e intermolecular). Outras características atraentes dos materiais poliméricos são o baixo custo de aquisição e tecnologia de produção relativamente simples (BURROUGHES et al., 1990; HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; CANEVAROLO JR., 2010; CASSEMIRO, 2013; TURCHETTI et al., 2018)

Atualmente, existe uma grande variedade de materiais poliméricos. Alguns foram desenvolvidos ou estudados para atender a demanda ordinária do mercado, que exige propriedades comuns, outros foram projetados para apresentarem propriedades atípicas para esse tipo de material, sendo o caso, por exemplo, dos polímeros conjugados que possuem propriedades elétricas semelhantes aos materiais semicondutores (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; SILVA, SILVA, 2003; SAHITHYA, ANUSHA, UNISSA, 2014).

Nesse contexto, embora evidentes os avanços técnicos e científicos alcançados nessa área, nota-se uma carência de trabalhos com vistas à ampliação da oferta de novos materiais poliméricos conjugados. Portanto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar um novo polímero conjugado a partir da Norbixina e Resorcinol Biformilado, o qual recebeu o nome de PRFN.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Produzir um polímero conjugado a partir da polimerização dos monômeros Norbixina e do Resorcinol Biformilado.

2.2 ESPECÍFICOS

- a) Extrair os carotenoides Bixina e Norbixina das sementes de Urucum (*Bixa orellana* L.) e, posteriormente, empregando técnica de saponificação, converter a Bixina em Norbixina, obtendo-se essencialmente Norbixina ao final;
- b) Realizar a formilação do Resorcinol;
- c) Sintetizar o Polímero conjugado;
- d) Determinar as propriedades estruturais (FTIR, DRX, UV-VIS, EDS), térmicas (TG, DTG, DSC) e morfológicas (MEV) da Norbixina, do Resorcinol Biformilado e do novo polímero conjugado (PRFN).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 Definição

Define-se polímero como uma macromolécula formada pela união de várias unidades repetidas. Vale ressaltar, não basta que a molécula tenha uma cadeia carbônica longa ou excessivamente ramificada, é necessário que ela seja composta por muitas unidades repetidas, denominadas mero, e que as ligações intermoleculares sejam do tipo covalentes (CANEVAROLO JR., 2010).

3.1.2 Breve histórico

Até o ano de 1920, todas as descobertas sobre polímeros eram baseadas em regras empíricas. Esse cenário começou a mudar quando Hermann Staudinger (1881 – 1965) apresentou a teoria das macromoléculas e, com isso, foram estabelecidas as bases para uma nova classe de materiais, os polímeros. Essa teoria foi reforçada quando Wallace H. Carothers (1896 – 1937) formalizou os estudos sobre as reações de condensação, amplamente empregadas na síntese de poliésteres e poliamidas (FAEZ et al., 2000; ALVES, 2017).

Como resultado dos esforços de guerra (Segunda Guerra Mundial), a partir de 1940 houve uma considerável expansão no desenvolvimento de polímeros sintéticos. Surgiram, nessa área, nomes como o de Paul Flory (1910 – 1985) cujo feito lhe rendeu o prêmio Nobel de 1974. Ele foi o responsável por expandir o conhecimento em diversos temas relevantes, sobretudo: cinética de polimerização, polímeros em solução, viscosidade e determinação de massa molar (FAEZ et al., 2000; RIBEIRO et al., 2016).

Já no início de 1950, o cientista alemão Karl Ziegler (1898 – 1973) desenvolveu catalisadores organometálicos os quais foram imediatamente aproveitados pelo cientista italiano Giulio Natta (1903 – 1979) na produção de polímeros estereoregulares ou estereoespecíficos. Com o advento dessa nova tecnologia foi possível, por exemplo, produzir polipropileno isotático. Antes disso,

esse material só podia ser produzido com a cadeia em configuração atática. Inaugurou-se, assim, a síntese estereoespecífica, que vem a ser a produção de estruturas químicas de forma controlada (COUTINHO, MELLO, MARIA, 2003).

Em 1991, Pierre-Gilles de Gennes (1932 – 2007) foi laureado com o prêmio Nobel de Física por descobrir e interpretar os movimentos da cadeia de uma macromolécula. Ele criou a Teoria da Reptação. A qual propõe que a cadeia polimérica tem movimentos semelhantes aos de uma cobra em decorrência de eventuais conformações sofridas pela estrutura molecular (CANEVAROLO JR., 2010).

Na década seguinte, trabalhando separadamente, os pesquisadores Alan Heeger (1936 –), Alan MacDiarmid (1927 – 2007) e Hideki Shirakawa (1936 –) apontaram resultados surpreendentes quanto à condutividade elétrica dos polímeros. Suas descobertas propiciaram o desenvolvimento de materiais poliméricos condutores e, com isso, novas aplicações, destacando-se, entre elas, a fabricação de eletro-eletrônicos, painéis solares, armazenagem de informação, janelas inteligentes, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), supercapacitores eletroquímicos, entre outras. A referida façanha rendeu-lhes a partilha do Prêmio Nobel do último ano do século XX (POLÍMEROS: CIÊNCIAS E TECNOLOGIA, 2000; CANEVAROLO JR., 2010; QUITES, 2013).

3.1.3 Propostas de classificação

Alguns autores, utilizando os mais variados critérios, propuseram a classificação dos polímeros levando em consideração, ora a origem do polímero (natural ou sintético), ora o tipo de monômero (homopolímero, copolímero, ou terpolímero). Outros autores levaram em consideração o método de preparação do polímero (adição, condensação), a estrutura da cadeia ou a disposição do encadeamento dos monômeros para formar a estrutura molecular. Estes e outros critérios podem ser observados no Quadro 1 (MANO, 1991; LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; SILVA, SILVA, 2003).

Quadro 1 – Proposta de classificação dos polímeros

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	Natural
	Sintético
Tipo de monômero	Homopolímero
	Copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero por adição
	Polímero de condensação
	Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto
	Poliamida
	Poliéster, etc.
Encadeamento de cadeia polimérica	Sequência cabeça-cauda
	Sequência cabeça-cabeça/cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	Sequência cis
	Sequência trans
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	Termoplástico
	Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero
	Plástico
	Fibra
Comportamento optoeletrônico	Conjugado (semicondutores)
	Não conjugado (não condutores)

Fonte: Adaptado de Mano (1991); Cruz (2015); Alves (2017)

3.2 POLIMERIZAÇÃO

Polimerização é a reação ou o conjunto de reações químicas que promovem a união de pequenas moléculas (monômeros) através de ligações covalentes formando produtos (macromoléculas) de alta massa molar. Ela pode ser classificada de acordo com o número de monômeros envolvidos na reação (homopolimerização,

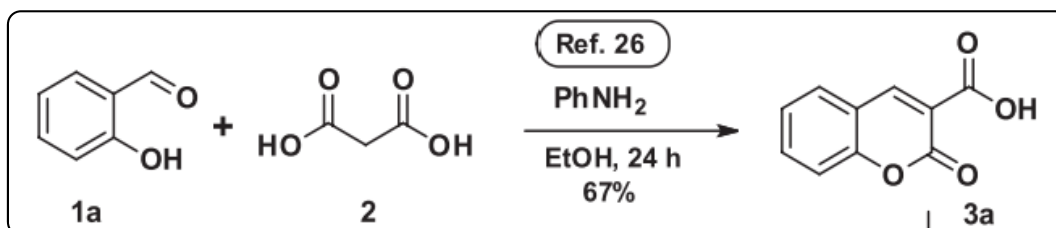
copolimerização e terpolimerização), o tipo de reação química (esterificação, amidação, acetilação, etc), o tipo de cinética envolvida durante a reação de polimerização (em cadeia ou adição e em etapas ou condensação) ou pela presença ou não de outros materiais além dos reagentes no sistema (em massa, em solução, em suspensão e em emulsão) (MANO, 1991; CANEVAROLO JR., 2010).

Convém ressaltar que a polimerização em cadeia ou por adição decorre da dupla ligação reativa e, por isso, não ocorre perda de massa molar. Por outro lado, a polimerização por etapas ou condensação ocorre quando grupos funcionais reativos de pequenas moléculas reagem entre si ocasionando a liberação de subprodutos de baixa massa molar e a formação de moléculas polifuncionais maiores (MANO, 1991; CANEVAROLO JR., 2010).

Ademais, vários processos foram criados para promover reações de polimerização por condensação entre os quais se destacam os métodos de Wittig-Horner, Gilch, Perkin, Pechmann e Knoevenagel. Este último, utilizado para polimerizar os monômeros Norbixina e Resorcinol Biformilado de modo a formar um novo copolímero (WORDEN et al., 1970; LEE; PARK; CHOIA, 1997; AKCELRUD, 2003; GROVA et al., 2005; CUNHA et al., 2015).

3.2.1 Reação de Knoevenagel

O químico alemão Emil Knoevenagel desenvolveu um método de polimerização por condensação muito utilizado para sintetizar enona alfa-beta conjugada o qual foi denominado de reação de condensação de Knoevenagel. Ela ocorre com a adição nucleofílica de um carbânion a um grupo carbonila. A eliminação de água ocorre na sequencia empregando uma reação de desidratação, que é compatível com compostos aromáticos aldeídos, conforme Figura 1 (KNOEVENAGEL, 1898; WORDEN et al., 1970; AKCELRUD, 2003; GROVA et al., 2005; CUNHA et al., 2015).

Figura 1 - Reação de policondensação: metodologia de Knoevenagel

Fonte: Adaptado de Cunha et al.(2015)

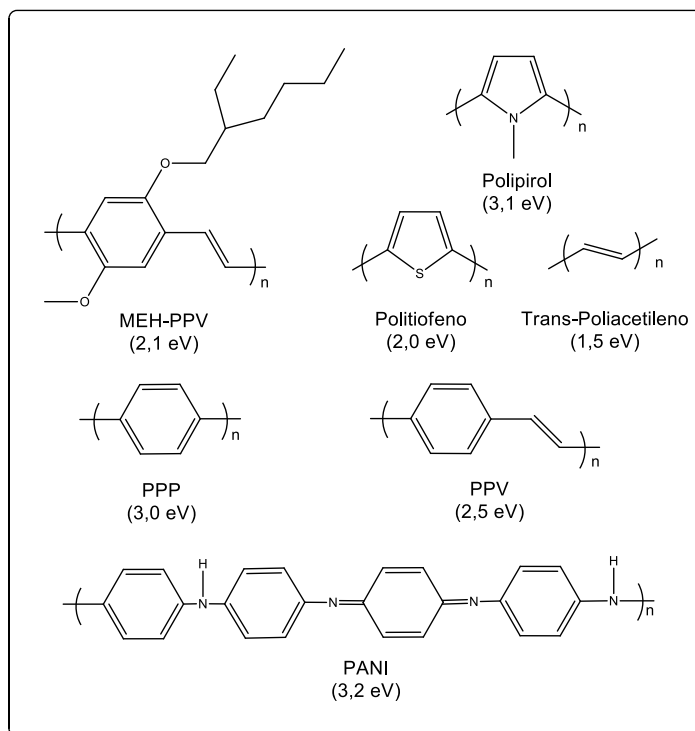
3.3 POLÍMEROS CONJUGADOS

Até a metade do século XX, a propriedade utilizada para distinguir polímeros de outras classes de materiais era a elevada resistência à condução de cargas elétricas. De maneira geral, essa característica tornava o material polimérico essencial para aplicações que demandassem isolamento de corrente elétrica. Tal comportamento era atribuído, essencialmente, à ausência de elétrons livres (DIAS; SILVA, 2012).

Esse conceito foi revisto no final da década de 1970 quando os pesquisadores Alan Heeger (1936 –), Alan MacDiarmid (1927 – 2007) e Hideki Shirakawa (1936 –) surpreenderam o mundo científico ao demonstrarem a condutividade elétrica em polímeros conjugados (MATTOSO, 1996). Suas descobertas propiciaram o desenvolvimento de tecnologias que utilizam materiais poliméricos condutores, destacando-se, em especial, a possibilidade de construir painéis solares, dispositivos de armazenagem de informação, janelas inteligentes e supercapacitores eletroquímicos (HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; WONG, 2005; DIAS; SILVA, 2012; QUITES, 2013; REKA DEVI et al., 2018).

Além disso, a partir de estudos com diversos polímeros conjugados, foi descoberto, em 1990, que polímeros aromáticos contendo ligações simples e duplas são capazes de emitir luz. Essas e outras estruturas químicas de polímeros conjugados, ou de comportamento semelhante, estão representadas na Figura 2. (HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; WONG, 2005; OLIVEIRA et al., 2006; REKA DEVI et al., 2018).

Figura 2 - Fórmula estrutural, nome e energia de gap de alguns polímeros conjugados

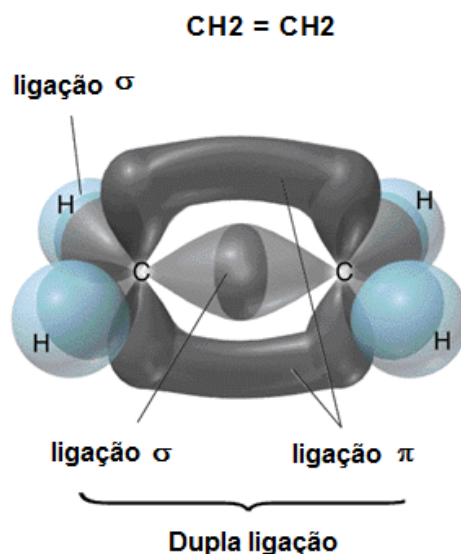


Fonte: Adaptado de Dias, Silva (2012)

Vale recordar que nos polímeros saturados (não condutores), os quatro elétrons de valência do átomo de carbono ($1s^2, 2s^2, 1p_x^1 p_y^1 p_z^0$) sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^3 , utilizadas para formar ligações covalentes simples com outros quatro átomos, denominadas ligações do tipo sigma (σ) (GROVA et al., 2009; DIAS, SILVA, 2012; CASSEMIRO 2013).

Por sua vez, nos polímeros conjugados (insaturados), os quatro elétrons de valência do carbono sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^2 , o que possibilita cada átomo de carbono realizar três ligações com outros átomos. Nota-se, a partir da Figura 3, que os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente dando origem a ligações do tipo sigma (σ), enquanto os orbitais p_z , que se aproximam lateralmente, formam uma ligação do tipo pi (π) (FAEZ et al., 2000; CASSEMIRO 2013; SOUZA, 2014; CUNHA, 2018).

Figura 3 - Representação dos orbitais pi (π) e sigma (σ) entre dois átomos de carbono

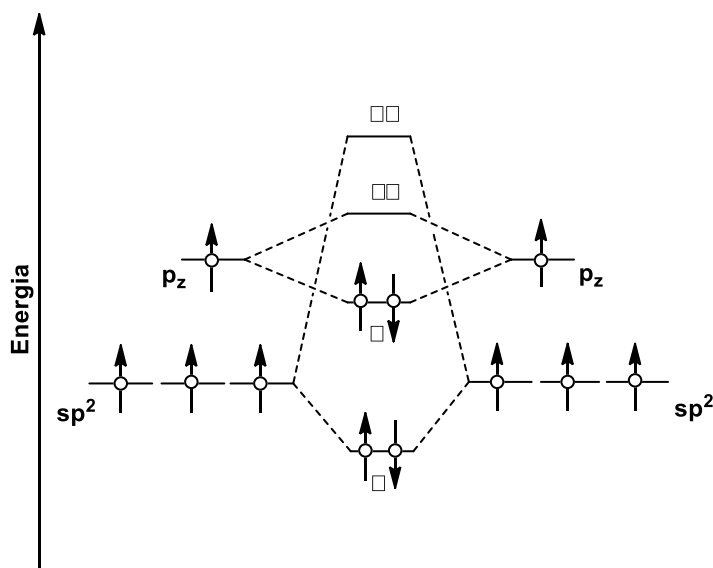


Fonte: Cassemiro (2013)

A melhor forma de compreender esse orbital molecular é considerá-lo como uma superposição das funções de ondas dos orbitais puros que participam da ligação. Neste caso, quando a superposição for construtiva, elas formarão orbitais ligantes e, no caso contrário, os orbitais produzidos serão antiligantes, identificados por um asterisco (*). De outra forma, quando o orbital hibridizado ligante está no seu estado fundamental, ele é ocupado por dois elétrons e o orbital hibridizado antiligante permanece vazio (HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; SOUZA, 2014; JÚNIOR, 2016; CUNHA, 2018).

A Figura 4 representa um diagrama de energia de orbitais moleculares ligantes e antiligantes para uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Observando essa figura é possível constatar que a diferença de energia entre os orbitais sigma ligante (σ) e sigma antiligante (σ^*) é maior que a diferença de energia entre os orbitais pi ligante (π) e pi antiligante (π^*), demonstrando que as ligações sigma (σ) são mais fortes do que as ligações pi (π). Neste caso, as propriedades semicondutoras dos materiais poliméricos conjugados podem ser atribuídas as ligações pi (π) devido a deslocalização dos elétrons nesses orbitais. (HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; GROVA, ASSAKA, AKCELRUD; 2005; SOUZA, 2014; JÚNIOR, 2016; CUNHA, 2018).

Figura 4 - Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes. As setas para baixo e para cima representam os elétrons com spin down e up, respectivamente.



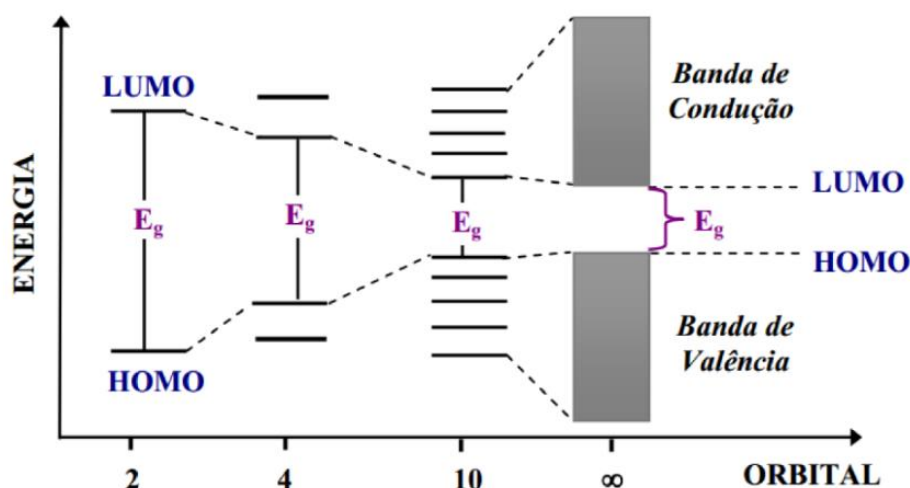
Fonte: Adaptado de Souza (2014)

Portanto, considerando uma molécula infinita, unidimensional, isolada, e que a superposição de orbitais pi (π) acontece ao longo de toda a cadeia carbônica, o efeito imediato é a formação de uma distribuição de estados energéticos que resultará na formação de bandas contínuas de energia, conforme Figura 5 (HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; DIAS, SILVA; 2012; SOUZA, 2014; JÚNIOR, 2016; CUNHA, 2018).

Logo, o conjunto formado por todos os orbitais pi (π) ocupados formarão uma banda de valência na qual o orbital de fronteira é denominado HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Do mesmo modo, o conjunto dos orbitais pi (π^*) desocupados formarão uma banda de condução em que o orbital de fronteira é denominado LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença energética entre orbitais de nível LUMO e de nível HOMO é chamada de lacuna energética (E_g) ou *band gap*, sendo que esta diferença de energia diminui com o aumento da conjugação. A representação esquemática do processo de formação de bandas contínuas de energia em materiais poliméricos conjugados, semelhantes às bandas de valência e condução de materiais semicondutores inorgânicos, pode ser vista na Figura 5. (BRADLEY, 1993; HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; MOLITON,

HIORNS, 2004; GRIMSDALE et al., 2009; CASSEMIRO, 2013; CAMPOS et al., 2018).

Figura 5 - Representação esquemática do processo de formação de bandas contínuas de energia semelhantes às bandas de valência e condução dos semicondutores inorgânicos.



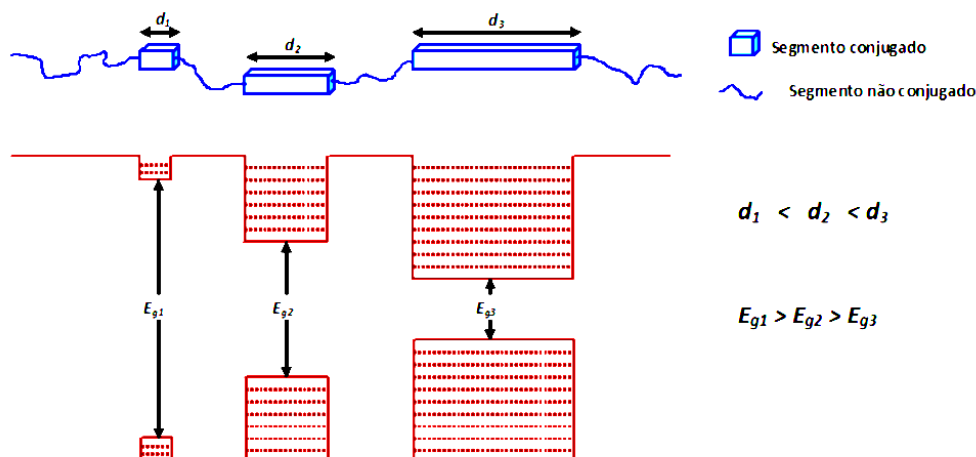
Fonte: Silva (2014)

Na prática, no entanto, não é isso o que acontece. Os polímeros conjugados apresentam cadeias de diferentes comprimentos, com diferentes tamanhos de conjugação efetiva e morfologia bastante desordenada que acabam provocando variações no nível de energia das bandas e no *band gap* (BRADLEY, 1993; HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; MOLITON, HIORNS, 2004; GRIMSDALE et al., 2009; DIAS, SILVA, 2012; CASSEMIRO, 2013; SOUZA, 2014; CAMPOS et al., 2018).

Consequentemente, a aglomeração de cadeias de diferentes comprimentos, com diferentes tamanhos de conjugação efetiva, pode desencadear interações entre elétrons dos orbitais ligantes π (π) em diferentes locais da cadeia, provocando uma alteração nos níveis de energia da banda de condução e de valência. Desse modo, quanto maior o tamanho da conjugação efetiva, menor a lacuna energética (E_g), justamente pela maior proximidade entre os dois orbitais extremos, HOMO e LUMO. De outro modo, quanto menor a extensão de conjugação efetiva, maior será o valor de E_g , devido uma menor superposição de orbitais ligantes π (π) - ver Figura 6 (BRADLEY, 1993; HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; MOLITON, HIORNS, 2004;

GRIMSDALE et al., 2009; CASSEMIRO, 2013; SOUZA, 2014; CAMPOS et al., 2018).

Figura 6 - Ilustração do modelo físico teórico de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação efetiva e valores de E_g referente a cada segmento



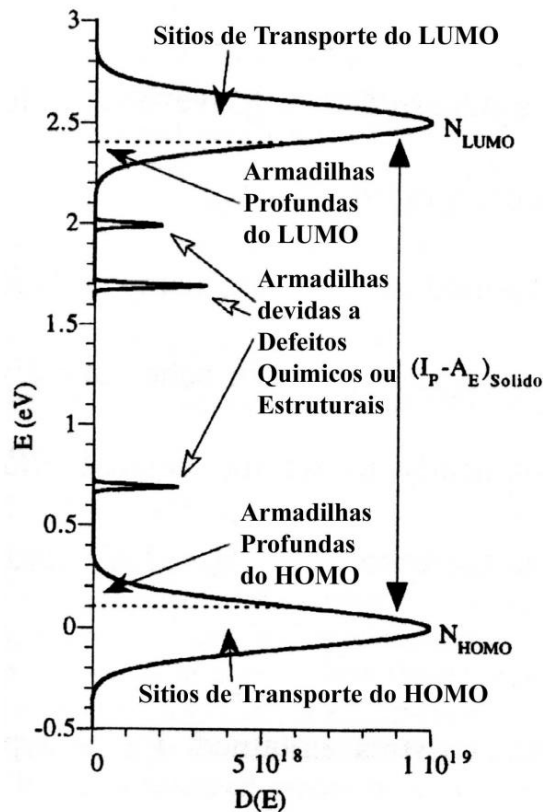
Fonte: Adaptado de Souza (2014)

Outro fator importante que afeta o *band gap* é a morfologia desordenada das moléculas. Ela pode provocar desarranjos energéticos e, por conseguinte, a formação de bandas pouco definidas, diferentemente do que ocorre com os semicondutores inorgânicos. Dessa forma, considera-se mais apropriado representar os níveis de energia HOMO e LUMO como uma distribuição gaussiana em torno dos níveis médios de energia do material (BRADLEY, 1993; HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; MOLITON, HIORNS, 2004; GRIMSDALE et al., 2009; CASSEMIRO, 2013; SOUZA, 2014; CAMPOS et al., 2018).

Campbell et al (2012) propôs um modelo onde uma parte dos níveis HOMO e LUMO, representados agora como uma distribuição de frequência de energia, formariam sítios de transporte de cargas, enquanto a outra parte da gaussiana, situadas dentro da *band gap*, atuaria como traps ou armadilhas. Além disso, o modelo também cita outros tipos de armadilhas, todas relacionadas a defeitos químicos ou estruturais, situadas dentro da banda proibida e que admitem apenas valores discretos (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 2012).

A Figura 7 representa o modelo proposto por Campbell et al (2012) onde o eixo das abscissas corresponde a densidade de estados $D(E)$ e as ordenadas a energia em eletrôn-volt (eV).

Figura 7 - Representação estatística dos níveis HOMO e LUMO mostrando as regiões de banda proibida

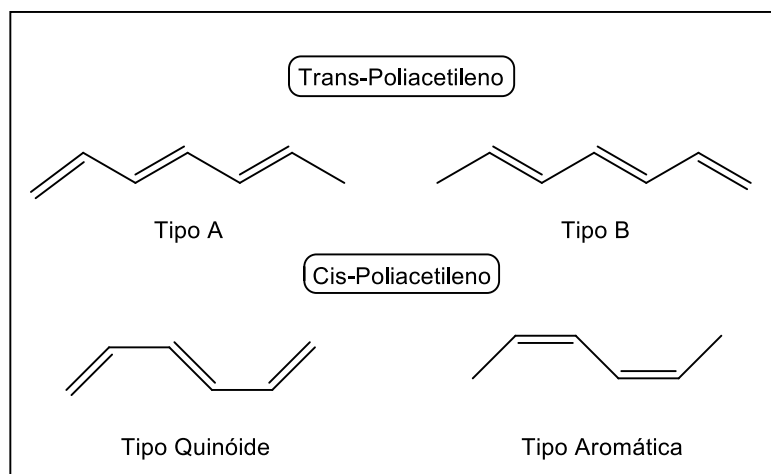


Fonte: Campbell, Bradley, Lidzey (2012)

É importante mencionar que o estudo dos defeitos em polímeros conjugados é fundamental para compreender as propriedades de transporte de cargas desse tipo de material. Inúmeros fatores podem estar relacionados a esses defeitos, entre os quais: fatores configuracionais ou conformacionais que levam à interrupção do sistema conjugado, processos de relaxação devido ao movimento das cadeias, inserção de impurezas durante a síntese do polímero ou durante o processo de confecção dos filmes poliméricos, além de outros fatores (GRIMSDALE et al., 2009; CAMPBELL, BRADLEY, LIDZEY, 2012).

Os defeitos estruturais provocados pela modificação química de ligações intramoleculares são as mais frequentes. Para ilustrar esse tipo de armadilha, utiliza-se, como modelo, a cadeia do poliacetileno. A estrutura desse polímero pode apresentar duas conformações geométricas diferentes, a geometria *cis* e a geometria *trans*. Tanto uma como a outra possuem dois estados conformacionais diferentes. Eles são do tipo quinóide e aromático, para o *cis*-poliacetileno, e do tipo A e do tipo B, para o *trans*-poliacetileno, todos eles representados na Figura 8 (GRIMSDALE et al., 2009; CAMPBELL, BRADLEY, LIDZEY, 2012; DIAS, SILVA, 2012; SOUZA, 2014).

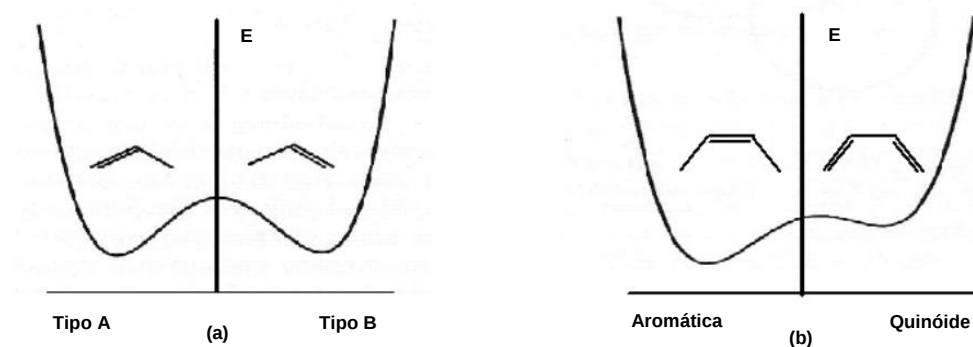
Figura 8 - Geometrias conformacionais do poliacetileno: *cis*-poliacetileno (tipo quinóide e aromático) e *trans*-poliacetileno (tipo A e tipo B)



Fonte: Adaptado de Souza (2014)

Na geometria *trans*, o poliacetileno ou PA possui um estado de energia degenerado, ou seja, os dois estados conformacionais (tipo A e B) possuem o mesmo valor de energia no estado fundamental. Contudo, na geometria *cis*, o PA apresenta dois estados de energia não-degenerados (tipo quinóide e tipo aromática), em que a do tipo aromática possui energia no estado fundamental menor quando comparada ao tipo quinóide. Na Figura 9 são mostradas as energias dos estados fundamentais para as geometrias *trans* e *cis* do PA (POPE; SWENBERG, 1999).

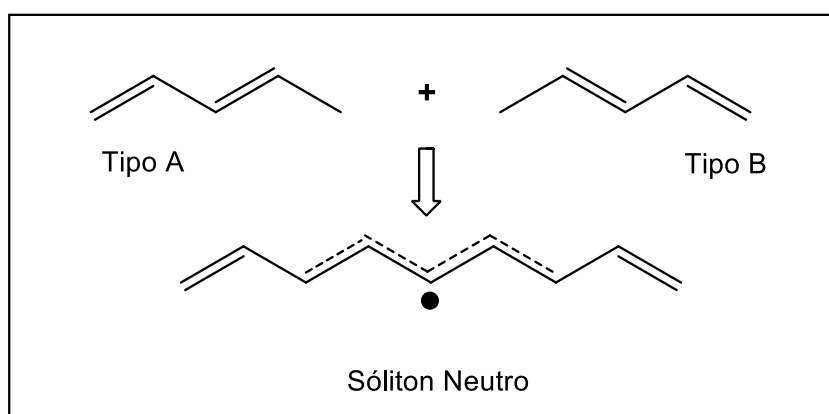
Figura 9 - Diagramas de energia do estado fundamental para as geometrias conformacionais do poliacetileno: (a) tipo A e B (*trans*-PA) e (b) tipo aromática e quinoide (*cis*-PA)



Fonte: Adaptado de Pope, Swenberg (1999)

Quando duas cadeias de *trans*-poliacetileno (tipos A e B) são colocadas em contato, acontece uma alteração no padrão de conjugação da cadeia polimérica, marcado pelo defeito introduzido nas ligações alternadas. Esse defeito dá origem a uma quase-partícula chamada sóliton neutro, que pode se mover ao longo da cadeia em ambos os sentidos. A Figura 10 mostra a formação de um sóliton neutro, a partir da junção entre os tipos A e B do *trans*-poliacetileno (DIAS; SILVA, 2012).

Figura 10 - Formação de um sóliton neutro em uma cadeia de *trans*-PA a partir do tipo A e B

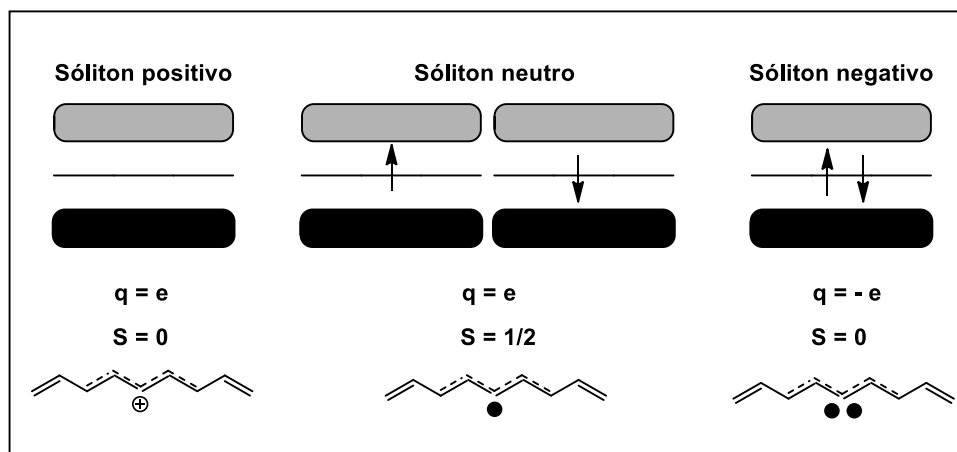


Fonte: Adaptado de Dias, Silva (2012)

Os sólitons criam um estado localizado de energia no meio da banda proibida que pode ser de três tipos: positivo, caso em que o estado está vazio; neutro, caso

em que o estado está ocupado por um elétron; ou negativo, caso em que o estado está ocupado por dois elétrons. Na Figura 11 são exibidos os três tipos de sólitons em função do número de elétrons localizados, mostrando os valores de carga (q) e spin (S) para cada configuração. É possível observar na Figura 11 as combinações de carga e spin que os sólitons positivos e negativos podem sofrer a partir da retirada ou inserção de um elétron, respectivamente (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 2012).

Figura 11 - Diagrama de bandas dos sólitons positivo, neutro e negativo, sucessivamente. Spin up: seta para cima, Spin down: seta para baixo



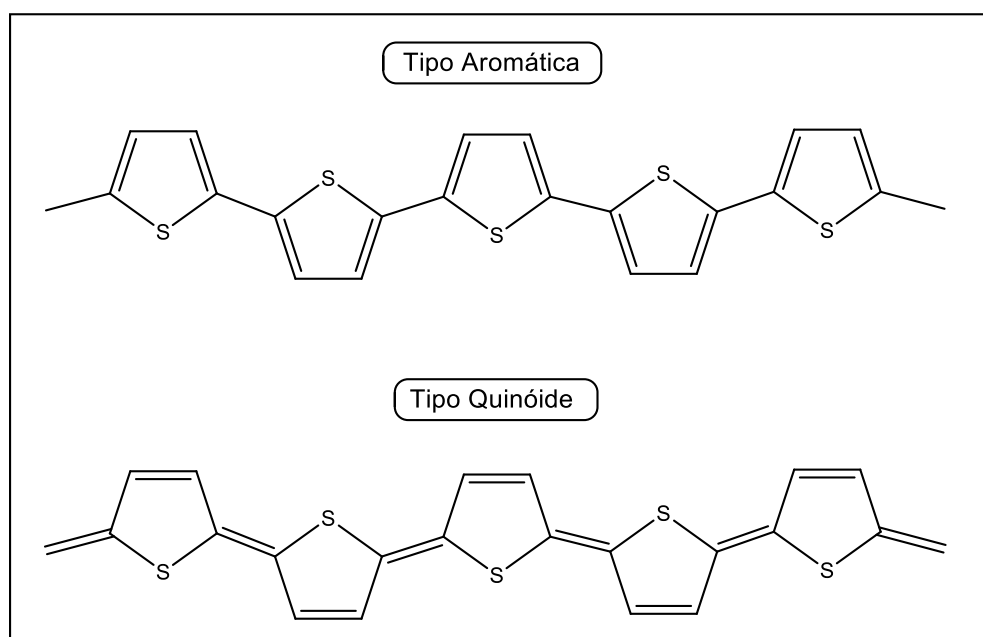
Fonte: Adaptado de Brabec et al. (2003)

Os sólitons são produzidos aos pares, exceto quando surgem durante o processo de polimerização. Nesse caso, apenas alguns sólitons são formados. Estudos mostram, por exemplo, que no poliacetileno existem cerca de 400 sólitons neutros para cada 10^6 átomos de carbono (BRABEC et al., 2003). Portanto, a probabilidade de se ter um sóliton a cada dois átomos de carbono em uma cadeia molecular é menor do que para um número ímpar, visto que a síntese do poliacetileno é iniciada com números pares de carbono. Há outras três formas de se criar sólitons adicionais em uma cadeia polimérica, que são: por fotogeração, por injeção de cargas e por dopagem química (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 2012).

A grande maioria dos polímeros conjugados apresentam estados fundamentais de energia não-degenerados, ou seja, com geometrias conformacionais apresentando diferentes valores de energia nesse estado. É o caso,

por exemplo, do politiofeno que apresenta duas geometrias conformacionais, a do tipo aromática e do tipo quinóide, como mostra a Figura 12 (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 2012).

Figura 12 - Geometrias conformacionais do politiofeno: tipo aromática e tipo quinóide



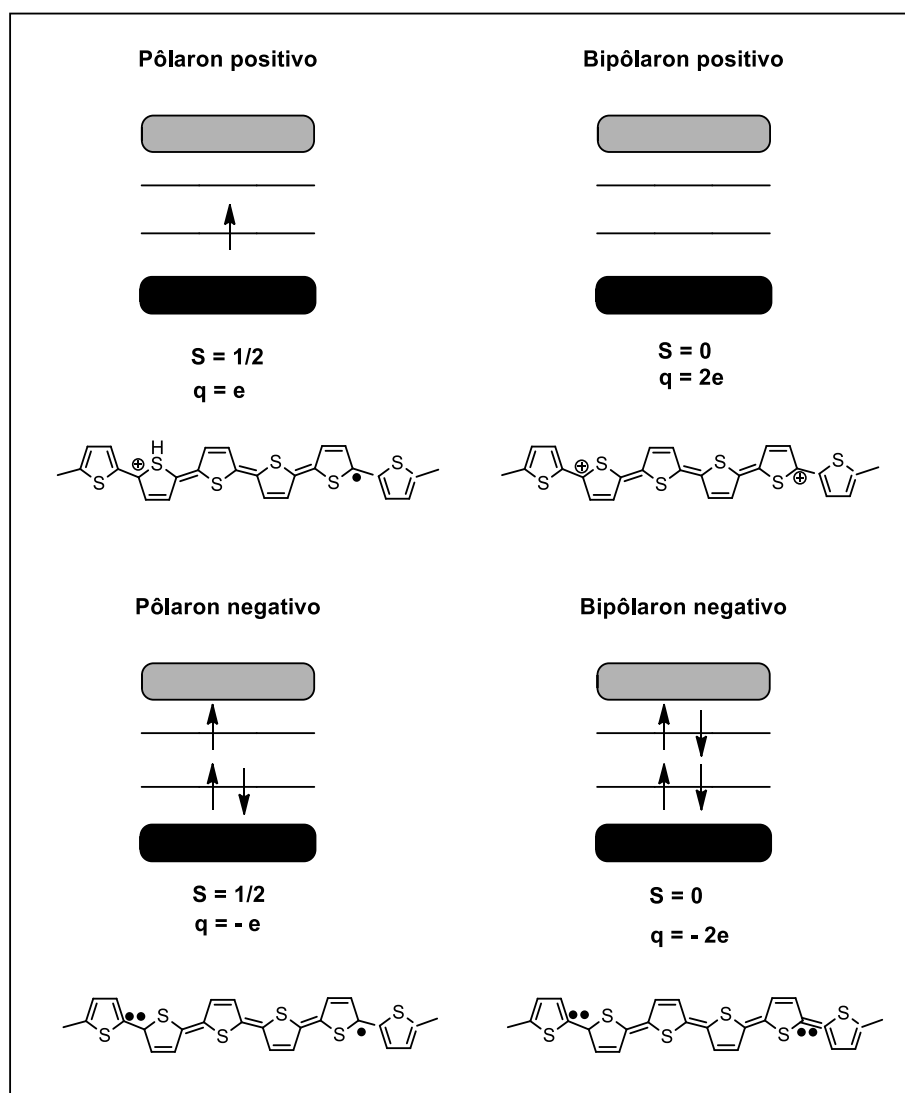
Fonte: Adaptado de Dias, Silva (2012)

Para estabilizar os defeitos estruturais em polímeros conjugados, que possuem estados de energia não-degenerados, é necessário criar um duplo defeito de ligação. Esses defeitos são denominados de pôlarons. Os quais podem ser considerados espécies carregadas auto-localizadas originadas a partir da relaxação geométrica entre as ligações. Via de regra, eles são criados a partir da existência de dois sólitons na cadeia. Um sóliton positivo e um negativo, por exemplo, não podem se recombinar, no entanto, são empurrados um em direção ao outro através da rede para diminuir o comprimento da parte quinoidal da cadeia. A interação entre esses sólitons dá origem a um pôlaron positivo (POPE; SWENBERG, 1999; GRIMSDALE et al., 2009; CAMPBELL, BRADLEY, LIDZEY, 2012; DIAS, SILVA, 2012; SOUZA, 2014).

Os pôlarons são caracterizados por apresentar dois estados de energia dentro da banda proibida. Esses estados podem ser ocupados por zero, um ou dois

elétrons. A Figura 13 apresenta os tipos de pôlarons de acordo com o número de elétrons localizados em uma cadeia de politiofeno, exibindo, inclusive, os valores de spin (S) e de carga (q) para cada configuração. Os bipôlarons positivo e negativo decorrem da interação de dois sólitons de mesma carga. Os diagrama de bandas para cada tipo de pôlon e bipôlon são apresentados na Figura 13 (POPE; SWENBERG, 1999; GRIMSDALE et al., 2009; CAMPBELL, BRADLEY, LIDZEY, 2012).

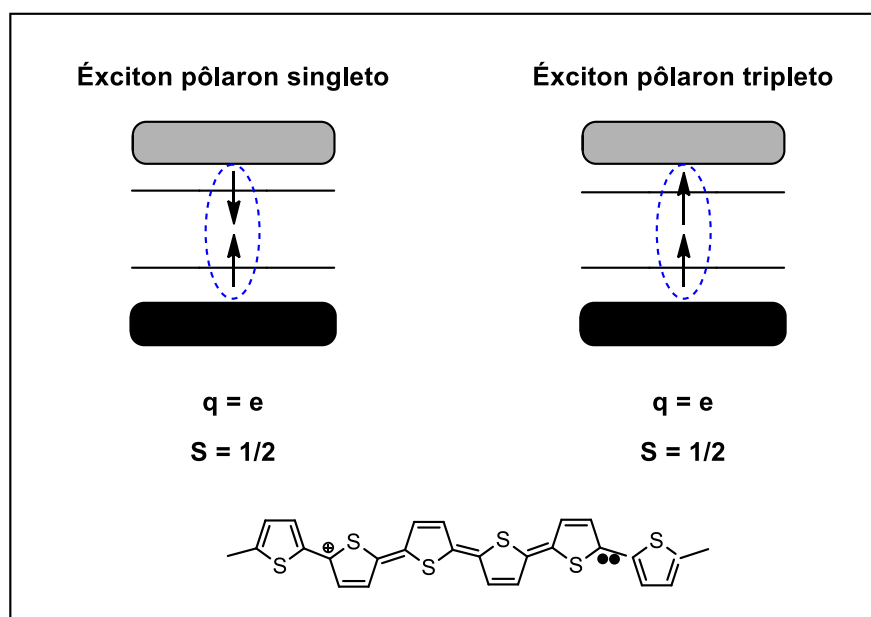
Figura 13 - Representação do diagrama de bandas dos pôlarons positivo e negativo e bipôlarons positivo e negativo contendo as relações de carga e spin



Fonte: Adaptado de Souza (2014)

Outra forma de produzir uma quase-partícula é excitando de alguma maneira um polímero conjugado criando-se, assim, um elétron e um buraco na cadeia. Se a força de atração coulombiana entre esse par é suficientemente forte, ele é classificado como um par elétron-buraco acoplado chamado éxciton. Quando o éxciton é localizado, ele é chamado de éxciton Frenkel e quando ele é deslocalizado, ou seja, quando se estende por algumas unidades moleculares, ele é designado de éxciton Wannier-Mott. Os éxcitons podem surgir da interação de um sóliton positivo com um sóliton negativo, cuja configuração de estado pode acomodar dois elétrons. Dependendo de como os estados de energia são ocupados por esses elétrons, há duas possíveis configurações, o éxciton-pôlaron singleto e o éxciton-pôlaron tripleto, conforme Figura 14 (POPE; SWENBERG, 1999; BRABEC et al., 2003; GRIMSDALE et al., 2009; CAMPBELL, BRADLEY, LIDZEY, 2012).

Figura 14 - Diagrama de bandas do éxciton-pôlaron singleto e do éxciton-pôlaron tripleto em uma cadeia de politiofeno



Fonte: Adaptado de Souza (2014)

Os defeitos estruturais podem ser eletricamente ativos ou não, agindo como armadilhas para os portadores de carga. Essas armadilhas são caracterizadas por níveis de energia intermediários, localizados entre o HOMO e o LUMO, podendo assumir diferentes formas de distribuição. As armadilhas de carga devidas a defeitos químicos e estruturais são as principais responsáveis pelos baixos valores de

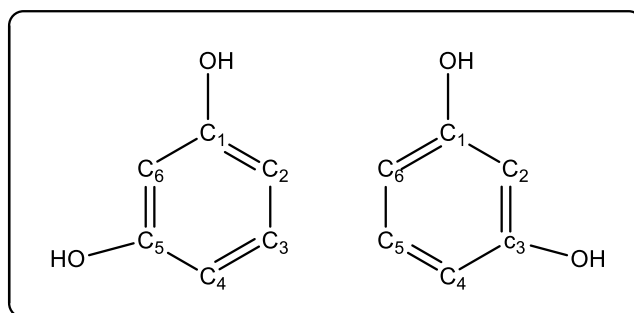
mobilidade dos portadores de carga em polímeros, pois limitam o transporte dos mesmos. Por isso, conhecer os processos de transporte de cargas em um polímero conjugado, bem como a densidade de armadilhas distribuídas no material, é fundamental para o estudo de suas possíveis aplicações na eletrônica orgânica (POPE; SWENBERG, 1999; BRABEC et al., 2003; GRIMSDALE et al., 2009; CAMPBELL, BRADLEY, LIDZEY, 2012).

Não menos importante é a seleção dos monômeros que darão origem ao material polimérico conjugado, de modo que eles apresentem as propriedades eletro eletrônicas desejadas. Por isso, nessa pesquisa foram selecionados os monômeros Resorcinol Biformilado e Norbixina, abordados adiante.

3.4 RESORCINOL BIFORMILADO

O Resorcinol é uma molécula composta por 6 (seis) átomos de carbono ligados entre si por ligações covalentes de maneira a formar um anel. Há também dois grupos funcionais hidroxila (OH) ligados aos carbonos situados nas posições 1, 3 ou 5 do anel aromático, conforme Figura 15.

Figura 15 - Estrutura Molecular do Resorcinol



Fonte: Adaptado de Taiariol et al (2015)

Para obter o Resorcinol Biformilado, um dos dois monômeros utilizados na pesquisa, é necessário submeter a molécula de Resorcinol à reação de formilação desenvolvida por Reimer-Tiemann, que estabelece o procedimento para substituir alguns hidrogênios situados na periferia de anel benzênico por outro átomo ou mesmo grupos de átomos (grupos funcionais). Isso garante, no mínimo, a

bifuncionalidade da molécula, o que favorece sobremaneira sua utilização em reação de polimerização (MORO, 1988; JÚNIOR, 2014).

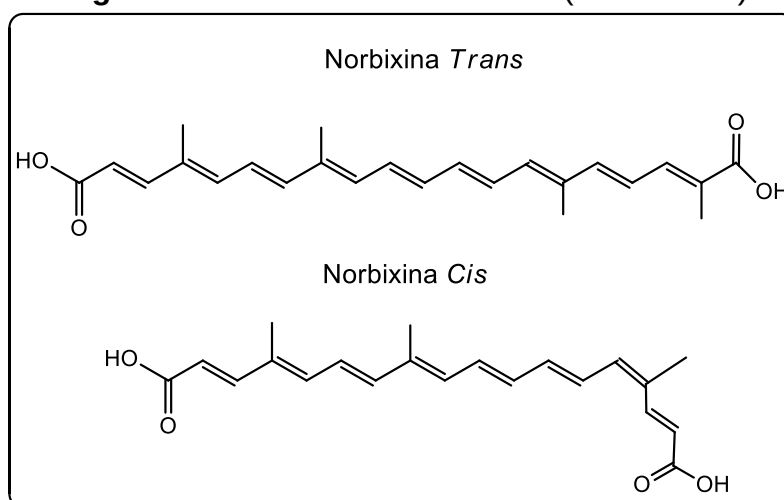
Esse grupo funcional (OH) é definido como orto-para dirigente, ou ainda, ativador. Isso significa que ele direciona, em uma reação química, grupos funcionais para posições orto e para. A formilação do resorcinol pode gerar uma série de compostos, no entanto, o composto mais estável seria o 5-formil-2,4-dihidroxibenzaldeído (PATTEKHAN; DIVAKAR, 2001).

O resorcinol é amplamente utilizado na fabricação de vários medicamentos e produtos farmacêuticos que são usados principalmente para doenças tópicas. Por fim, cabe esclarecer que o Resorcinol é um composto químico utilizado como anti-séptico, desinfetante e intermediário químico para a produção de muitos outros fármacos (BLANCO; ALMANDOZ; FERRETTI, 2005; MALIK et al., 2016).

3.5 NORBIXINA

A Norbixina ($C_{24}H_{28}O_4$) é um carotenoide encontrado na semente do urucum (*Bixa orellana* L.), um corante natural encontrado em diversas regiões do Brasil (Figura 16). O urucum é bastante utilizado na culinária brasileira, além de ser usado como aditivo em alguns alimentos industriais, como, em salsichas comerciais.

Figura 16 – Estrutura da norbixina (*Trans* e *Cis*)



Fonte: Adaptado de Tocchini, Mercadante (2001)

O urucum apresenta em suas sementes diversos carotenoides (C_{19} , C_{22} , C_{24} , C_{25} , C_{30} , C_{32}) que já foram isolados e identificados. No entanto, a Bixina é o carotenoide encontrado em maior quantidade nas sementes, correspondendo a 80% ou mais dos pigmentos encontrados no urucum. Enquanto a porcentagem de Norbixina no urucum no máximo chega a 5% ou menos. Além disso, as sementes de urucum apresentam outros constituintes, como: lipídeos, ácidos graxos e o álcool geranilgeraniol (COSTA; CHAVES, 2005).

A Bixina possui uma cadeia isoprênica de 24 carbonos, contendo, de um lado, um ácido carboxílico e, do outro, um éster metílico, diferentemente da Norbixina que contém dois grupos ácidos nas extremidades. O éster metílico na bixina pode ser transformado num grupo ácido a partir de uma saponificação. Portanto, a Norbixina pode ser obtida a partir da Bixina através de um processo simples que é realizado na presença de uma base forte. O grupo metil terminal da Bixina, que está ligado ao grupamento éster, é retirado devido ao processo de hidrólise com hidróxido de sódio (ou potássio), formando o intermediário Norbixinato de sódio (etapa conhecida como saponificação) (COSTA; CHAVES, 2005).

A próxima etapa a ser realizada é a de protonação pela adição de excesso de ácido, convertendo o Norbixinato de Sódio em Norbixina. Esse processo, ao final, garante a obtenção da Norbixina que apresenta propriedades hidrossolúveis, pois possui em sua estrutura grupos carboxila nas extremidades que interagem facilmente com moléculas de água (COSTA; CHAVES, 2005).

Estruturalmente, a Norbixina apresenta grupos ácidos na extremidade e ligações duplas alternadas ao longo de sua cadeia principal, constituindo um sistema conjugado. Estas características estruturais possibilitam que a Norbixina apresente um grande potencial reacional em sínteses poliméricas de adição, utilizando as ligações duplas ou conjugadas, ou síntese por condensação, usando os grupos ácidos (COSTA; CHAVES, 2005; CALOGERO et al., 2015).

Pesquisas desenvolvidas por alunos do Programa de Mestrado em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) resultaram na síntese de cinco poliésteres e uma poliamida à base de Norbixina, que deram origem a seis dissertações de mestrado, todas orientadas pelo Dr. Vicente Galber Freitas Viana. Referidas pesquisas embasaram as seguintes

Dissertações: Síntese e caracterização de poliéster de norbixina com etilenoglicol (MIRANDA, 2015a), Síntese e caracterização de poliéster obtido a partir do produto natural norbixina e propileno glicol (CRUZ, 2015), Síntese e caracterização de poliamida obtida a partir do produto natural norbixina e o fármaco 4,4'-diaminofenilsulfona (dapsona) (ALVES, 2017), Síntese e caracterização de poliéster de monogliceril com norbixina (MATOS, 2017), Síntese e caracterização da resina poliéster obtido a partir do produto natural norbixina, glicerol e anidrido ftálico (SILVA, 2017), Síntese e caracterização de poliéster obtido a partir dos produtos naturais norbixina e açafrão (COUTINHO, 2018). Por último, foi desenvolvido um polímero eletroluminescente obtido entre a norbixina e a hidroquinona modificada (BRITO, 2019).

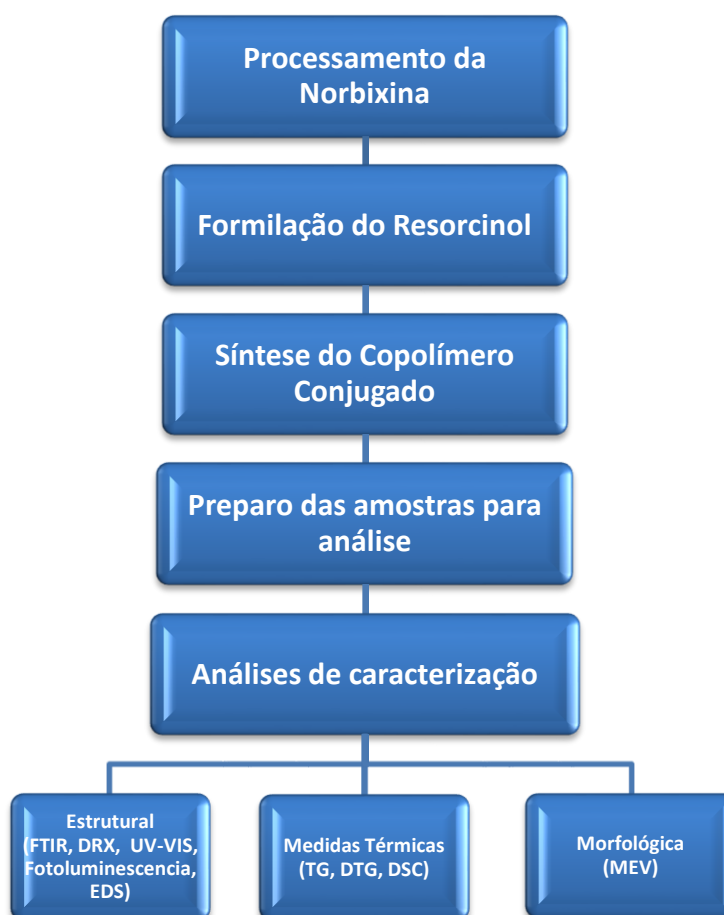
Ademais, os carotenoides extraídos do urucum encontram-se entre os poucos permitidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), pois não são tóxicos e não alteram o sabor dos alimentos. Uma tendência destacável da aplicação de materiais poliméricos obtidos a partir de corantes oriundos do urucum, como a Norbixina, está relacionada a propensão desses materiais apresentarem biocompatibilidade com tecidos vivos, devido a Norbixina, principal constituinte da estrutura polimérica, tratar-se de um produto natural (GARCIA et al., 2012).

Estudos de toxicidade do urucum em animais indicaram não haver efeitos genotóxicos, teratogênicos, mutagênicos ou clastogênicos. Outros estudos *in vitro* atribuíram à Norbixina propriedades antioxidantes por diminuir o efeito mutagênico do peróxido de hidrogênio na molécula de DNA, além de possuir ação antimicrobiana frente à bactéria *Staphylococcus aureus* (SANTAMARÍA-DÍAZ et al., 2016; GALINDO-CUSPINEIRA; RANKIN, 2005; ALVES et al., 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais empregados no processamento das amostras Norbixina, Resorcinol, Resorcinol Biformalado (5-formil-2,4-dihidroxibenzaldeído) e do polímero conjugado (PRFN) foram realizados no laboratório de Físico-química e Produtos Naturais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI. As caracterizações necessárias dos materiais foram realizadas tanto no laboratório de Engenharia de Materiais do IFPI, como nos laboratórios de caracterização de materiais localizados na Universidade Federal do Piauí – UFPI (Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados -LIMAV, Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Física e Laboratório de Biodiesel e Materiais - LBM). Encontra-se um fluxograma das atividades experimentais concretizadas neste trabalho na Figura 17.

Figura 17 - Fluxograma das etapas experimentais realizadas na pesquisa



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

4.1 MATERIAIS

Na Tabela 1, pode ser vista a lista dos reagentes, vidrarias e equipamentos empregados no processamento do Copolímero, constando o nome do reagente, a origem, o tipo e o grau de pureza e diversos tipos de vidrarias e equipamentos apropriados para a realização de síntese de polímero PRFN em laboratório.

Tabela 1 - Lista de reagentes, equipamentos e utensílios empregados na síntese do polímero PRFN.

Reagentes	Origem/Marca	Tipo	Grau de Pureza (%)
Resorcinol	Dinâmica	P.A – ACS	> 99.0
Norbixina	Lab. IFPI	Sintetizada	> 95.0
Hexano	Dinâmica	P.A – ACS	> 99.0
Clorofórmio	Dinâmica	P.A – ACS	> 99.0
Hidróxido de Potássio	Vetec	P.A	> 98.0
Hidróxido de Sódio	Vetec	P.A	> 98.0
Ácido Clorídrico	Vetec	P.A	> 98.0
Éter de Petróleo	Dinâmica	P.A – ACS	> 99.0
Sulfato de Magnésio	Vetec	P.A	> 98.0
Anilina	Dinâmica	P.A – ACS	> 99.0
Álcool Etílico	Dinâmica	P.A – ACS	> 99.0
Equipamentos/Utensílios			Marca
Capela de exaustão de gases			CPlast
Estufa a vácuo			Solab
Banho ultratermostatizado digital (refrigerado) – Mod. SL-152			Solab
Evaporador Rotativo - 801 (Rota Evaporador)			RBR
Manta aquecedora para balão com regulador de temperatura			Licit
Kit Soxhlet Extractor (Condensador, extrator e balão)			Glass
Vidrarias			Diversas

Fonte: Dados da pesquisa (2019)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Processamento da norbixina

As sementes de urucum (*Bixa orellana*), de onde é extraída a matéria prima para obtenção da Norbixina, foram adquiridas no Mercado Central São José (Teresina-PI). Depois de pré-selecionadas e secas, 200g de sementes foram colocadas num saco de algodão e adicionadas ao soxhlet. Em seguida, submetidas ao processo de extração da fração oleosa por refluxo em hexano por 8h (oito horas) ininterruptas. Transcorrido esse tempo, a maior parte do solvente (Hexano) foi recuperado utilizando o rotaevaporador. Após realizar a limpeza do Soxhlet, o invólucro contendo as sementes foi novamente submetido ao processo de extração por refluxo em clorofórmio por 8h (oito horas) (BARBOSA-FILHO et al., 1998).

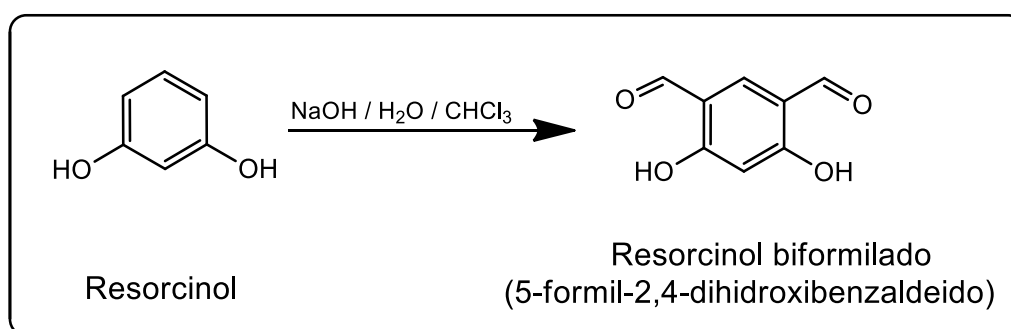
Após essa etapa, o extrato obtido foi rotaevaporado com a recuperação do solvente. O extrato contendo uma mistura de bixina obtido nessa etapa foi solubilizado e saponificado em solução de hidróxido de potássio (4%). A solução foi aquecida a 70 °C e agitada por 1h (uma hora) com obtenção do sal de Norbixina (NACHTIGALL et al., 2009; SILVA, NACHTIGALL, 2009). Em temperatura ambiente, a solução foi acidificada até o ponto de viragem de mudança de cor de vermelho escuro para um precipitado de cor laranja. A solução final foi filtrada, obtendo-se uma pasta de Norbixina a qual foi levada à estufa por 8h (oito horas) a 60 °C. O grau de pureza da Norbixina foi obtida por cromatografia HPLC.

4.2.2 Formilação do resorcinol

Essa etapa seguiu a metodologia de Reimer-Tiemann. A Figura 18 representa a reação de formilação do Resorcinol (MORO, 1988; JÚNIOR, 2014). Inicialmente, dissolveu-se 2,40 g (~ 60 mmol) de Hidróxido de Sódio (NaOH) em 100 mL de água destilada. A solução foi utilizada para solubilizar 1,98 g de Resorcinol o que provocou alteração em sua coloração, passando de incolor a púrpura. Para homogeneizá-la, realizou-se o processo de agitação manual, resultando em uma nova alteração de cor, passando de púrpura a amarela. A reação ocorreu por meio de refluxo em meio básico com gotejamento de 25,00 mL de clorofórmio. Ao final do

gotejamento, constatou-se mais uma alteração de coloração, passando de amarela a vermelha. O sistema ficou em refluxo por 8h (oito horas), sendo verificado, ao final desse processo, a formação de duas fases: a primeira representada pelo excesso de clorofórmio que não reagiu e a segunda contendo o Resorcinol Biformilado. Retirou-se o excesso de clorofórmio utilizando-se um funil de separação. O material restante foi acidificado fortemente e em seguida acrescentado 100 mL de Éter. Após esse processo, acrescentou-se 5g de Sulfato de Magnésio (MgSO_4). Por fim, a solução foi filtrada para separação de resíduos sólidos. A solução final foi rotaevaporada.

Figura 18 - Reação de Formilação do Resorcinol



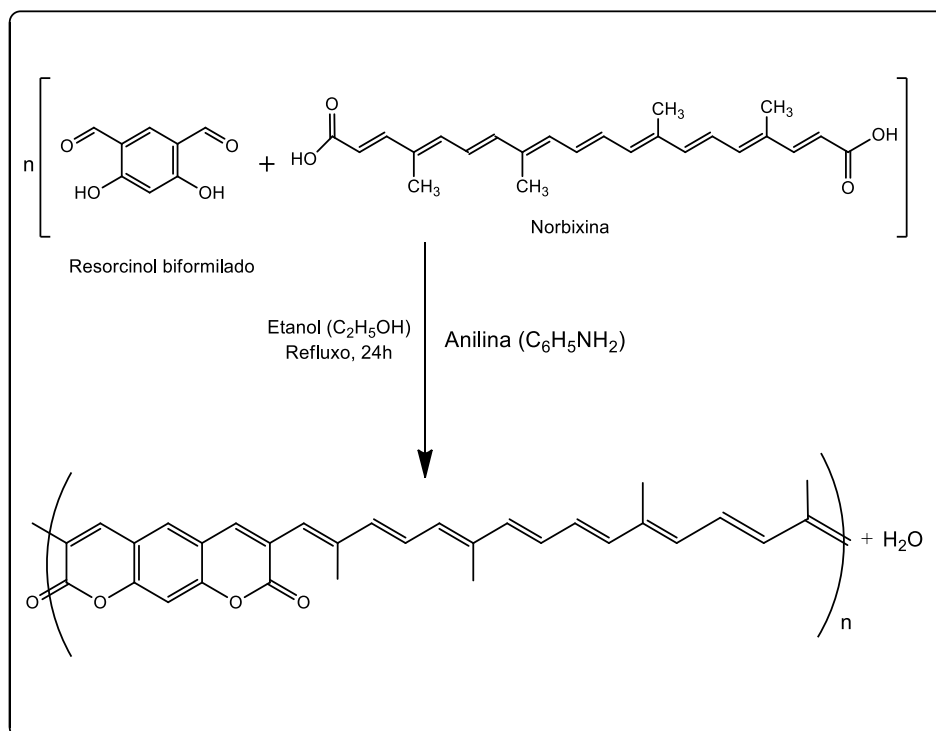
Fonte: Dados da pesquisa (2019)

4.2.3 Síntese do copolímero conjugado

A reação de síntese do polímero foi realizada a partir do produto natural Norbixina e do Resorcinol Biformilado. Todo o procedimento foi executado em capela, em sistema fechado e submetido à pressão ambiente. Utilizou-se 2,0 g de Norbixina ($380,48 \text{ g. mol}^{-1}$), 50 mL de Resorcinol Biformilado e, como catalizador, 5 mL de Anilina P.A. A mistura foi dissolvida em 100 mL de etanol absoluto, aquecida e mantida em refluxo por 24h (vinte e quatro horas). A Figura 19 apresenta o esquema reacional hipotético da polimerização.

Transcorridas as 24 horas e após a mistura atingir a temperatura ambiente, realizou-se o processo de filtragem e o precipitado foi lavado utilizando álcool 70° e água destilada. Posteriormente, o polímero foi levado para a estufa onde permaneceu por 2h (duas horas) à 60°C .

Figura 19 - Esquema reacional da síntese do copolímero conjugado



Fonte: Adaptado de Worden et al. (1970) e Cunha et al. (2015)

4.2.4 Análises de caracterização

Todos os materiais empregados na pesquisa (Resorcionol Biformilado, Norbixina e Copolímero PRFN) foram preparados, acondicionados adequadamente e, posteriormente, submetidos às seguintes técnicas de caracterização: Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia UV-VIS, Espectroscopia de Fotoluminescência, Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difração de raios X, Medidas térmicas (Ponto de Fusão, TG, DTG, DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Todas as análises foram realizadas nos Laboratórios do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Matérias (PPGEM) do IFPI ou em laboratórios da Universidade Federal do Piauí (UFPI): Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Física de Laboratório de Biodiesel e Materiais (LBM) do departamento de Química.

4.2.4.1 Análise por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada em espectrômetro Spectrum 100 (Perkin Elmer) com transformada de Fourier em partículas de KBr, seco em estufa, fazendo 32 varreduras entre 4000-400 cm^{-1} (Figura 20).

Figura 20 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise FT-IR



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

4.2.4.2 Análise por espectroscopia de absorção: UV-VIS

As medidas da quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda foram obtidas em um equipamento UV Spectrophotometer UV-1800 da SHIMADZU (Figura 21), utilizando cubetas de quartzo com tampa, de 1,0 cm de caminho óptico, realizando varreduras de 800 a 200 nm e tempo de integração de 0,5 segundos.

Figura 21 - Imagens dos equipamentos e utensílios utilizados na análise UV-VIS



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

4.2.4.3 Análise por espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

As amostras foram preparadas sobre substratos de vidro (lâminas de 30x13x1 mm) e depositadas através da técnica de *spin-coating* (Figura 22). As placas de vidro foram previamente tratadas com plasma de oxigênio em equipamento apropriado (150 W, 2 min, gás oxigênio e 200 mBar) (Figura 22). Logo após, preparou-se uma solução de PRFN e acetona que foi depositada sobre o substrato limpo, em seguida, submetidos ao movimento de rotação utilizando um *spinner* (1000 RPM). Por fim, o substrato contendo o filme foi acondicionado em estufa para secagem.

As medidas de PL foram realizadas à temperatura ambiente no equipamento ISS - PC1 - Photon Counting Spectrofluorometer, um espectrofluorímetro de fótons (Figura 22).

Figura 22 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise de Fotoluminescência



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

4.2.4.4 Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As análises por EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, detector Apollo X-SDD (Figura 23).

Figura 23 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise por EDS



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Em relação à microanálise por EDS, os espectros foram coletados a 20 kV e spot 5. O aparecimento de Au deve-se ao processo de metalização. Vale ressaltar que o percentual de C pode ser impactado pela contribuição da fita de carbono. Foi avaliada a morfologia da superfície do material, por meio de um microscópio eletrônico de varredura - MEV marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 5 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX1001 (detector Apollo X-SDD). As amostras foram recobertas com Au na metalizadora, marca Quorum, modelo Q150R, durante 30s, a 20 mA, e plasma gerado em atmosfera de argônio

4.2.4.5 Análise por difração de raios X

Foi utilizado um aparelho de Difração de Raios X da PANalytical, modelo EMPYREAN SÉRIE 2, equipado com tubo de cobalto ($\lambda = 1,78\text{nm}$) e monocromador secundário para Cobalto. As análises foram realizadas operando na faixa 2θ de 5 a 80° e taxa de varredura 2°min^{-1} (Figura 24).

Figura 24 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise de difração de raios-X



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

4.2.4.6 Medidas térmicas

Utilizou-se o Medidor de Ponto de Fusão Digital Microprocessado da Gehaka (Figura 25) com temperatura de fusão até 350 °C. Esse equipamento possui rampa de aquecimento para a determinação do ponto de fusão. Os resultados foram obtidos em triplicata. As amostras foram inseridas em tubos capilares e aquecidas a partir da temperatura ambiente a até temperaturas próximo a 320 °C.

Figura 25 - Medidor de Ponto de Fusão Digital Microprocessado da Gehaka



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Para obter as medidas termogravimétricas, suas diferenciais de temperatura (TG/dTG) e aquelas necessárias para avaliar a quantidade de calor absorvida ou liberada por uma amostra (DSC), foram utilizados os instrumentos SDT Q600 V20.9 Build 20, TA INSTRUMENTS modelo DSC-60 PLUS DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER da marca SHIMADZU e TGA 51 THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER da marca SHIMADZU (Figura 26).

Para realizar as análises as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (em torno de 30 °C) até 100 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos, em seguida, foram resfriadas à temperatura ambiente e aquecidas novamente até atingirem 1.000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10.00 °C/min. Cerca de 6,0 mg das amostras foram introduzidas em um cadinho de alumina para a realização das medidas.

As transições térmicas dos materiais foram determinadas pela calorimetria diferencial de varredura (DSC) sob atmosfera de argônio em um instrumento da SDT Q600 V20.9 Build 20. Inicialmente, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (30 °C) até 100 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. Em seguida, foram resfriadas à temperatura ambiente e aquecidas novamente até atingirem 1.000 °C em uma taxa de 10.00 °C/min (Figura 26).

Figura 26 - Imagens dos equipamentos utilizados na análise das medidas térmicas



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Já para as análises realizadas no IFPI a metodologia diferiu um pouco. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente, em torno de 30 °C, até 100 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos em seguida foram resfriadas à temperatura ambiente e aquecidas novamente até atingirem 1.000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10.00 °C/min. Cerca de 10,0 mg das amostras foram introduzidas em um cadinho de platina e em seguidas acondicionadas no TG para obtenção das medidas.

As transições térmicas dos materiais foram determinadas pela calorimetria diferencial de varredura (DSC) sob atmosfera de nitrogênio. Inicialmente, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (30 °C) até 100 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. Em seguida, foram resfriadas à

temperatura ambiente e aquecidas novamente até atingirem 1.000 °C em uma taxa de 10.00 °C/min (Figura 26).

4.2.4.7 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises utilizando MEV são recomendadas para estudos morfológicos de superfícies de materiais compactos, como plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos. Contudo, não há restrições para o emprego dessa técnica em materiais fragmentados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Por isso, optou-se por utilizá-la em amostras pulverizadas de Norbixina, Resorcinol Biformilado e do PRFN.

As micrografias foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, detector Apollo X-SDD (Figura 27). As condições de energia, spot, magnificação foram registradas na parte inferior de cada foto, como escala e magnificação. A notação SE significa detector de elétrons secundários ETD-SE.

Figura 27 - Equipamentos utilizados para realizar imagens morfológicas das amostras



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Para a realização das micrografias, a amostra foi fixada em substrato de alumínio (stub) utilizando fita adesiva dupla face de carbono e recoberta com Au na metalizadora marca Quorum, modelo Q150R, durante 30s, a 20 mA, por plasma gerado em atmosfera de argônio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Copolímero produzido (PRFN) após lavado e seco apresentou uma coloração verde-oliva (Figura 28), uma textura granular com maciez ao tato e opacidade. Quando submetido a forças de compressão ele apresentou fragilidade ao esforço, ou seja, o material é facilmente desagregado. Comprovou-se que o polímero não funde até a temperatura de 320 °C. No entanto, por volta de 180 °C o polímero sofre uma mudança de coloração de verde oliva para preto sem sinais de qualquer processo de fusão. Foi verificado também que o PRFN pode ser dissolvido pelos solventes: clorofórmio, dimetilsulfóxido (DMSO), metanol e acetona.

Figura 28 - Polímero de Ressorcionol Biformilado com Norbixina (PRFN)



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

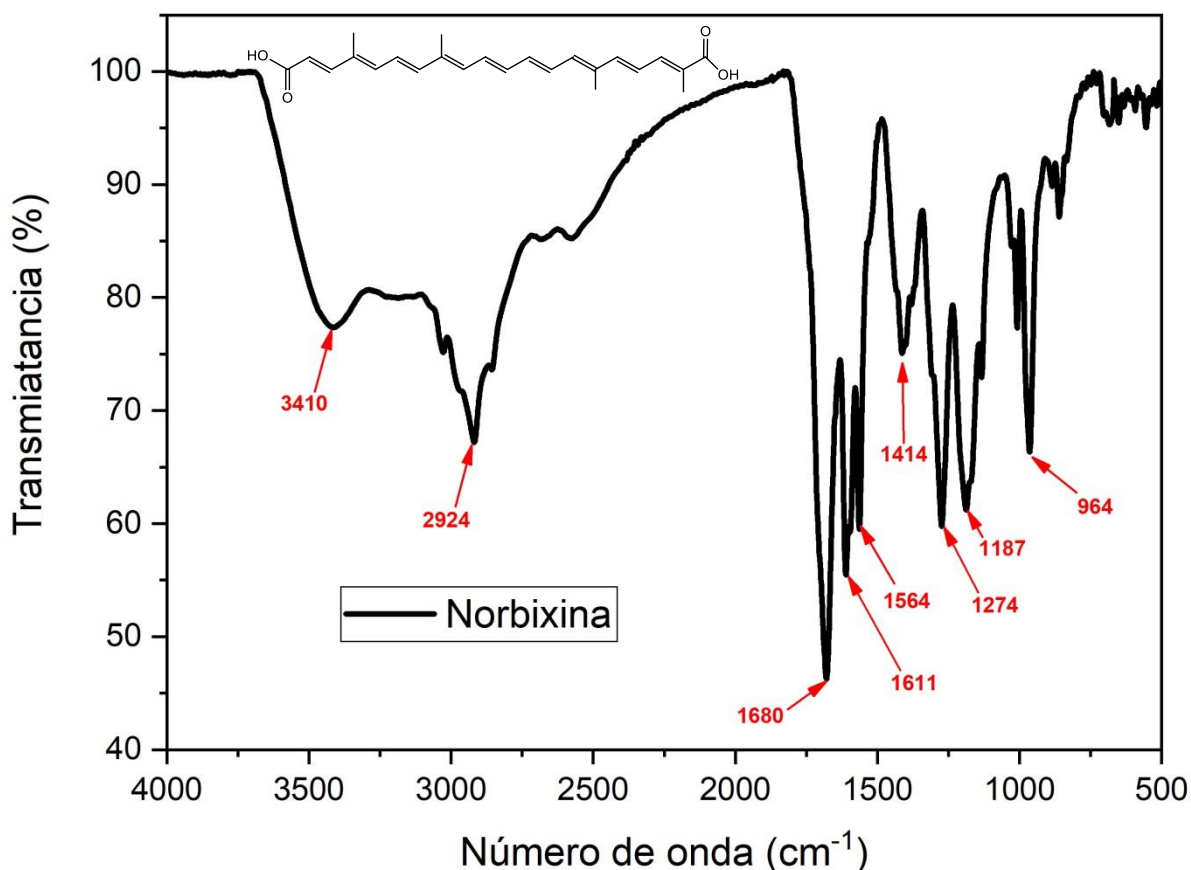
5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

5.1.1 Norbixina

Na Figura 29, pode ser visto o espectro de infravermelho da Norbixina. Observa-se, no gráfico, uma região de banda larga de intensidade forte, compreendida entre 3200 e 3600 cm^{-1} , apresentando um pico máximo em 3410 cm^{-1} . Esta faixa do espectro está associada ao estiramento axial -OH (Hidroxila) dos grupos ácidos carboxílicos encontrados nas extremidades da cadeia carbônica da Norbixina. O pico com máximo em 2924 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico de grupos CH . Os ombros laterais a esse pico podem ser atribuídos à vibração de grupos =CH_2 e -CH_3 . O pico em 1680 cm^{-1} , que apresenta a maior

absorbância, está diretamente correlacionado ao estiramento da carbonila de ácido carboxílico (LUND, ZECHMEISTE, 1955; LÓRÁND et al., 2002; COSTA, CHAVES, 2005; YUSÁ-MARCO et al., 2008; GÓMEZ-ORTÍZ et al., 2010; RAHMALIA, FABRE, MOULOUGUI, 2015).

Figura 29 - Espectro de transmitância no infravermelho da Norbixina



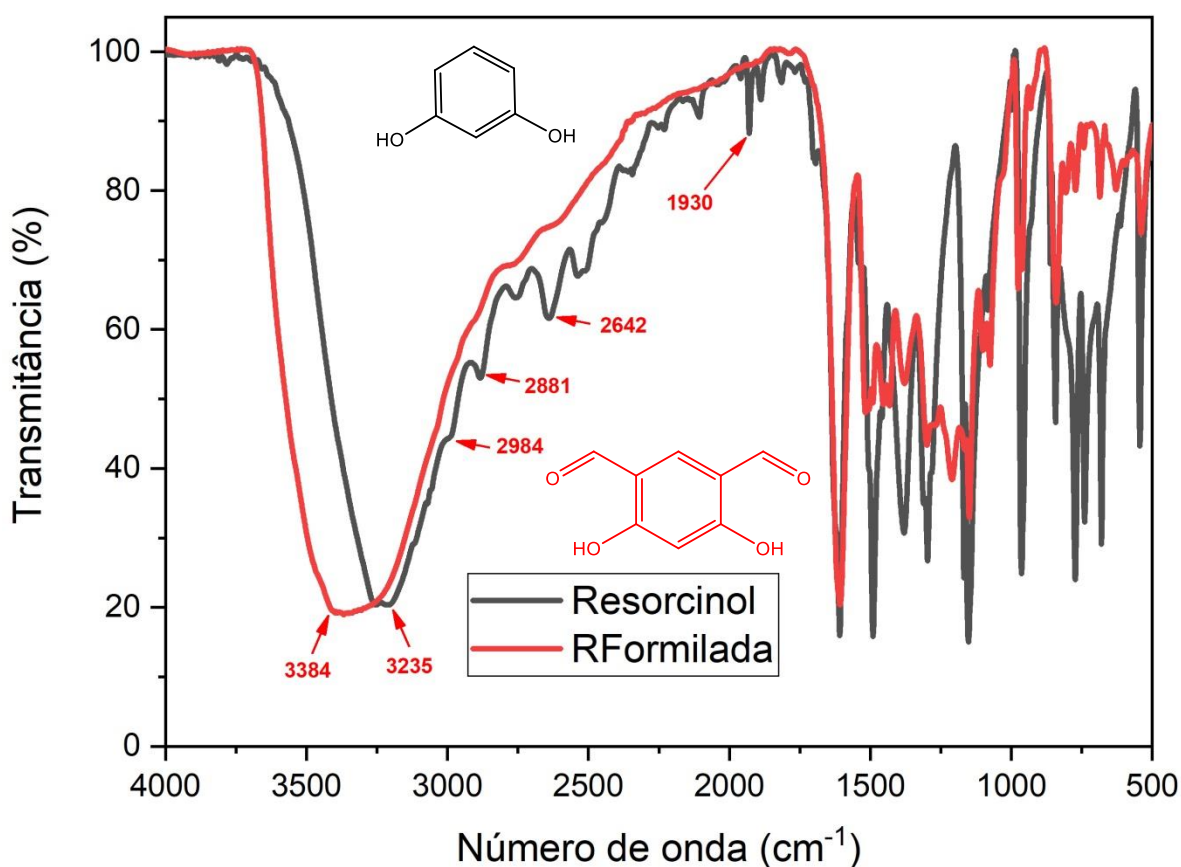
Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Ainda, na Figura 29, também podem ser vistas as bandas de estiramento de ligações duplas conjugadas ($\text{C}=\text{C}$) em 1564 e 1611 cm^{-1} . Os picos em 1379 e 1414 cm^{-1} correspondem às vibrações de ligações assimétricas de grupos CH_3 . As vibrações de estiramento de grupos $\text{C}-\text{O}$ encontram-se em 1274 e 1187 cm^{-1} . A banda com pico em 964 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de átomos de hidrogênio fora do plano de grupos $\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$ *trans* (LUND, ZECHMEISTE, 1955; LÓRÁND et al., 2002; COSTA, CHAVES, 2005; YUSÁ-MARCO et al., 2008; GÓMEZ-ORTÍZ et al., 2010; RAHMALIA, FABRE, MOULOUGUI, 2015).

5.1.2 Resorcinol e Resorcinol Biformilado

Na Figura 30 pode ser visto o espectro do infravermelho das amostras de Resorcinol e Resorcinol Biformilado. Nota-se, nitidamente, algumas variações entre seus espectros, entre eles, o alargamento e o deslocamento da banda da região entre 2800 a 3700 cm^{-1} . O pico máximo nessa banda é deslocado no resorcinol de 3235 cm^{-1} para 3384 cm^{-1} no Resorcinol Biformilado. As bandas nessa faixa do espectro são atribuídos aos grupos hidroxila ($-\text{OH}$). O alargamento da banda com deslocamento do pico máximo no Resorcinol Biformilado pode ser atribuído a interações dos grupos aldeídos com grupos hidroxílicos no anel aromático (REDDY et al., 2009; NOUAILHAS et al., 2011; OSSOWSKA-CHRUŚCIEL et al., 2015; TRIVEDI et al., 2015; ATTIA, ABDEL FATAH, MOSSAD, 2017; LI et al., 2019).

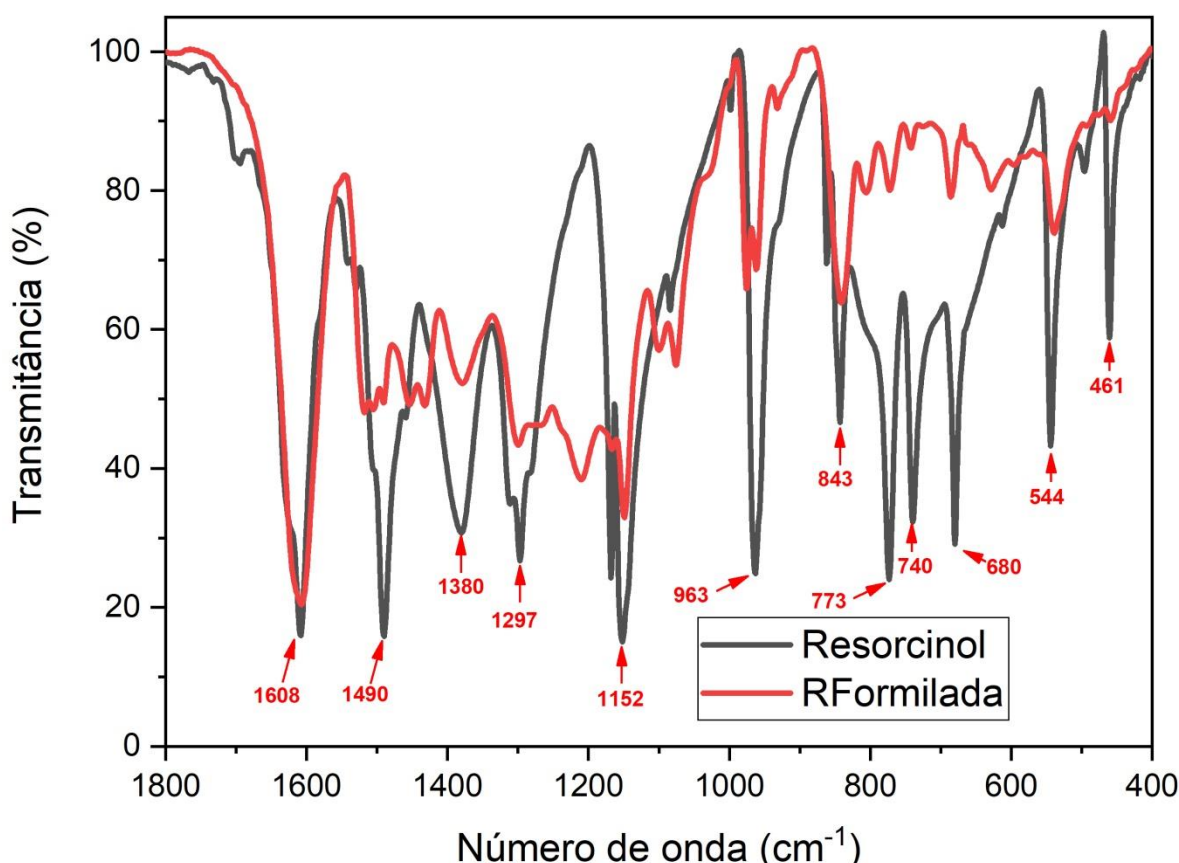
Figura 30 - Espectro de transmitância no infravermelho dos dois tipos de resorcinol



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Na Figura 31, podem ser observadas melhor as principais mudanças nos espectros dos dois tipos de Resorcinol. Verifica-se diminuição na intensidade dos picos do Resorcinol Biformilado em comparação com o Resorcinol. Observa-se, também, o desaparecimento e o surgimento de bandas e picos. Enquanto o resorcinol apresenta ligação carbono-hidrogênio com picos em 2984 e 2881 cm^{-1} , no Resorcinol Biformilado esses picos encontram-se sobrepostos sem uma definição clara da sua posição. Esse resultado pode estar relacionado ao aumento na interação entre átomos de hidrogênios e os grupos hidroxila e aldeído ligados ao anel aromático no Resorcinol Biformilado. (REDDY et al., 2009; NOUAILHAS et al., 2011; OSSOWSKA-CHRUŚCIEL et al., 2015; TRIVEDI et al., 2015; ATTIA, ABDELFAH, MOSSAD, 2017; LI et al., 2019).

Figura 31 - Espectro de transmitância no infravermelho dos dois tipos de resorcinol



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

No Resorcinol, verifica-se que as ligações entre átomos de carbono do anel aromático, típicas de vibrações de estiramento, são observadas com picos em 1608

e 1490 cm^{-1} . No Resorcinol Biformilado permanece o pico em 1608 cm^{-1} com diminuição na intensidade do pico em 1490 cm^{-1} . Na amostra formilada surge novos picos 1518 , 1504 , 1454 e 1432 cm^{-1} . No resorcinol são visto picos na região entre 870 a 500 cm^{-1} de grupos CH aromáticos. No Resorcinol Biformilado alguns desses picos sofrem deslocamentos com diminuição em suas intensidades, indicando, assim, mudanças na estrutura do resorcinol com a substituição de hidrogênios do anel aromáticos por grupos aldeído (REDDY et al., 2009; NOUAILHAS et al., 2011; OSSOWSKA-CHRUŚCIEL et al., 2015; TRIVEDI et al., 2015; ATTIA, ABDELFAH, MOSSAD, 2017; LI et al., 2019).

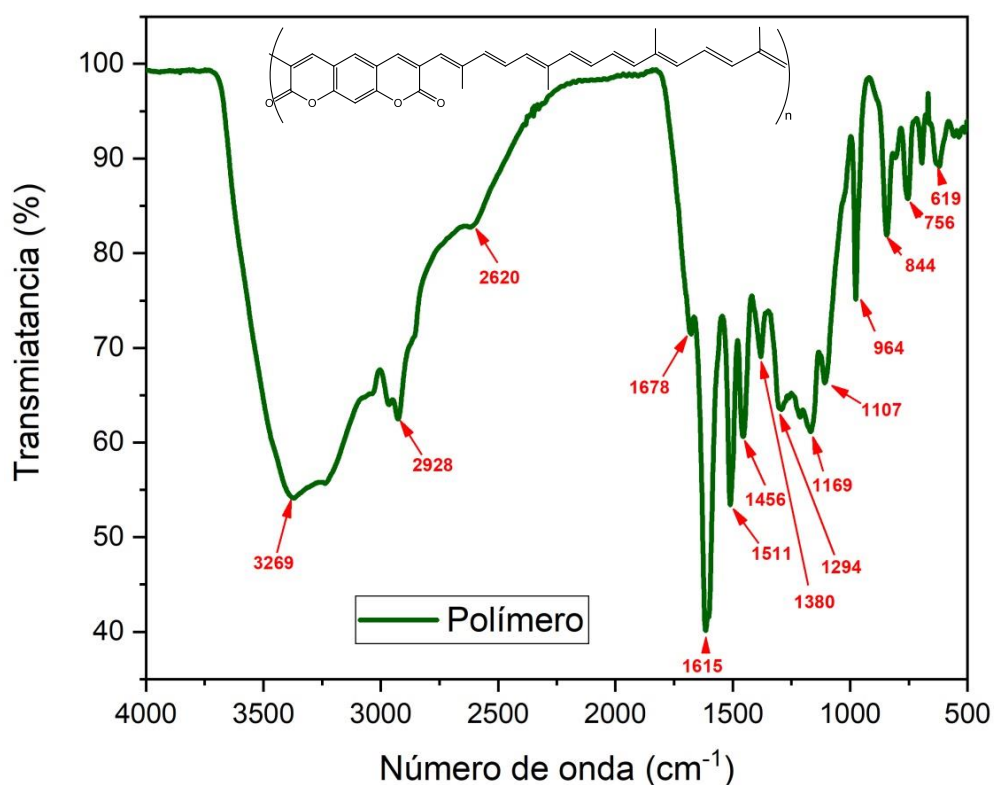
5.1.3 Copolímero PRFN

O polímero PRFN (Figura 32) apresenta uma banda larga com pico máximo em 3369 cm^{-1} que pode ser devido a resíduos de monômeros, anilina e solventes usados na síntese do polímero; as vibrações de estiramento de grupos CH são vistas na região entre 3200 a 2700 cm^{-1} ; o ombro em próximo de 3000 cm^{-1} corresponde a grupos CH aromáticos; os picos em 2972 e 2928 cm^{-1} representam os grupos CH remanescentes da estrutura da Norbixina e, finalmente, o pico em 2620 cm^{-1} muito provavelmente indica grupos CH de grupos aldeídos (REDDY et al., 2009; NOUAILHAS et al., 2011; OSSOWSKA-CHRUŚCIEL et al., 2015; TRIVEDI et al., 2015; MALIK et al., 2016; ATTIA, ABDELFAH, MOSSAD, 2017; LI et al., 2019).

O PRFN apresenta um pico discreto em 1678 cm^{-1} que pode ser atribuído a grupos carbonila de aldeídos. Os picos em 1615 , 1510 e 1456 cm^{-1} podem ser atribuídos a ligações $\text{C}=\text{C}$ da cadeia carbônica resultante da Norbixina e do anel aromático do grupo cumarina. Os grupos 1380 cm^{-1} são atribuídos ao grupo CH_3 , oriundos da estrutura da Norbixina. Os picos em 1304 e 12018 cm^{-1} indicam a presença das carbonilas de grupos ésteres e aldeídos do polímero PRFN. As bandas com picos em 1169 e 1107 cm^{-1} são típicas de ésteres insaturados e aromáticos. A banda em 964 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de átomos de hidrogênio fora do plano de grupos $\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$. Por fim, os picos em 844 , 756 e 619 cm^{-1} podem ser atribuídos à deformação angular dos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos da estrutura do PRFN, similar aos observados por Reddy et

al.(2009), Nouailhas et al. (2011), Ossowska-Chruściel et al. (2015), Trivedi et al. (2015), (AL-KADHEMY; RASHEED; SALIM, 2016) Attia et al. (2017), Malik et al. (2016), Li et al. (2019).

Figura 32 - Espectro de absorção no infravermelho Copolímero PRFN



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

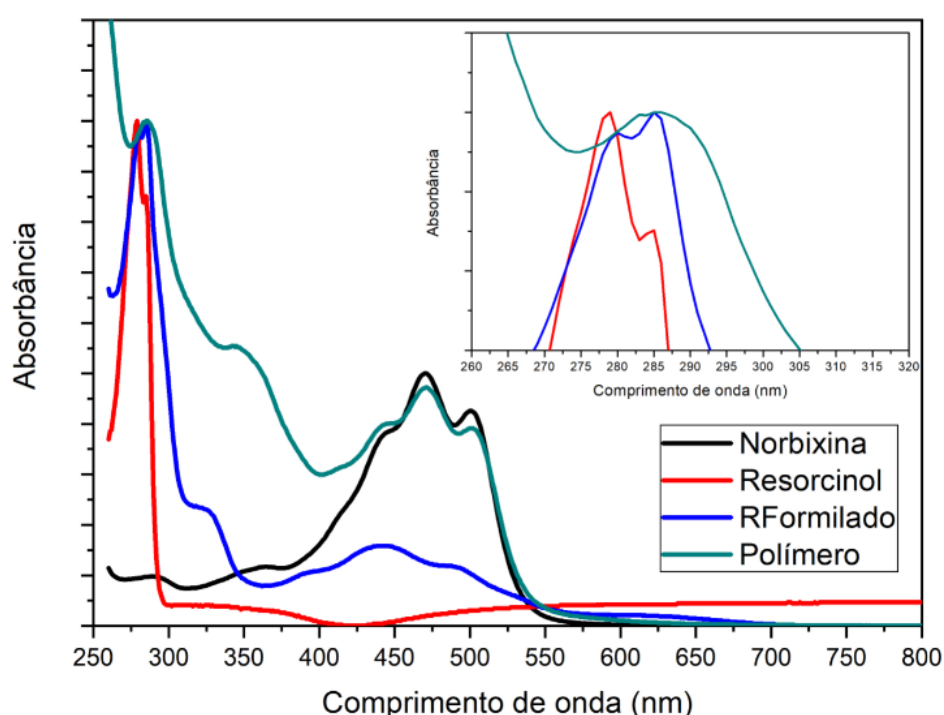
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Na Figura 33, podem ser vistos o espectro UV-Vis do Resorcinol, do Resorcinol Biformalado, da Norbixina e do polímero PRFN. O Resorcinol possui uma banda de absorção na região de 270 a 290 nm. Onde apresenta dois picos: o primeiro em 279 nm, representando o anel aromático, e o segundo em 285 nm (MALIK et al., 2016; (TRIVEDI et al., 2015); BLANCO, ALMANDOZ, FERRETTI, 2005; WEBER et al., 2015; ATTIA, ABDELFAH, MOSSAD, 2017). Já no Resorcinol Biformalado esse dois picos têm sua intensidade invertida. O primeiro pico é visto em 280 nm, sofrendo um pequeno deslocamento, com intensidade um pouco

menor que no Resorcinol. O segundo pico é visto em 255 nm, sem ter ocorrido deslocamento, mas de maior intensidade.

Como a absorção com os dois picos é observada tanto no Resorcinol, quanto no resorcinol Biformilado, ela pode ser atribuída ao anel aromático e aos grupos hidroxilas ligadas ao anel. No Resorcinol Biformilado, aparecem outros picos que podem ser atribuídos aos grupos carbonilas de aldeídos com pico principal em 442 nm.

Figura 33 - Análise espectroscópica UV-VIS



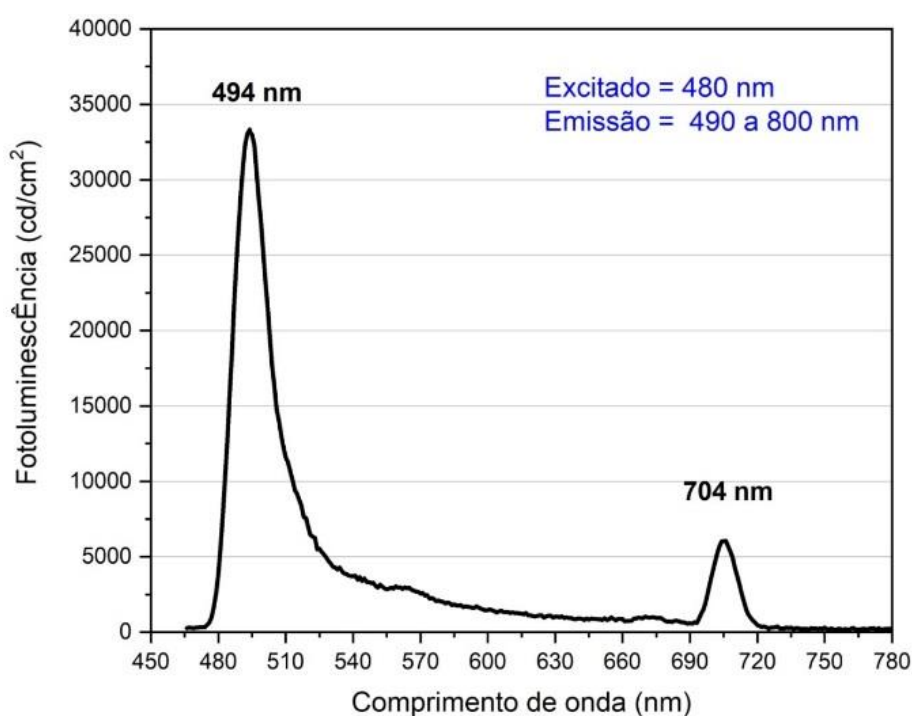
Fonte: Dados da pesquisa (2019)

A Norbixina apresenta picos característicos de suas transições $\pi - \pi^*$ conforme predito pela literatura (FONTINELE et al., 2018; SOUSA et al., 2016; FONTINELE et al., 2018). O polímero PRFN apresenta bandas características na região de 270 a 550 nm. A primeira banda, com pico máximo em 285 nm, refere-se aos anéis aromáticos contidos no polímero. A segunda banda, com o máximo em 352 nm, pode ser atribuída aos grupos carbonila encontrados no polímero. A terceira banda, com três picos característicos, corresponde a parte da estrutura da Norbixina mantida no polímero.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO: FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)

O resultado visto na Figura 34 assegura que o material obtido (PRFN) na síntese de polimerização é fotoluminescente. O PRFN emite luz em duas regiões distintas com picos máximos em 494 nm e 704 nm. A emissão do polímero difere dos processos de emissões de polímeros conjugados que geralmente emitem numa faixa de bandas sobrepostas. No caso do PRFN, a emissão se assemelha mais com emissão de metais e óxidos isolados (HENRIQUE, RAMOS, JUNIOR, 2017; SOSMAN et al., 2006). Outro fato interessante na emissão do PRFN, diz respeito ao quanto ele emite no azul cerca de 35.000 cd/cm², um valor bastante considerável para polímeros conjugados (LIANG et al., 2015; ZHANG et al., 2019b; PILICODE et al., 2019).

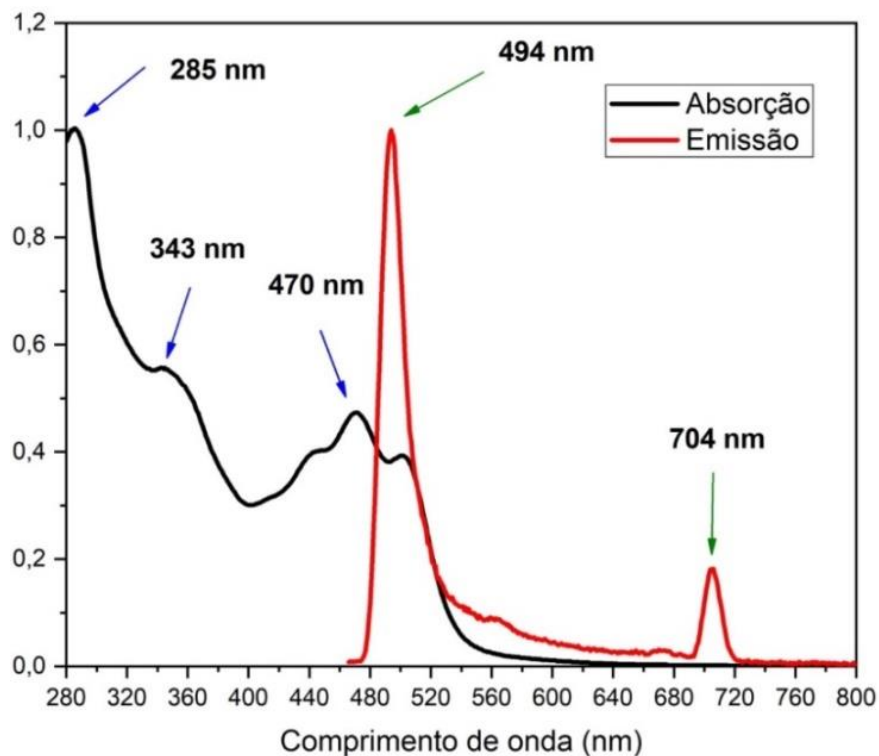
Figura 34 - Análise espectroscópica de fotoluminescência do polímero conjugado (PRFN)



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Na Figura 35, verifica-se as curvas de absorção e emissão do polímero PRFN. Como pode ser visto, existe uma relação direta entre as bandas nas duas curvas.

Figura 35 - Análise espectroscópica: UV-VIS e fotoluminescência



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A Tabela 2 foi construída a partir de informações extraídas das microanálises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizadas em amostras de Resorcinol, Resorcinol Biformilado, Norbixina e PRFN. Encontram-se nela as informações qualitativas e quantitativas sobre esses materiais poliméricos.

Tabela 2 - Resultado qualitativo e quantitativo das análises de EDS

Análise qualitativa e quantitativa													
	Carbono (%)				Oxigenio (%)				Outros (Au, Na, etc)				Soma das média
	L1	L2	Média	D. Padrão	L1	L2	Média	D. Padrão	L1	L2	Média	D. Padrão	
Resorcinol	73,50	77,60	75,50	2,90	20,50	18,70	19,60	1,27	6,00	3,80	4,90	1,56	100%
Norbixina	79,40	79,10	79,20	0,21	13,30	14,20	13,75	0,64	7,30	6,80	7,05	0,35	100%
PRFN	74,20	74,40	74,30	0,14	17,80	20,50	19,15	1,91	8,00	5,10	6,55	2,05	100%

Fonte: Dados da pesquisa (2019)

O aspecto qualitativo fica evidenciado pelo fato das análises apontarem dois elementos químicos como constituintes básicos desses materiais: o Carbono e o Oxigênio. Outros elementos também foram detectados, como o Ouro e o Sódio, no entanto, essas ocorrências são plenamente justificáveis: o primeiro vem do processo de recobrimento metálico pelo qual as amostras são submetidas antes da análise de MEV, ao qual o EDS é acoplado (DEDAVID, GOMES, MACHADO; 2007; SU et al., 2015); já o sódio, constatado apenas na amostra de Norbixina, pode ser considerado resquício de reagente que permaneceu unido ao monômero que provém do urucum, mesmo submetido ao processo de lavagem *a posteriori* (WONDRACEK et al., 2011; GARCIA et al., 2012; ROSS, 2015).

O aspecto quantitativo é ressaltado pelas medidas pontuais realizadas para cada amostra, o que possibilitou a realização de cálculos básicos de estatística descritiva, como a média aritmética e o desvio padrão, parâmetros importantes no controle de qualidade de produtos industrializados, especialmente o último (MAIA et al., 2000).

Do exposto, nota-se, na Tabela 2, que o Resorcinol, produto de origem industrial, apresenta um desvio padrão máximo de 2,90, enquanto os demais materiais, sintetizados em ambiente refeito, apresentam desvio padrão não superior a 2,10. Portanto, a primeira conclusão é a de que os materiais Resorcinol Biformalado, Norbixina e PRFN foram devidamente manipulados, pois apresentam padrão de qualidade satisfatório quando comparados ao Resorcinol de origem comercial.

É válido mencionar que há compatibilidade entre as concentrações de Carbono e Oxigênio medidas através da técnica EDS e aquelas abstraídas das

respectivas fórmulas moleculares teóricas, apresentadas na Figura 19. Não obstante, há diversos fatores que podem causar distorções entre esses valores, tipo: os padrões pré-estabelecidos no EDS geralmente são de substâncias puras; a utilização de fatores de correções relacionados ao número atômico; a probabilidade de absorção e à fluorescência de raios-X secundária; a tensão de aceleração; a geometria da superfície analisada; além de outros (DEDAVID, GOMES, MACHADO; 2007).

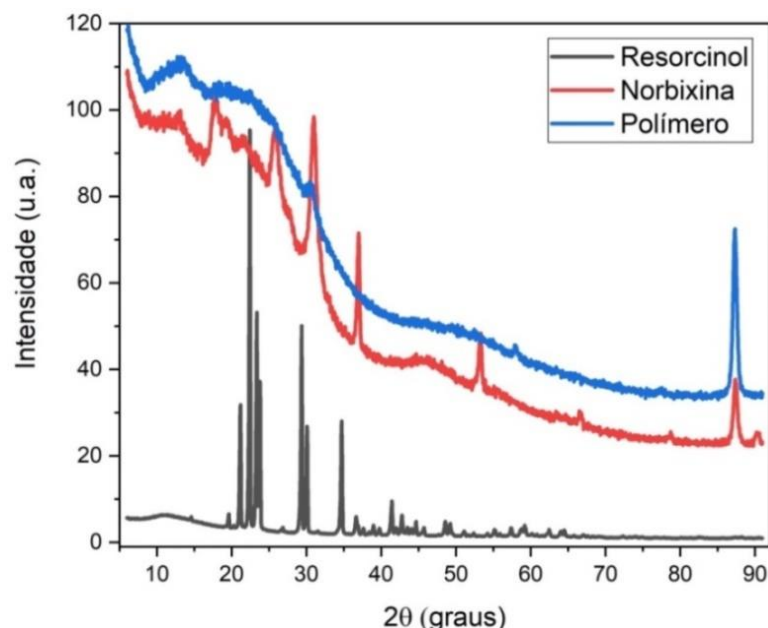
5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O DRX do Resorcinol (Figura 36) demonstra sua característica de estrutura cristalina com picos 2θ na faixa de 18 a 21°. A intensidade desses picos indica sua natureza cristalina (TRIVEDI et al., 2015; OSSOWSKA-CHRUŚCIEL et al., 2015).

A Norbixina apresenta uma serie de picos característicos na região entre 20 a 80°. Pode se inferir, a partir desse resultado, que a Norbixina apresenta certa cristalinidade (HUSSAIN, MOHAMMAD, 2004; SILVA et al., 2017; FONTINELE et al., 2018).

O polímero PRFN apresenta pelo menos quatro picos, sendo três de menor intensidade. Isso possibilita indicar que o polímero deve ser semicristalino (HUSSAIN, MOHAMMAD, 2004). O gráfico do polímero produzido (PRFN) possui dois picos semelhantes aos da Norbixina. O primeiro ocorre próximo a 31° e o outro muito intenso pode ser visto na posição 87°. Como o polímero apresenta uma parte da cadeia semelhante á Norbixina, seria de esperar que ele tivesse picos semelhantes a Norbixina, pelo menos um pico. Já o mesmo não é esperado em relação ao Resorcinol ou Resorcinol Biformilado, pois a estrutura desse monômero é totalmente modificada no polímero (HUSSAIN, MOHAMMAD, 2004).

Figura 36 - Espectro de raio-X do Resorcinol, Norbixina e do PRFN



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

5.6 MEDIDAS TÉRMICAS (TG, DTG e DSC)

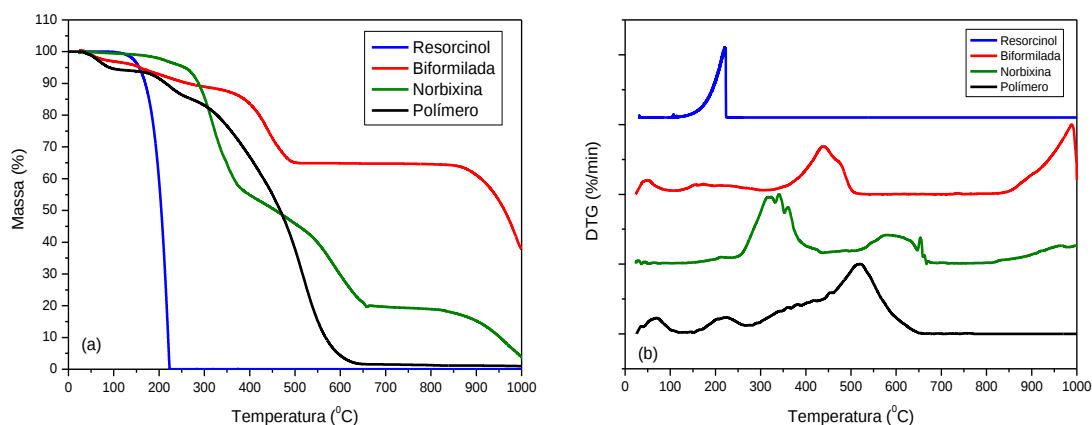
Os resultados das medidas térmicas (TG e DTG) da Norbixina, do Resorcinol e do polímero podem ser vistos na Figura 37 (a e b). A perda de massa do Resorcinol, como pode ser visto na Figura 37(b), ocorre num processo único na faixa de temperatura de 100 a 250 °C. Ela inicia-se aproximadamente a 100 °C atingindo a taxa máxima de perda de massa em 220 °C, aproximadamente (TRIVEDI et al., 2015). Por outro lado, a curva da Norbixina apresenta pelo menos três eventos bem definidos: o primeiro ocorrendo entre as temperaturas de 265°C e 390°C; o segundo entre as temperaturas de 525°C e 655; e o último ocorrendo após a temperatura de 825°C; todos relacionados a perda de massa do material, conforme dados encontrados na literatura (SCOTTER et al., 1994; SCOTTER, 1995).

A curva TG e DTG do polímero PRFN possui pelo menos três eventos de perda de massa: o primeiro evento de perda de massa do PRFN ocorre entre a 25 a 120 °C provavelmente representando a perda de resíduos de solvente (etanol absoluto), monômeros (principalmente o Resorcinol Biformilado) e água contidos na amostra. Os compostos liberados nessa fase de perda de massa seriam os

responsáveis pela banda larga do espectro do infravermelho na região entre 3700 a 3000 cm^{-1} .

O segundo evento ocorre entre 150°C e 270°C. A terceira ocorrência está situada entre as temperaturas de 330 e 660°C, conforme mostrado abaixo.

Figura 37 - Curvas (a) TG e (b) DTG do Resorcinol, da Norbixina e do PRFN



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

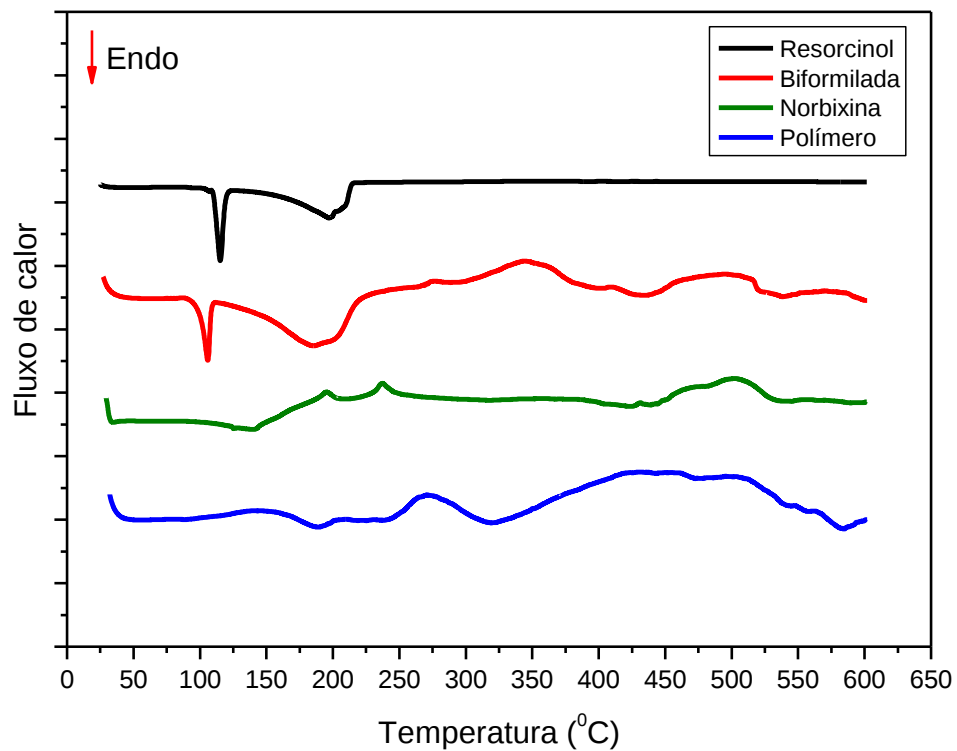
As curvas DSC das amostras de Norbixina, Resorcinol, Resorcinol Biformilado e do polímero PRFN são vistas na Figura 38. O resultado do resorcinol está de acordo com a literatura (REDDY et al., 2009; OSSOWSKA-CHRUŚCIEL et al., 2015). Dois picos característicos, o primeiro representando sua fusão com pico em 115 °C, e o segundo, o ponto de ebulição do resorcinol, em 280 °C. No aquecimento da Norbixina, no equipamento de Ponto de Fusão, ela apresenta mudança de sua cor característica para amarelo em temperatura entre 200 a 250 °C. No entanto, ela não sofre processo de fusão, conforme estudos realizados por Scotter et al. (1994), Scotter (1995), Scotter (2009).

Amostras de Norbixina aquecidas num aparelho de ponto de fusão demonstram essa mudança de cor em temperatura de 210 °C. Na curva DSC da Norbixina (Figura 38) pode ser visto dois picos exotérmicos: a 210 °C e 240 °C, que representam processos de perda de massa da Norbixina com geração de um composto amarelo com 17 carbonos (SCOTTER et al., 1994; SCOTTER, 1995; SCOTTER, 2009). Também pode ser observado no gráfico DSC da Norbixina (Figura 38) um pico endotérmico com temperatura máxima chegando aos 435 °C que, provavelmente, representa a fusão ou a ebulição de algum subproduto obtido a

partir da perda de massa da Norbixina. O aquecimento do polímero demonstra que ele sofre mudança de cor por volta de 180 °C. Esse evento pode ser visto na curva DSC do PRFN na Figura 38. Conforme foi visto na curva de TG (Figura 37a), o polímero degrada a partir de 200 °C. Nessa faixa de temperatura, o polímero apresenta um evento térmico de primeira ordem no gráfico de DSC (Figura 38), provavelmente indicando um processo de transição vítrea.

Os processos de perda de massa das amostras dependem de sua estrutura, tamanho da cadeia carbônica, e tipos de grupos laterais, que influenciam a flexibilidade e a liberdade rotacional da cadeia. Grupos laterais grandes ou volumosos tendem a restringir a rotação molecular e elevar as temperaturas de fusão e transição vítrea. A presença de grupos polares (Cl, OH e CH), embora não sejam excessivamente grandes, leva a forças de ligação intermoleculares significativas e a valores de temperaturas de fusão e transição vítrea relativamente elevadas. As temperatura de fusão e de transição vítrea também dependerão do peso molecular. Para pesos moleculares relativamente baixos, um aumento no valor da massa molecular resultará em aumento da temperatura de fusão. Pode-se controlar esses dois parâmetros através do processo de síntese e da utilização de copolímeros.

Figura 38 - Curvas de DSC do Resorcinol, Norbixina e do PRFN

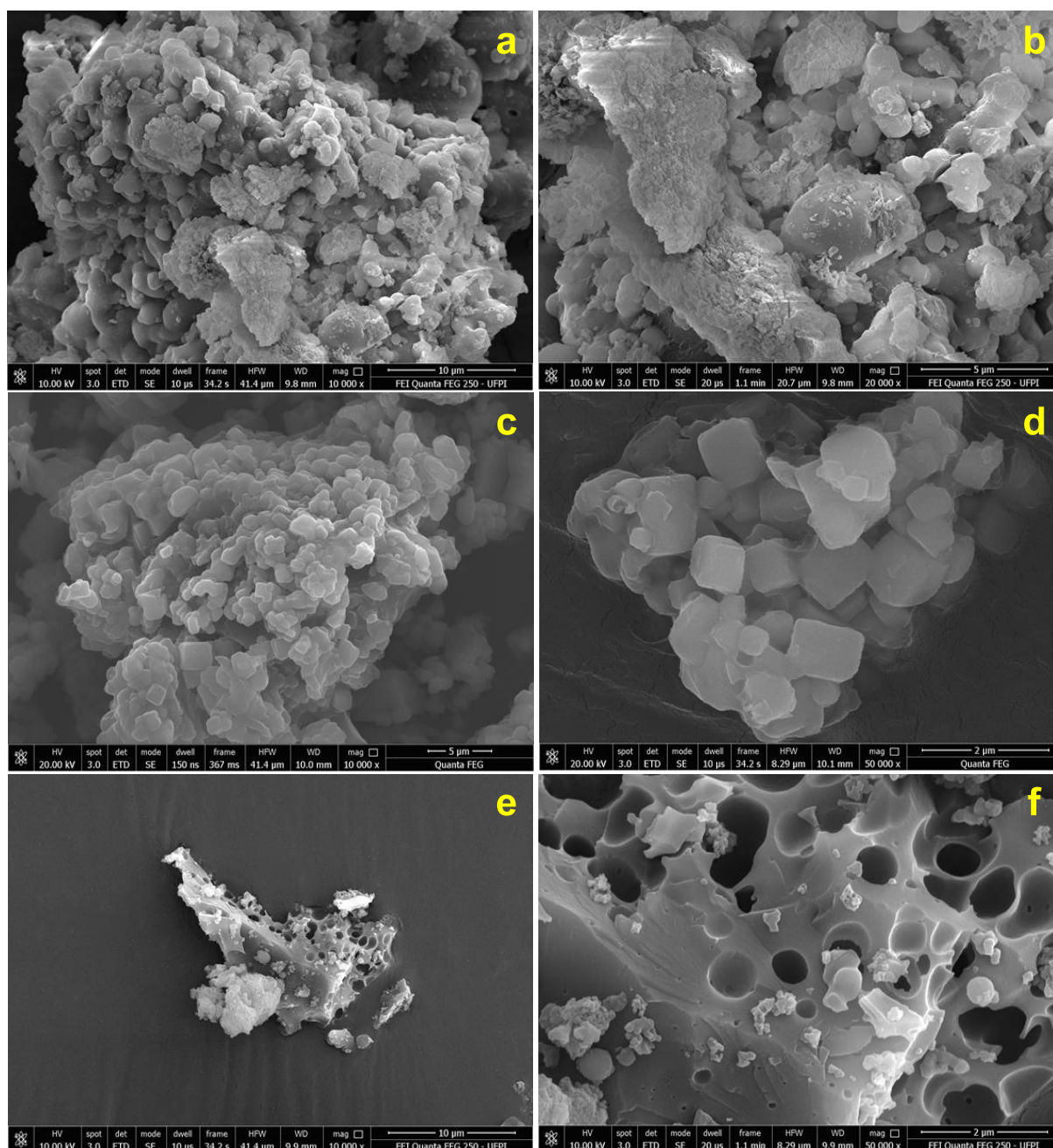


Fonte: Dados da pesquisa (2019)

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Constata-se que, nas micrografias da Figura 39, aparecem imagens de espaços vazios. Isso se deve ao estado de agregação das amostras, todas em pó.

Figura 39 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de Norbixina (a, b), Resorcinol Biformilado (c, d) e PRFN (e, f)



Fonte: Dados da pesquisa (2019)

Nota-se, também, que as imagens de Norbixina, de Resorcinol Biformilado e do PRFN são bastante diferenciadas entre si. As de Norbixina mostram um material fragmentado apresentando formas variadas que vão desde esferas até figuras irregulares. As de Resorcinol Biformilado apresentam, em sua grande maioria, grãos em forma de cubos. Para o copolímero PRFN, as imagens indicam formas

irregulares, constituídas por cavidades microscópicas semelhantes aquelas definidas como “células” por Robert Hook ao estudar a estrutura da cortiça (RIBATTI, 2018).

Nas micrografias de Norbixina (Figura 39a e Figura 39b), observa-se um material de superfície irregular, destacando-se as feições de agregados e incrustações, nos formatos esferoidais, cúbicas e outras disformes. Embora essas imagens se assemelhem às relatadas por Miranda (2015) não é possível considerá-las um padrão, visto que podem ocorrer variações morfológicas devido ao conjunto de solventes utilizados no processo de extração dos carotenoides (RIOS; MERCADANTE, 2004).

As micrografias do Resorcinol Biformilado (Figura 39c e Figura 39d) mostram imagens de partículas com superfície mais regular do que os grãos de Norbixina, muito parecidas a cubos de gelo, compatíveis com a estrutura molecular de monômeros de pequena cadeia carbônica e, principalmente, sem ramificações. Pois, geralmente, a presença de ramificação interfere no grau de cristalização, nas temperaturas de transição, bem como afeta parâmetros cristalográficos, como o tamanho dos cristalitos (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

Já as micrografias do PRFN (Figura 39e e Figura 39f) apresentam um material de superfície mais regular e uniforme, caracterizada pela formação de uma matriz polimérica plana, repleta de cavidades microscópicas que dão um aspecto de cortiça. Essa porosidade pode, inclusive, justificar a fragilidade do material quando submetido a esforços de compressão. Pois, segundo Zhang et al. (2019a), a resistência dos materiais diminui continuamente com o aumento da porosidade e do tamanho dos poros. Além disso, essa fragilidade pode ser relacionada à fase amorfa do material, verificada pela presença de superfícies homogêneas e com baixa rugosidade, condizente com cadeias poliméricas dispostas aleatoriamente, sem qualquer ordem aparente (LILI, 2007; YAMAKI, PEDROSO, ATVARIS; 2002).

6 CONCLUSÃO

Um novo material polimérico apresentando um sistema de ligações conjugadas foi produzido através de uma reação de polimerização por condensação baseada na metodologia de Knoevenagel. Essa reação deu origem a um polímero de características semissintéticas e estrutura química compatível com os poliésteres, denominado PRFN. Pode-se afirmar que o encadeamento dos meros desse copolímero se deu por uma sequência estilo cabeça-cauda, formando uma estrutura molecular de conformação predominantemente *trans*, sendo ela linear, com poucas ramificações e sem a presença de ligações cruzadas.

As bandas de Espectroscopia FTIR apresentaram redução na intensidade dos picos referentes a hidroxila, possivelmente devido ao processo de policondensação ocorrido entre os monômeros Resorcinol Biformilado e Norbixina, assim como o surgimento de picos característicos de carbonila de éster aromático insaturado, presentes no PRFN, diferindo da carbonila de ácido carboxílico presente na Norbixina. Este resultado, de forma qualitativa, revela mudanças estruturais relacionadas a supressão de grupos funcionais de ácidos dicarboxílicos, presentes no monômero Norbixina, bem como o aparecimento de bandas correspondentes ao grupo éster do PRFN.

A análise dos espectros de UV-Vis comprovam que o PRFN apresenta bandas características de absorção na região que vai de 270 a 550 nm. A primeira banda, com pico máximo em 285 nm, refere-se aos anéis aromáticos que fazem parte da estrutura do polímero. A segunda banda, com o máximo em 352 nm, pode ser atribuída aos grupos carbonila do polímero. A terceira banda, com três picos característicos, pode ser associada a parte remanescente da estrutura da Norbixina que integra o PRFN.

Outros resultados igualmente significativos foram obtidos por meio de espectroscopia FL e EDS e de difração de raios X. Os resultados de FL indicam que o PRFN emite luz azul, cerca de 35.000 cd/cm², um valor bastante expressivo para polímeros conjugados. O EDS apontou como elementos químicos básicos de sua constituição o Carbono e o Oxigênio, em conformidade com a estrutura molecular proposta neste trabalho (Figura 19). Ademais, a difração de raios X, mostrou que esse material possui estrutura semicristalina.

As medidas térmicas TGA, DTG e DSC revelaram boas propriedades térmicas. Conforme a curva de TG, o polímero degrada a partir de 200 °C. Nessa faixa de temperatura, o polímero apresenta um evento térmico de primeira ordem, muito provavelmente indicando um processo de transição vítrea.

As micrografias obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentam imagens bastante diferenciadas entre a Norbixina, o Resorcinol Biformilado e o PRFN. Para o copolímero, as imagens mostram forte tendência para uma estrutura semicristalina, corroborando com os resultados de difração de raios X, TG e DSC.

Portanto, a combinação de boas propriedades estruturais, sua facilidade de fabricação e emissão de luz na parte azul do espectro, sugerem que o novo material pode ser usado para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (LEDs).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, relacionados a esta pesquisa, recomenda-se a construção de dispositivos eletroluminescentes e fotoluminescentes utilizando como camada ativa o copolímero PRFN, inclusive, estabelecendo comparações entre as diversas técnicas de deposição de material no substrato (Spin coating, Jato de tinta, etc), pois a técnica empregada para depositar o filme pode influenciar diversos fatores que interferem no rendimento do transporte de cargas, tais como: dimensões das camadas, morfologia, interação entre camadas e, conseqüentemente, respostas elétricas, ópticas, dentre outros processos físico-químicos (LEE, PARK, CHOIA, 1997; HÜMMELGEN, ROMAN, LIMA, 1998; MENEZES et al., 2016; PEREIRA, 2016).

Para otimizar esse processo, recomenda-se testar a solubilidade do novo copolímero em outros solventes, diferentes dos já testados (clorofórmio, DMSO, metanol e acetona).

Outra sugestão seria utilizar o PRFN associado a outros polímeros conjugados visando o preparo de uma blenda polimérica de modo a utilizá-la como camada ativa em aplicações que empreguem esse tipo de material.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 6, p. 875–962, jun. 2003.
- AL-KADHEMY, M. F. H.; RASHEED, Z. S.; SALIM, S. R. Fourier transform infrared spectroscopy for irradiation coumarin doped polystyrene polymer films by alpha ray. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 9, n. 3, p. 321–331, jul. 2016.
- ALVES, A. L. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIAMIDA OBTIDA A PARTIR DO PRODUTO NATURAL NORBIXINA E O FÁRMACO 4,4' DIAMINOFENILSULFONA (DAPSONA)**. Teresina: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2017.
- ALVES, A. M. M. et al. Evaluation of bone repair after application of a norbixin membrane scaffold with and without laser photobiomodulation (λ 780 nm). **Lasers in Medical Science**, v. 33, n. 7, p. 1493–1504, 4 set. 2018.
- ATTIA, S. M.; ABDELFAH, M. S.; MOSSAD, M. M. Conduction mechanism and dielectric properties of pure and composite resorcinol formaldehyde aerogels doped with silver. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 869, n. 1, p. 012035, jul. 2017.
- BARBOSA-FILHO, J. M. et al. Teor de bixina em quatro variedades de Bixa orellana L. cultivadas na Paraíba. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 7–8, n. 1, p. 41–47, 1998.
- BLANCO, S. E.; ALMANDOZ, M. C.; FERRETTI, F. H. Determination of the overlapping pKa values of resorcinol using UV-visible spectroscopy and DFT methods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 1–2, p. 93–102, jan. 2005.
- BRABEC, C. J. et al. **Organic photovoltaics: concepts and realization** 60 Springer New York NY USA, 2003.
- BRADLEY, D. D. C. Conjugated polymer electroluminescence. **Synthetic Metals**, v. 54, n. 1–3, p. 401–415, mar. 1993.
- BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.
- CALOGERO, G. et al. Vegetable-based dye-sensitized solar cells. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 3244–3294, 2015.
- CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; LIDZEY, D. G. Space-charge limited conduction with traps in poly (phenylene vinylene) light emitting diodes. v. 6326, n. 1997, 2012.

CAMPOS, E. C. G. et al. Synthesis and Characterization of a Multifunctional Conjugated Polymer. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2018, 2018.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: 2002, 2010.

CASSEMIRO, S. DE M. Síntese , caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos . **Universidade Federal do Paraná (UFPR)**, p. 144, 2013.

COSTA, C. L. S. DA; CHAVES, M. H. Extração de pigmentos das sementes de Bixa orellana L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 149–152, fev. 2005.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. DE S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

COUTINHO, M. A. DA S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DOS PRODUTOS NATURAIS CURCUMINA E NORBIXINA**. [s.l.] INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ, 2018.

CRUZ, D. D. N. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO PRODUTO NATURAL NORBIXINA E PROPILENO GLICOL**. Teresina: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia - IFPI, 2015.

CUNHA, S. et al. Síntese de ácidos cumarino-3-carboxílicos e sua aplicação na síntese total da Aiapina, Cumarina e Umbeliferona. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1125–1131, 2015.

CUNHA, S. Topologia Dos Orbitais Moleculares De Polienos Para Deduzir Energias Relativas E Avaliar Aromaticidade. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 825–832, 2018.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: aplicações e preparação de amostras: materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. DA. **Polímeros Semicondutores**. 1ª ed. São Paulo: Editora Livraria de Física, 2012.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova Escola**, n. 11, p. 13–18, 7 nov. 2000.

FONTINELE, L. P. et al. Norbixin extracted from urucum (Bixa orellana L.) for the formation of conductive composites with potential applications in electrochemical sensors. **Surfaces and Interfaces**, v. 13, n. July, p. 92–100, dez. 2018.

GARCIA, C. E. R. et al. Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos. **Ciência Rural**, v. 42, n. 8, p. 1510–1517, ago. 2012.

GÓMEZ-ORTÍZ, N. M. et al. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 1, p. 40–44, jan. 2010.

GRIMSDALE, A. C. et al. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 3, p. 897–1091, 11 mar. 2009.

GROVA, I. R. et al. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETRO-ÓPTICA DE UM NOVO POLÍMERO ELETROLUMINECESCENTE CONTENDO UNIDADES FLUORENO/TIOFENO – LAPPS 29. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 10, 2009.

GROVA, I. R.; ASSAKA, A. M.; AKCELRUD, L. Síntese e caracterização de polímero emissor contendo grupamentos fluorenila posicionados ortogonalmente em cadeia de ppv. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, n. 2, p. 916–917, 2005.

HAZY, J. K. et al. Technology leverage and a sustainable society: a call for technology forecasting that anticipates innovation. **International Journal of Society Systems Science**, v. 3, n. 1/2, p. 5, 2011.

HENRIQUE, D. F.; RAMOS, H.; JUNIOR, P. Efeito da co-dopagem com Ce, Tb e Mn nas propriedades morfológica, estrutural e ótica de filmes de alumina Effect of co-doping with Ce, Tb and Mn on the morphological, structural and optical properties of alumina films. 2017.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. DE. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998.

HUSSAIN, R.; MOHAMMAD, D. X-ray Diffraction Study of the Changes Induced During the Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Methacryloyl Chloride). v. 28, p. 725–729, 2004.

JÚNIOR, E. F. T. **SÍNTESE DE UMA NOVA SALICILALDOXIMA EFICIENTE COMO EXTRATANTE MINERAL**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

JÚNIOR, J. P. DOS S. **CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ELETROLUMINESCENTE DE OLEDs À BASE DE MEH-PPV**. Teresina: Universidade Federal do Piauí, 2016.

KNOEVENAGEL, E. Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 3, p. 2596–2619, 1898.

LEE, J.-H.; PARK, J.-W.; CHOIA, S.-K. Synthesis and electroluminescent property of a new conjugated polymer based on carbazole derivative: poly (3,6-N-2-ethylhexyl carbazolyl cyanoterephthalidene). **Synthetic Metals**, v. 88, n. 1, p. 31–35, abr. 1997.

LI, P. et al. Preparation and characterization of resorcinol-dialdehyde starch-formaldehyde copolycondensation resin adhesive. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 127, p. 12–17, abr. 2019.

LIANG, J. et al. The effects of solvent vapor annealing on the performance of blue polymer light-emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 27, p. 1–6, dez. 2015.

LILI, Z. Síntese e Caracterização do Copolímero Tribloco Anfifílico Biodegradável Poli(L,L-Lactídeo-Stat-e-Caprolactona)-Bloco-Poli(Óxido de Etileno)-Bloco-Poli(L, L-Lactídeo-Stat-e-Caprolactona). p. 112, 2007.

LÓRÁND, T. et al. FT-IR study of some seco-and apocarotenoids. **J. Biochem. Biophys. Methods**, v. 53, p. 251–258, 2002.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUND, K.; ZECHMEISTE, L. Infrared Spectra of Carotenoid Pigmen. v. 1, n. 4, p. 1647–1653, 1955.

MAIA, D. J. et al. SÍNTESE DE POLÍMEROS CONDUTORES EM MATRIZES SÓLIDAS HOSPEDEIRAS Daltamir. v. 23, n. 2, 2000.

MALIK, J. et al. Characterization of Merbau Extractives as a Potential Wood-Impregnating Material. **BioResources**, v. 11, n. Umezawa 2001, p. 7737–7753, 2016.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 1991.

MATOS, A. Z. G. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA MODIFICADO, GLICEROL E NORBIXINA**. [s.l.] INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ, 2017.

MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades**., 1996.

MENEZES, D. B. et al. Effects of the host molecular dynamics on the photoemission temperature dependence of host/guest photoluminescent blends. **Polymer**, v. 90, p. 132–137, 2016.

MIRANDA, F. A. A. **Síntese e caracterização de poliéster obtido a partir da reação de norbixina com etilenoglicol**. [s.l.] INSTITUTO FEDERAL DE

EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ, 2015a.

MIRANDA, F. A. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER DE NORBIXINA COM ETILENOGLICOL**. [s.l.] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia - IFPI, 2015b.

MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: Applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, 2004.

MORO, M. J. **SÍNTESE E PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS DA SÉRIE HOMÓLOGA 5-n-PENTOXISALICILIDEN-4-n-ALCOXIANILINA**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1988.

NACHTIGALL, A. M. et al. Study of saponification reaction in annatto pigments. v. 2009, n. 003230, p. 873–878, 2009.

NOUAILHAS, H. et al. Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins . Part 1 . Glycidylation of Flavonoids by Epichlorohydrin To cite this version : HAL Id : hal-00585094 Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins . Part 1 . Glycidylation of Flavonoids by Epichloroh. 2011.

OLIVEIRA, H. P. M. DE et al. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 277–286, abr. 2006.

OSSOWSKA-CHRUŚCIEL, M. D. et al. Mesomorphic properties of resorcinol. **Journal of Molecular Structure**, v. 1082, p. 103–113, fev. 2015.

PATTEKHAN, H. H.; DIVAKAR, S. Regioselectivity in the preparation of 2-hydroxy-4-methoxy benzaldehyde from resorcinol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 169, n. 1–2, p. 185–191, mar. 2001.

PEREIRA, V. S. Injeção De Cargas No Polímero P3Ht Em Condições Ambientais Como Um Controle De Processos Degradativos Em Materiais Verdes. p. 115, 2016.

PILICODE, N. et al. New blue light emitting cyanopyridine based conjugated polymers: From molecular engineering to PLED applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 378, p. 38–45, jun. 2019.

POLÍMEROS: CIÊNCIAS E TECNOLOGIA. Pesquisadores em polímeros ganham Nobel de Química. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. E16–E16, set. 2000.

POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers**. [s.l: s.n.].

QUITES, F. J. **Fotofísica e eletroluminescência de dispositivos poliméricos emissores de luz branca: uma nova estratégia para a produção de luz branca**. Campinas: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2013.

RAHMALIA, W.; FABRE, J.-F.; MOULOOUNGUI, Z. Effects of Cyclohexane/Acetone Ratio on Bixin Extraction Yield by Accelerated Solvent Extraction Method. **Procedia Chemistry**, v. 14, p. 455–464, 2015.

REDDY, D. J. P. et al. Effects of Resorcinol On the Mechanical Properties of Soy Protein Isolate Films. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 25, n. 3–4, p. 221–233, 7 jul. 2009.

REKA DEVI, M. et al. Fabrication, spectral characterization, XRD and SEM studies on some organic acids doped polyaniline thin films on glass substrate. **Journal of King Saud University - Science**, fev. 2018.

RIBATTI, D. An historical note on the cell theory. **Experimental Cell Research**, v. 364, n. 1, p. 1–4, 2018.

RIBEIRO, C. G. et al. SÍNTESE DE POLIÉSTERES A PARTIR DE GLICERINA E DIÁCIDOS. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 8, 2016.

RIOS, A. DE O.; MERCADANTE, A. Z. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES PARA OBTENÇÃO DE PADRÃO DE BIXINA E DAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO E SAPONIFICAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BIXINA EM “SNACKS” EXTRUSADOS POR CLAE. p. 203–213, 2004.

ROSS, F. M. Opportunities and challenges in liquid cell electron microscopy. **Science**, v. 350, n. 6267, p. aaa9886–aaa9886, 18 dez. 2015.

SAHITHYA, P.; ANUSHA, D.; UNISSA, A. Light Emitting Polymers. **International Journal of Ethics in Engineering & Management Education**, v. 1, n. 7, p. 47–50, 2014.

SANTAMARÍA-DÍAZ, N. et al. Highly Stable Double-Stranded DNA Containing Sequential Silver(I)-Mediated 7-Deazaadenine/Thymine Watson-Crick Base Pairs. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 21, p. 6170–6174, 17 maio 2016.

SCOTTER, M. The chemistry and analysis of annatto food colouring: A review. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 26, n. 8, p. 1123–1145, 2009.

SCOTTER, M. J. et al. Characterization of the principal colouring components of annatto using high performance liquid chromatography with photodiode-array detection. **Food Additives and Contaminants**, v. 11, n. 3, p. 301–315, maio 1994.

SCOTTER, M. J. Characterisation of the coloured thermal degradation products of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation. **Food Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 177–185, jan. 1995.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers:

Halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 16, p. 578, 1977.

SILVA, A. L. B. B. E; SILVA, E. O. DA. **CONHECENDO MATERIAIS POLIMÉRICOS**. 1. ed. Cuiabá: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO, 2003.

SILVA, E. C. DA. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO PRODUTO NATURAL NORBIXINA, GLICEROL E ANIDRIDO FTÁLICO**. [s.l.] uto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia - IFPI, 2017.

SILVA, E. C. DA et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO PRODUTO NATURAL NORBIXINA, GLICEROL E ANIDRIDO FTÁLICO. **14º CBPOL**, p. 1614–1618, 2017.

SILVA, M. M. DA. **Efeitos Optoeletrônicos em Copolímeros do Fluoreno**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

SILVA, P. I.; NACHTIGALL, A. M. FATORES QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DOS CAROTENÓIDES PRESENTES NO URUCUM (Bixa orellana L .). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. Edição Especial, p. 1892–1897, 2009.

SOSMAN, L. P. et al. Fotoluminescência em amostras policristalinas de (Photoluminescence of polycrystalline samples. v. 52, p. 200–204, 2006.

SOUSA, R. C. DE et al. Comparative macroscopic study between Oil extracted Annona seed AlGaInP Laser and Therapeutic Ultrasound for Skin wounds. v. 5, n. 6, p. 36–41, 2016.

SOUZA, J. D. F. P. **Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em Dispositivo Fotovoltaicos**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2014.

SU, H.-Y. et al. Self-assembled superparamagnetic nanoparticles as MRI contrast agents— A review. **Chinese Physics B**, v. 24, n. 12, p. 127506, dez. 2015.

TAIARIOL, T. S.; KAWACHI, E. Y.; PARDINI, L. C. INFLUÊNCIA DO CATALISADOR EM SOLUÇÕES POLIMÉRICAS PARA O PREPARO DE GÉIS ORGÂNICOS DE RESORCINOL-FORMALDEÍDO. v. 38, n. 9, p. 1162–1166, 2015.

TOCCHINI, L.; MERCADANTE, A. Z. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO, POR CLAE, DE BIXINA E NORBIXINA EM COLORÍFICOS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 310–313, dez. 2001.

TRIVEDI, M. K. et al. Characterisation of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield treated Resorcinol. **Organic Chemistry: Current Research**, v. 04, n. 03, 2015.

TURCHETTI, D. A. et al. Photo and electroluminescence behavior of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions. **Journal of Luminescence**, v. 201, p. 290–297, set. 2018.

WEBER, B. et al. Wet air oxidation of resorcinol as a model treatment for refractory organics in wastewaters from the wood processing industry. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 137–143, set. 2015.

WONDRACEK, D. C. et al. Carotenoid Composition in Cerrado Passifloras. **Revista Brasileira De Fruticultura**, v. 33, n. 4, p. 1222–1228, 2011.

WONG, W.-Y. ET. AL. Synthesis and Characterization of Blue-Light-Emitting Alternating Copolymers of 9,9-Dihexylfluorene and 9-Arylcarbazole. **American Chemical Society**, v. 38, n. 12, p. 4970–4976, 2005.

WORDEN, L. R. et al. Synthesis of 4,6-dihydroxyisophthalaldehyde and the 5-methyl and 5-methoxy-derivatives. **Journal of the Chemical Society C: Organic**, v. 11, n. 2, p. 227, 23 fev. 1970.

YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARIS, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 330–334, 2002.

YUSÁ-MARCO, D. J. et al. Characterization of Colouring Compounds in Annatto (Bixa Orellana L.) Used in Historic Textiles By Means of Uv-Vis Spectrophotometry and Ft-Ir Spectroscopy. **Arché. Publicación Del Instituto Universitario De Restauración Del Patrimonio De La Upv**, v. 3, p. 1–6, 2008.

ZHANG, S. et al. Influence of the porosity and pore size on the compressive and splitting strengths of cellular concrete with millimeter-size pores. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117508, fev. 2019a.

ZHANG, X. et al. Facile brush-coated β -phase poly(9,9-dioctylfluorene) films for efficient and stable pure-blue polymer light-emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 75, p. 105380, dez. 2019b.