

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO CONJUGADO DE
NORBIXINA COM HIDROQUINONA TETRAFORMILADA**

FRANCISCO DAS CHAGAS DE MELO BRITO

ORIENTADOR: Prof. Dr. VICENTE GALBER FREITAS VIANA

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. DEUZUITA DOS SANTOS FREITAS VIANA

TERESINA

2019

FRANCISCO DAS CHAGAS DE MELO BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO CONJUGADO DE
NORBIXINA COM HIDROQUINONA TETRAFORMILADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí (IFPI) como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais sob a orientação do Prof^o. Dr. Vicente Galber Freitas Viana e Co-orientadora Prof^a. Dr^a. Deuzuita dos Santos Freitas Viana

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais

TERESINA

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B862s Brito, Francisco das Chagas de Melo
Síntese e Caracterização de Polímero Conjugado de Norbixina com Hidroquinona
Tetraformilada / Francisco das Chagas de Melo Brito - 2019.
69 p. : il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, Mestrado em Engenharia de Materiais,
2019.

Orientador : Prof Dr. Vicente Galber Freitas Viana.

Coorientadora : Profa Dra. Deuziita dos Santos Freitas Viana.

1. Polímero. 2. Hidroquinona Tetraformilada. 3. Norbixina. 4. Conjugado. I.Título.

CDD 620.1



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>

FRANCISCO DAS CHAGAS DE MELO BRITO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO CONJUGADO DE
NORBIXINA COM HIDROQUINONA TETRAFORMILADA

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: 05/04/2019

BANCA EXAMINADORA

Assinado no original

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

Assinado no original

Profª. Drª. Deuzuita dos Santos Freitas Viana
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA
Coorientadora

Assinado no original

Prof. Dr. Luiz Fernando Menezes Carvalho
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI
Avaliador Interno

Assinado no original

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

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus,

À minha esposa Ticiane,

Às minhas filhas Isabelle e Isadora.

À Delaide, Dogel, Camila e Maria Manoela,

À minha mãe e meu pai,

À minha sogra e sogro.

AGRADECIMENTOS

A realização desse trabalho não seria concretizada sem o auxílio de diversas pessoas e órgãos. Agradeço:

A Deus pela oportunidade.

À minha esposa pela força, companheirismo, confiança, paciência, amor e incentivo.

Às minhas filhas pelo amor e empolgação.

Ao Professor Dr. Vicente Galber pela orientação, amizade, confiança e incentivo.

À Professora Dra. Deuzuíta pelas correções e receptividade.

À Professora Remédios pelo grande incentivo.

Aos meus companheiros do laboratório Mayron, Érika, Edilson, Daniel, pela amizade e incentivo e aos amigos do Instituto Federal do Piauí campus Teresina Central.

Aos funcionários do Departamento de Química, que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

Aos colegas Profs. Dr. Luiz Fernando pela força e tira dúvidas.

Ao Professor Angel do Departamento de Física da UFPI pela realização das medidas de fluorimetria.

Aos colegas de turma pelos momentos de descontração e companheirismo.

Aos professores do programa pelo grande empenho e dedicação e incentivo.

Ao amigo Francílio pela disponibilidade e eficiência em seu trabalho.

Ao amigo Jasson e Patrick por estarem sempre prontos a ajudar.

À Conceição pelas análises de HPLC e amizade.

À minha concunhada Delaide e meu cunhado Valdiogel pela acolhida em sua residência durante o período do mestrado.

À Camila minha sobrinha pela força e atenção.

À Manuzinha pelos sorrisos nos momentos de cansaço e stress.

Enfim a todos que falei e aos demais que não lembrei, mas que foram de grande importância para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

*“A quem iremos, Senhor? Somente Tu tens palavras de
vida eterna. Nós cremos firmemente e reconhecemos
que tu és o Santo de Deus.”*

(João 6, 68)

BRITO, Francisco das Chagas de Melo. **Síntese e caracterização de polímero conjugado de norbixina com Hidroquinona Tetraformilada**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. Teresina, 2019.

RESUMO

Materiais derivados da indústria petroquímica serviram de base durante anos para a produção de bens de consumo da sociedade, no entanto, a descoberta dos impactos ambientais ocasionados pelo uso desses produtos impulsionaram a busca por alternativas sustentáveis. Dessa forma, os polímeros naturais também conhecidos como biopolímeros os quais são oriundos de recursos naturais se apresentam como uma alternativa para produção de materiais biodegradáveis. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar um biopolímero conjugado usando-se como monômeros a norbixina extraída do urucum (*Bixa orellana* L.) e hidroquinona Tetraformilada. A síntese do polímero foi realizada misturando-se quantidades equimolares dos monômeros em solvente apropriado e mantido em refluxo por um período de 24h. Terminado o processo de polimerização a mistura foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente, o mesmo foi filtrado e lavado para retirada do excesso de solvente e seco em estufa. Foi executado todo preparo necessário do material polimérico para o estudo de suas propriedades estruturais e térmicas através das técnicas de caracterização: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Absorção no UV-Vis, Ponto de Fusão e medidas de fluorescência. As análises de composição estrutural de Espectroscopia FTIR apresentou o surgimento de bandas típicas de carbonila presentes em anéis cumarínicos ($1336,58\text{ cm}^{-1}$) e redução da intensidade de absorção dos estiramentos O–H, o que notabiliza uma diminuição do caráter de grupos hidroxila, eliminados na reação de policondensação. As curvas de caracterização térmica (TGA e DSC) mostraram que o material sintetizado apresentara valores de transições de fase típicas de materiais poliméricos, especialmente os polímeros amorfos. Pode-se observar no polímero uma discreta temperatura de transição vítrea em (126°C) e que o material degrada sem sofrer nenhum evento de fusão. Os ensaios de fluorescência apresentaram bons resultados em comparação à polímeros desta natureza, porém será necessário

um estudo mais minucioso a cerca desta propriedade. Os resultados obtidos nas referidas análises foram satisfatórios, evidenciando que houve a formação de uma nova estrutura polimérica, com características bem definidas e distintas dos monômeros formadores, garantindo consistência e reprodutibilidade do método de síntese.

Palavras Chave: polimerização, Hidroquinona Tetraformilada, norbixina, Fluorescência.

BRITO, Francisco das Chagas de Melo. Synthesis and characterization of conjugated polymer of norbixin with Tetraformilated Hydroquinone. Thesis of Mes-Trado. Graduate Program in Materials Engineering, Federal Institute of Education, Science and Technology of Piauí. Teresina, 2019.

ABSTRACT

Materials derived from the petrochemical industry have served as a basis for years for the production of consumer goods of society, however, the discovery of the environmental impacts caused by the use of these products have boosted the search for alternatives Sustainable. Thus, natural polymers also known as biopolymers which originate from natural resources are presented as an alternative for the production of biodegradable materials. This work aims to synthesize and characterize a biopolymer conjugated using as monomers the norbixin extracted from the Urucum (*Bixa Orellana* L.) and Hydroquinone Tetraformilada. The polymer synthesis was performed by mixing equimolar amounts of monomers in appropriate solvent and maintained in reflux for a period of 24h. After the polymerization process was Finished the mixture was left at rest until it reached the ambient temperature, the same was filtered and washed to remove excess solvent and dry in greenhouse. All necessary preparation of the polymeric material Was performed to study its structural and thermal properties through the characterization techniques: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential scanning Calorimetry (DSC), UV-Vis Absorption Spectroscopy, Melting Point and fluorescence measurements. The analysis of structural composition of FTIR Spectroscopy showed the emergence of typical carbonyl bands present in coumarin rings (1336.58 cm^{-1}) and reduction of the absorption intensity of the O-H stretches, which makes it noticeable a decrease in the character of hydroxyl groups, eliminated in the policondensation reaction. The Thermal Characterization curves (TGA and DSC) showed that the synthesized material presented values of phase transitions typical of polymeric materials, especially amorphous polymers. A discrete vitreous transition temperature can be observed in the polymer ($126\text{ }^{\circ}\text{C}$) and that the material is degraded without any melting event. The fluorescence assays showed good results in comparison to the polymers of this nature, but a more thorough study of this property will be necessary. The results obtained in the analysis were satisfactory, evidencing that there was the formation of a

new polymeric structure, with well-defined characteristics and distinct from the monomers formers, guaranteeing consistency and reproducibility of synthesis method.

Keywords: polymerization, Hydroquinone Tetraformilada, Norbixin, Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 Fórmulas estruturais de alguns polímeros condutores	20
Figura 4.2: Escala de condutividade de vários materiais classificados em isolantes, semicondutores e condutores.	22
Figura 4.4: Estrutura de alguns materiais condutores eletroluminescentes	24
Figura 4.5: Diagrama de Jablonski: processos intramoleculares. S: estado singleto. T: estado tripleto.	25
Figura 4.6: Diagrama dos orbitais HOMO e LUMO de uma molécula.	26
Figura 4.7: Diagrama de diferença de energia dos orbitais.	27
Figura 4.8: O deslocamento de Stokes do espectro de excitação e emissão em amostras fluorescentes.	29
Figura 4.9: Cápsulas (cachopas) de urucum abertas	31
Figura 4.10: Estrutura Molecular da Bixina: $C_{25}H_{30}O_4$ (pm 394,51)	32
Figura 4.11 – Estrutura Molecular da Norbixina: $C_{24}H_{28}O_4$ (pm 380,48)	32
Figura 4.12: Estrutura da Hidroquinona	33
Figura 4.13: Reação de Knoevenagel	35
Figura 4.14: Reação de Reimer-Tiemann	36
Figura 5.2: Fluxograma de produção de norbixina em pó	38
Figura 5.3 – Reação de tetraformilação de hidroquinona em meio básico.	39
Figura 5.4: Reação inicial da preparação do polímero eletroluminescente de norbixina com hidroquinona tetraformilada.....	40
Figura 5.5: a) Sistema usado na reação de polimerização b) polímero	41
Figura 5.6 Aparelhagem utilizada na análise de FTIR.	42
Figura 5.7 Aparelhagem utilizada na análise de TGA.....	42
Figura 5.8. Aparelhagem utilizada na análise de DSC.	43
Figura 5.9 Aparelhagem utilizada na análise de UV-VIS	44
Figura 5.10: Aparelho utilizado na análise de difração de Raio-X.	45

Figura 6.1: (a) Aspecto visual do Polímero; (b) resultado do processo de aquecimento do polímero e norbixina no Ponto de Fusão Digital PF 1500 Farma. .	46
Figura 6.2. Espectro de absorção no infravermelho da norbixina.	47
Figura 6.3: espectro de infravermelho da hidroquinona.....	48
Figura 6.4 Estrutura da Hidroquinona Tetraformilada.....	49
Figura 6.5 Espectro de Absorção na região do infravermelho para o PHN.....	50
Figura 6.6 Espectros de absorção na região do UV/Vis dos monômeros e PHN	51
Figura 6.7 Curvas de TGA Norbixina, hidroquinona e PHN.....	52
Figura 6.8 Curvas de DSC para a Norbixina, Hidroquinona e PHN	54
Figura 6.9 Curvas de difração de raios-x da Norbixina e polímero PHN.....	55
Figura 6.10: Curva de absorção e emissão do polímero PHN.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Lista de reagentes usados	37
--	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1- Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação.....	28
Quadro 4.2- Classificação das cumarinas	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OLED	Diodo orgânico emissor de luz
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria de raios-x
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
EL	Eletroluminescente
PL	Polímero Luminescente
HQ	Hidroquinona
HTF	Hidroquinona Tetraformilada
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
PC	Polímero Conjugado
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (Organic Light Emitting Diode)
OPLED	Dispositivos Opto-eletrônicos de emissão de Luz
PCE	Polímero Condutor Extrínseco
PCI	Polímero Condutor Intrínseco
CI	Conversão Interna
CSI	Cruzamento Intersistemas
KOH	Hidróxido de potássio
HCl	Ácido Clorídrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
pKa	Potencial da constante de acidez
MgSO₄	Sulfato de Magnésio
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia)
GAP	Lacuna Energética

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	JUSTIFICATIVA.....	18
3	OBJETIVOS.....	19
3.1	GERAL	19
3.2	ESPECÍFICO.....	19
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1	POLÍMEROS CONJUGADOS	20
4.2	POLÍMEROS LUMINESCENTES	23
4.3	PROCESSOS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO	24
4.4	ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS POLÍMEROS LUMINESCENTES	25
4.5	FLUORESCÊNCIA	27
4.6	BIOPOLÍMEROS	29
4.6.1	Carotenóides	30
4.6.2	Urucum.....	31
4.6.3	Norbixina.....	32
4.6.4	Hidroquinona.....	33
4.7	CUMARINAS	33
4.8	SÍNTESE DE <i>KNOEVENAGEL DE ALDEÍDOS</i>	35
4.9	SÍNTESE DE REIMER-TIEMANN	35
5	MATERIAL E MÉTODOS.....	36
5.1	MATERIAL	36
5.2	MÉTODOS	37
5.2.1	Obtenção da norbixina.....	37
5.2.2	Tetraformilação da hidroquinona (1,4-bezenodiol)	39
5.2.3	Síntese do polímero eleztroluminescente.....	40
5.2.4	Caracterização das matérias-primas e do polímero sintetizado.	41
6	RESULTADOS E DISCURSSÕES.....	45
6.1	SÍNTESE DO POLÍMERO	45
6.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRATERMELHO (MONOMEROS E POLÍMERO).....	46
6.2.1	Norbixina.....	46
6.2.2	Hidroquinona.....	47

6.2.3	Hidroquinona tetraformilada	48
6.2.4	Polímero	49
6.3	UV-VIS	50
6.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	52
6.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	53
6.6	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	55
6.7	FLUORESCÊNCIA	56
7	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A descoberta de uma classe de polímeros conjugados na década de 90, apresentando comportamento semicondutor com possibilidades eletroluminescentes (EL) e fotoluminescentes (PL) despertou um enorme interesse por parte da comunidade científica e industrial (CASSEMIRO, 2013).

Estes novos materiais são aplicados em dispositivos para os mais diversos fins, tais como: painéis de instrumentos, mostradores de informação (displays) em telas de espessuras reduzidas e/ou de grandes dimensões, na iluminação substituindo as atuais lâmpadas ou em celulares (CASSEMIRO, 2013).

Polímeros conjugados que emitem luz sobre a imposição de um campo elétrico têm recebido atenção crescente na última década, tanto pelo seu interesse científico quanto como materiais potenciais para aplicações eletro-ópticas e optoeletrônicas. (AKCELRUD, 2003).

Fortes evidências apresentam os biopolímeros como materiais promissores na aplicação como condutores, em dispositivos emissores de luz, tem recebido atenção mundial em função de suas inúmeras vantagens sobre os materiais inorgânicos clássicos empregados em dispositivos opto-eletrônicos. O uso de biomateriais, poliméricos ou não, nos vários tipos de dispositivos tem, entre suas principais vantagens, a imensa possibilidade de preparação de estruturas químicas diferentes, além de poderem ser misturados, formando sistemas com outras propriedades (DE OLIVEIRA et al., 2006).

A norbixina um apocarotenoide obtido a partir do urucum (*Bixa orellana* L.), apresenta potencial tecnológico elevado para a produção de biopolímeros. Diversos tipos de polímeros podem ser obtidos a partir da norbixina, entre eles poliésteres, poliamidas, resinas fenólicas, resinas de poliésteres e até mesmo polímeros eletroluminescentes (RAYSSILANE C. et. al., 2016).

Esta gama de possibilidade na aplicação de polímeros a base de norbixina, deve-se ao fato dela ser uma substância natural que não apresenta contraindicações, quando associadas a sistemas vivos (ALVES et al., 2018; LEAL et al., 2017; MONTE et al., 2016; SOUSA et al., 2018). Além disso, a norbixina é um material de baixo custo que pode ser agregado a sua produção e uso um valor econômico estimável.

A hidroquinona (HQ) é um agente despigmentante usado em cremes e tem como função a inibição da produção de melanina.(SAMPAR, 2016), e que apresenta estrutura química conjugada.

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar polímero emissor de luz a partir de norbixina e hidroquinona tetraformilada.

2 JUSTIFICATIVA

Os polímeros conjugados, e mais especificamente, os eletroluminescentes, tem atraído muita atenção devido a sua possível aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos do tipo LEDs (*light-emitting diodes*), e também sua utilização na fabricação de placas fotovoltaicas.

As vantagens da utilização destes polímeros não se restringem, entretanto, a aspectos meramente econômicos, mas representam igualmente avanços técnicos importantes: o uso desses materiais viabiliza a construção de dispositivos que emitem luz em várias cores e que possuem grandes regiões emissoras.

Por consequente uso da norbixina, este trabalho agrega valores para uma exploração sustentável e tecnológica do urucum como material de alta performance, uma vez que as pesquisas atuais estão mais voltadas para sua aplicação na indústria alimentícia. Exibe, ainda, importância significativa na abertura de possibilidades de outras sínteses e aplicações poliméricas. Vale ressaltar, também, sua relevância tanto para o meio científico, pelo pioneirismo da pesquisa em si, quanto para a sociedade que é a beneficiária final dos avanços tecnológicos alcançados. Além do mais, como trata-se de uma síntese realizada a partir de produtos naturais, existem grandes possibilidades destes materiais poliméricos apresentarem biodegradabilidade e biocompatibilidade com tecido vivos, especialmente tecido humano, o que vislumbra a possibilidade de seu emprego, dentre outras, na área médica.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Obter polímero emissor de luz a partir de reação de norbixina com hidroquinona tetraformilada.

3.2 ESPECÍFICO

- ❖ Extrair o carotenoide norbixina das sementes do urucum, utilizando a técnica de extração alcalina;
- Caracterizar os precursores norbixina e a hidroquinona através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR);
- ❖ Investigar a reação de tetraformilação da hidroquinona através das técnicas de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis;
- Caracterizar a síntese do polímero por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção no UV-Vis, análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) ;
- ❖ Realizar medidas de Fluorescência.

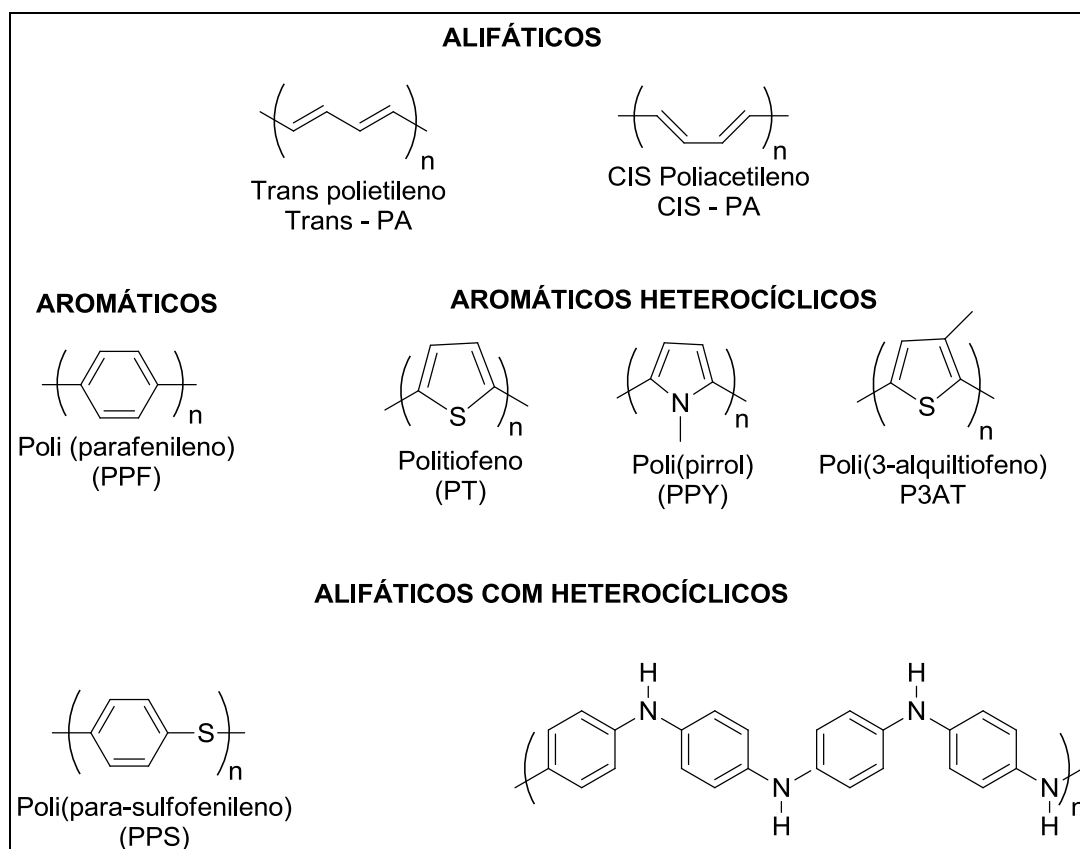
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímeros conjugados apresentam como principal característica, ligações simples e duplas alternadas em sua cadeia polimérica Figura 4.1. As ligações duplas são formadas por uma ligação sigma (σ) e uma ligação pi (π). Elétrons sigmas e pi nos polímeros conjugados podem ser excitados e transferidos de orbitais ligantes a orbitais anti-ligantes, gerando transições sigmas ($\sigma - \sigma^*$) e pi ($\pi - \pi^*$). Nos polímeros conjugados, os elétrons π (pi) são deslocados ao longo da cadeia, esse efeito chama-se ressonância ou conjugação, o que permite maior mobilidade dos elétrons no sistema polimérico (BRADLEY, 1993).

Quanto maior for a conjugação numa molécula polimérica, menor é a diferença de energia entre os níveis energéticos $\pi \rightarrow \pi^*$, menor a energia necessária para que ocorram transições eletrônicas e maiores será a capacidade de absorção e emissão de energia pela molécula (CAMPOS, 2017)

Figura 4.1 Formulas estruturais de alguns polímeros condutores



Fonte: (IVAN; VACAREANU; GRIGORAS, 2012)

Nos polímeros conjugados os orbitais π (π) ligantes e antiligantes (π^*), assim como nos semicondutores, geram bandas. A banda de valência associada aos orbitais π ligantes e banda de condução composta por orbitais π antiligantes. A mobilidade de cargas elétricas (elétrons e buracos) nesse tipo de polímero, ocorrem a partir de defeitos gerados na estrutura carbônica com a participação desses dois tipos de bandas (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998)

A estrutura molecular polimérica desses materiais pode ser modificada e adequada a fim de se obter melhor estabilidade química e eletrônica, assim como propriedades optico-eletrônicas, flexibilidade e mecanismo de processamento desejado. Acoplado a essas vantagens, tem-se em mente o desenvolvimento de dispositivo de baixo custo, leves e flexíveis, conhecidos como OLEDs (MENEZES, 2013).

OLED é a abreviação de "Organic Light Emitting Diode", um dispositivo emissor de luz que utiliza um material orgânico semicondutor e eletroluminescente para promover emissão de fótons, convertendo energia elétrica em energia luminosa (NOWACKI et al., 2009).

A cronologia dos polímeros conjugados deu início na década de 1950, quando pesquisadores iniciaram estudos a fim de associar as propriedades mecânicas dos polímeros com a capacidade de conduzir eletricidade dos metais, adicionando cargas condutoras como negro de fumo em matrizes poliméricas, produzindo os polímeros intrinsecamente condutores (FAEZ et al., 2000).

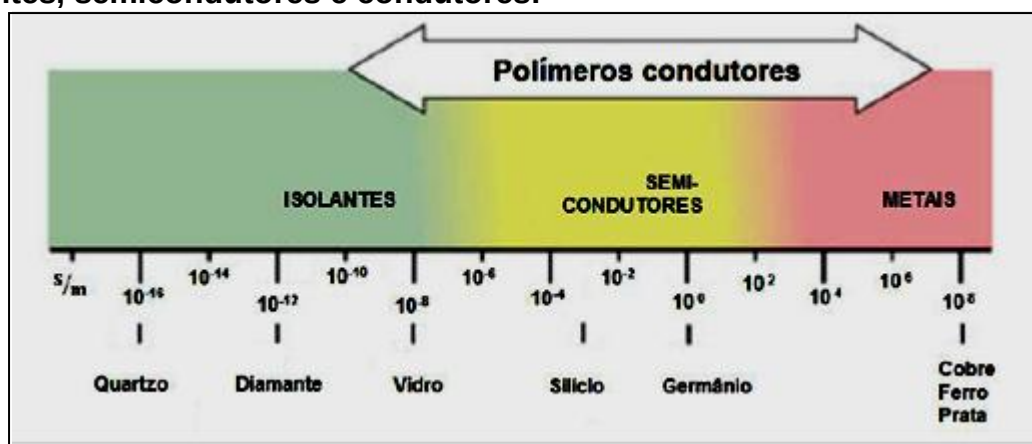
Durante muito tempo, os polímeros tiveram a sua utilização restrita a isolantes elétricos intrínsecos. Acreditava-se, até a década de 1970, que seria cientificamente impossível que esses "plásticos" pudessem se tornar condutores de eletricidade. Foi então que os pesquisadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, descobriram 1977 que polímeros conjugados poderiam conduzir eletricidade (COSSIELLO, 2007). Trabalho este que deu a eles o prêmio Nobel de Química em 2000.

O estudo e desenvolvimento de polímeros condutores é uma interessante área de pesquisa com grande potencial aplicativo, que tem crescido rapidamente em química de polímeros (VARIS et al., 2006). Existem dois tipos de polímeros condutores: os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI's) e os Polímeros Condutores Extrínsecos (PCE's). A diferença entre eles é que no caso dos PCE's a condutividade se

dá através da adição de materiais condutores na matriz polimérica. Já os PCI's, têm sua condutividade associada à presença de um sistema π conjugado (FAEZ et al., 2000).

Aos polímeros condutores conjugados, foi dado o nome de polímeros condutores intrínsecos, materiais esses que a depender do processo de síntese podem alcançar condutividade elétrica típica até de metais e semicondutores, como mostrado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Escala de condutividade de vários materiais classificados em isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: (NOBEL, 2000)

Dentre as muitas aplicações para os polímeros condutores, pode-se citar: revestimentos anticorrosivos para metais; produção de peças antiestáticas; capacitores; biossensores; músculos artificiais; baterias ultraleves; dispositivos optoeletrônicos flexíveis (OLEDs e OPLEDs); lasers; fotocélulas; fotodetectores; painéis de grande área entre outros (COSSIELLO, 2007).

O processo de luminescência consiste na emissão de fótons. A palavra luminescência, que vem do latim (lúmen = luz) foi introduzida pela primeira vez como luminescência pelo físico e historiador da ciência Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever "todos aqueles fenômenos de luz que não são apenas condicionados pelo aumento da temperatura", como oposição à incandescência. Compostos luminescentes podem ser de tipos muito diferentes: compostos orgânicos: hidrocarbonetos aromáticos (naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, perileno, etc.), fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, polienos, difenilpolienos, aminoácidos (triptofano, tirosina, fenilalanina), etc (VALEUR, 2002).

4.2 POLÍMEROS LUMINESCENTES

Atualmente, grandes quantidades de substâncias orgânicas estão sendo estudadas por apresentarem o fenômeno de luminescência quando ativadas por diferentes tipos de radiação. Dependendo do tipo de energia utilizada na excitação podem ocorrer diferentes mecanismos de luminescência (REDECKER et al., 1999). Dentre eles podemos destacar:

- Fotoluminescência: gerada pela excitação por radiação ultravioleta ou visível;
- Eletroluminescência: quando a emissão é produzida a partir da condução de energia elétrica através do material luminescente;

O fenômeno da eletroluminescência em semicondutores foi observado primeiramente por Round em 1907 durante a passagem de uma corrente elétrica por um cristal (carborundum e carbeto de silício) que emitia luz amarelada, por outro lado a eletroluminescência em cristais inorgânicos se desenvolveu a partir de 1960 com o estudo de processos de dopagem de cristais de arseneto de gálio (COSSIELLO, 2005).

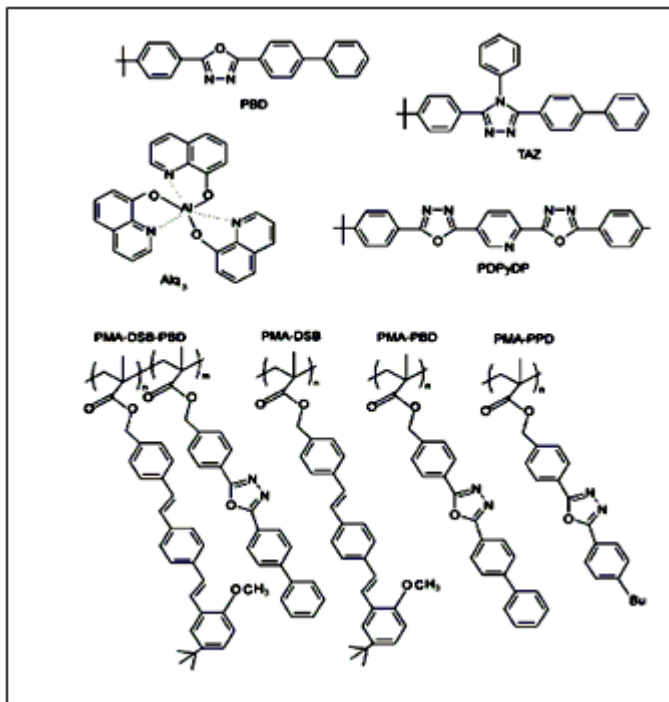
Em materiais orgânicos a geração de eletroluminescência se iniciou em 1985 com a utilização de um material chamado hidroxiquinolina de alumínio. Os materiais poliméricos emissores de luz começaram a surgir a partir de meados de 1990 com os poli (fenilenos vinílicos) (DE OLIVEIRA et al., 2006)

Os materiais orgânicos semicondutores luminescentes (Figura 4.4) vem sendo pesquisados devido ao fato de apresentarem propriedades ópticas e elétricas que podem ser utilizadas em dispositivos opto-eletrônicos (WONG, 2005).

Nos dias atuais a indústria de eletrônicos vive a popularização da chamada “Era dos Polímeros”, uma vez que, tais materiais apresentam uma série de vantagens em relação aos materiais convencionais usados na fabricação de eletro-eletrônicos, painéis solares, armazenagem de informação, janelas inteligentes, **LEDs** ou ainda em supercapacitores eletroquímicos (RIBAS, 2004).

Quando utilizados na confecção de telas, os materiais orgânicos desenvolvem uma maior luminosidade, gastam menos energia e são mais fáceis de manipular do que os atualmente utilizados (baseados em cristais líquidos). Como emitem luz, os diodos orgânicos (**OLEDs**) consomem significativamente menos energia (especialmente em dimensões reduzidas) que as telas comuns de cristal líquido (RIBAS, 2004).

Figura 4.4: Estrutura de alguns materiais condutores eletroluminescentes



Fonte: (NOWACKI et al., 2009)

4.3 PROCESSOS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO

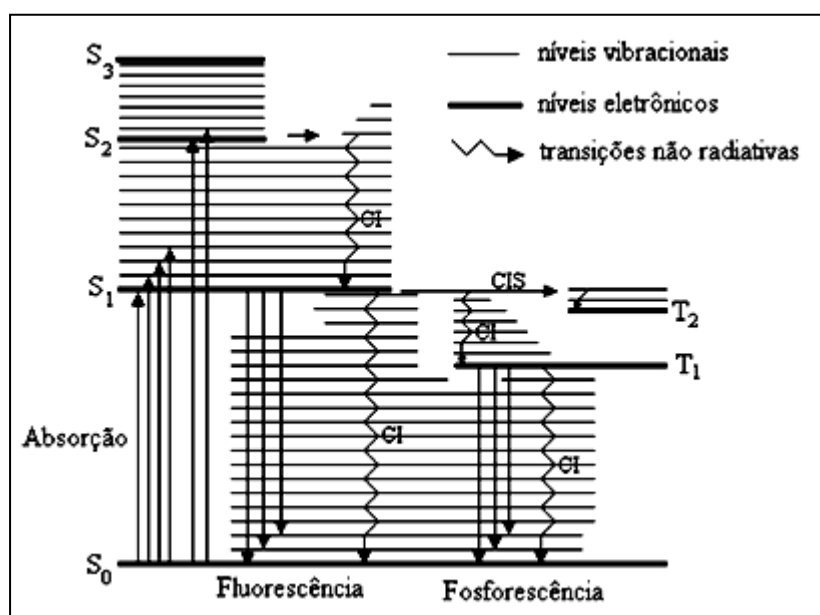
O espectro eletrônico das substâncias luminescentes é caracterizado por transições de energia entre os estados fundamental e excitados da molécula. A transição do estado fundamental para o excitado corresponde ao espectro de absorção e a transição na direção oposta corresponde a emissão (luminescência) (LI et al., 2014).

Além disso, o estado de energia da molécula também é determinado por um conjunto de subníveis associados com os movimentos rotacionais e vibracionais da molécula como um todo ou de suas partes. Sendo assim, o espectro de absorção representa a energia de transição do estado fundamental para diferentes subníveis do estado excitado (CAMPOS, 2003b).

A luminescência dos materiais poliméricos ocorre, principalmente, através da formação de éxcitons singleto. Quando os elétrons do PL são excitados, seja por um estímulo elétrico ou pela incidência de uma luz com comprimento de onda adequado, estes podem ser promovidos do estado fundamental ao estado excitado (POEHLER, 1987).

A partir do nível mais baixo do estado singleto excitado, podem ocorrer três processos: i) radiativo, no qual o elétron emite um fóton (fluorescência), ii) um processo não radiativo chamado de cruzamento intersistema (CIS), no qual o elétron é transferido (geralmente via interação *spin-orbita*) para um estado excitado tripleto, de onde decai não radiativamente até o nível vibracional mais baixo deste estado. (Figura 4.5) .A partir do nível mais baixo do estado excitado tripleto, o elétron pode também decair por um processo não radiativo (CI) ou por um processo radiativo (fosforescência); e (iii) um decaimento não radiativo para o estado fundamental por CI.(FALEIROS, 2007).

Figura 4.5: Diagrama de Jablonski: processos intramoleculares. S: estado singleto. T: estado tripleto.



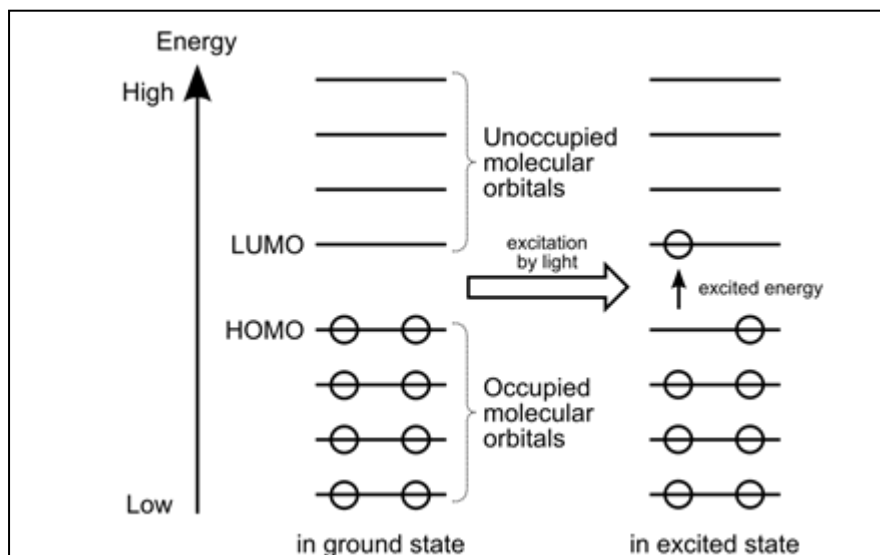
Fonte: (CAMPOS, 2003a)

4.4 ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS POLÍMEROS LUMINESCENTES

A sobreposição de orbitais geram os conhecidos orbitais de fronteiras denominados de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), (Figura 4.6) que significa orbital molecular ocupado de maior energia, e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), orbital molecular desocupado de menor energia (CAMPOS, 2017). A diferença energética entre esses orbitais moleculares é a lacuna energética (*gap*) do semiconductor (E_g). Quando a luz constituída de fótons de energia maior que E_g incide sobre um material semiconductor, elétrons são retirados da banda de valência e

promovidos à banda de condução, caracterizando a absorção desse fóton. Já um elétron na banda de condução, pode retornar à banda de valência (desde que haja um estado desocupado) através da emissão de um fóton de energia igual a E_g (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). No entanto quando o polímero é submetido a fotoexcitação dentro do espectro de absorção UV - VIS, ocorre a formação de pares elétron-buraco em um único segmento conjugado, o qual relaxa-se rapidamente dando origem a uma espécie denominada de éxciton singlete, como mostrado na figura 4.6. Este por sua vez se difunde através da cadeia polimérica até encontrar uma região de menor energia, ou maior conjugação, onde ocorrerá o decaimento radiativo, responsável pelo espectro de emissão do polímero (CAMPOS et al., 2018).

Figura 4.6: Diagrama dos orbitais HOMO e LUMO de uma molécula.

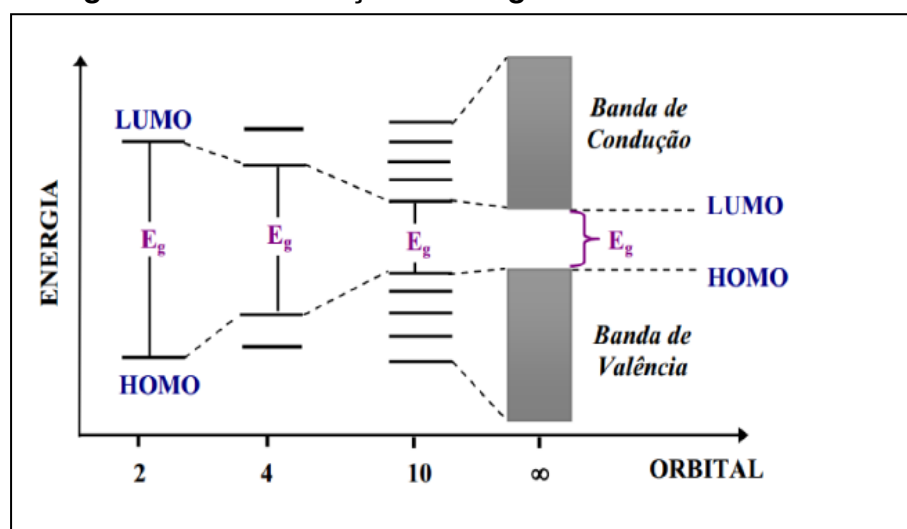


Fonte: (WIKIPÉDIA, 2018)

Quando os elétrons do PL são excitados, seja por um estímulo elétrico ou pela incidência de uma luz com comprimento de onda adequado, estes podem ser promovidos do estado fundamental – orbital π , HOMO, ao estado excitado – orbital π^* , LUMO com o aumento da conjugação (ALVES et al., 2011).

A representação dessa diferença energética entre os orbitais de um material semiconductor pode ser vista na (Figura 4.7).

Figura 4.7: Diagrama de diferença de energia dos orbitais.



Fonte: (SILVA, 2014)

4.5 FLUORESCÊNCIA

Luminescência é uma emissão de fótons ultravioleta, visível ou infravermelho de uma espécie eletronicamente excitada. A palavra luminescência, que vem do latim (lumen = luz) foi introduzida pela primeira vez como luminescência pelo físico e historiador da ciência Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever "todos aqueles fenômenos de luz que não são apenas condicionados pelo aumento da temperatura", em oposição à incandescência (GOOIJER, 2000).

Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação. Fluorescência e fosforescência são casos particulares de luminescência (Quadro 4.1).

Quadro 4.1- Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação.

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência (fluorescência, fosforescência, fluorescência atrasada)	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios X, α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixes de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento após armazenamento prévio de energia (por exemplo, irradiação radioativa)
Quimiluminescência	Processo químico (por exemplo, oxidação)
Bioluminescência	Processo bioquímico
Processo bioquímico	Forças de atrito e eletrostática
Sonoluminescência	Ultrassonografia

Fonte: adaptado de (Portal São Francisco, 2018)

Fluorescência e fosforescência são casos particulares de luminescência. O modo de excitação é a absorção de um fóton, que leva as moléculas de absorção a um estado eletrônico excitado (GOOIJER, 2000). A emissão de fótons que acompanham a desexcitação é então chamada de fotoluminescência (fluorescência, fosforescência ou fluorescência retardada), que é um dos possíveis efeitos físicos resultantes da interação da luz com a matéria,

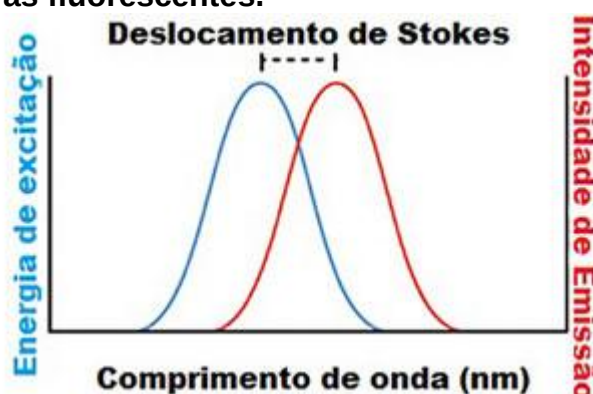
Quando uma molécula é excitada pela absorção de um fóton, ela pode retornar ao estado fundamental com emissão de fluorescência, outras vias de desexcitação também são possíveis, são elas: conversão interna (isto é, retorno direto ao estado fundamental sem emissão de fluorescência), cruzamento intersistema (possivelmente seguido por emissão de fosforescência), transferência de carga intramolecular e mudança conformacional (HAGLUND, 2007).

Polímeros também podem apresentar um espectro eletrônico com uma estrutura fina vibracional associado aos movimentos vibracionais das suas moléculas. Nesse caso, espectros de absorção fornecem as energias associadas às transições eletrônicas do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental para

diferentes subníveis vibracionais de um estado eletrônico excitado, enquanto os espectros de emissão podem fornecer as energias de transição do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado para os diferentes subníveis vibracionais do estado eletrônico fundamental (ALVES et al., 2011).

Como consequência, uma diferença de energia pode ser observada entre os máximos dos espectros de absorção e de emissão. Essa diferença é conhecida como deslocamento de *Stokes* (BIANCHI, 2002) e está associado às perdas por transições não-radioativas dos portadores de carga e pares excitados devido às características químicas, morfológicas e estruturais dos polímeros. A (Figura 4.8) mostra curvas de absorção e emissão de um polímero.

Figura 4.8: O deslocamento de Stokes do espectro de excitação e emissão em amostras fluorescentes.



Fonte: (PAVONI et al., 2014)

4.6 BIOPOLÍMEROS

O uso de materiais orgânicos, poliméricos ou não, nos vários tipos de dispositivos tem, entre suas principais vantagens, a imensa possibilidade de preparação de estruturas químicas diferentes, além de poderem ser misturados, formando sistemas com outras propriedades (DE OLIVEIRA et al., 2006).

Entretanto, a possibilidade de mistura física entre componentes permitindo a obtenção de sistemas com diferentes propriedades é, sem dúvida, uma forma atraente e de custo reduzido de preparação de novos materiais (AKCELRUD, 2003), como, por exemplo os biopolímeros.

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina,

urucum e outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo o qual leva milhares de anos para se formar (BRITO, 2017).

Alguns fatores ambientais e sócio-econômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são: os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço (BRITO, 2017).

O grande diferencial dos polímeros naturais é sua baixa toxicidade, biodegradabilidade, características filmogênicas, facilidade de derivação, disponibilidade e baixo custo. Essas propriedades se apresentam como estímulo para a busca e produção de novos materiais poliméricos (FARIAS et al., 2016).

4.6.1 Carotenóides

Os carotenoides são pigmentos naturais amplamente distribuídos, responsáveis pela cor amarela, laranja e vermelha dos frutos, raízes, flores, peixes, invertebrados e aves, entre outros. Eles também são encontrados em algas, bactérias, fungos e leveduras. Estima-se que a natureza produz aproximadamente 100 milhões de toneladas de carotenoides por ano (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999, p. 7).

Em virtude da diversidade de funções que lhes são atribuídas, o seu estudo reúne pesquisadores das áreas mais variadas como químicos, biólogos, agrônomos, médicos, engenheiros, tecnólogos e nutricionistas (LEONARDO, 2007).

Quimicamente são membros da família dos terpenóides. A estrutura básica de um carotenoide consiste de unidades de isopreno ligadas covalentemente na forma cabeça-cauda ou cauda-cauda para criar uma molécula simétrica (LEONARDO, 2007).

O número variável de duplas ligações conjugadas lhes determina a propriedade de absorver a luz visível em diferentes comprimentos de onda, desde 380 até 500 nm, o que lhes confere cores que vão do amarelo ao vermelho, e são amplamente empregados como corantes (LEONARDO, 2007). As sementes de urucum (*Bixa orellana* L.), por exemplo, contém inúmeros carotenoides e, dentre todos, se destacam a bixina e a norbixina.

4.6.2 Urucum

O urucum é um arbusto nativo da América do Sul que tem sido usado como cosmético e ingrediente em alimentos tradicionais desde tempos pré-colombianos. O urucum também é cultivado na América Central, África e Sul da Ásia (ALCÁZAR-ALAY et al., 2017).

Pertence à família Bixaceae e possui o nome botânico de *Bixa orellana* L. O vocábulo Bixa é a forma latinizada da palavra índia Bija, e orellana, é uma homenagem ao explorador espanhol Francisco Orellana. O fruto (Figura 4.9) é encontrado na forma de cápsulas, contendo espinhos moles, denominadas correntemente entre os produtores, de cachopas. O interior está normalmente dividido em duas valvas, com 10 a 50 pequenas sementes, aproximadamente do tamanho das sementes de uva e estão cobertas por uma polpa mole e vermelha (SILVA, 2009).

Figura 4.9: Cápsulas (cachopas) de urucum abertas



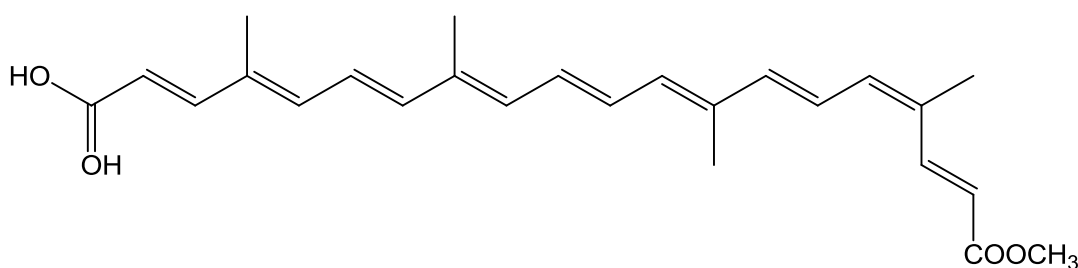
Fonte: (HiBrasil, 2017)

Pigmentos de urucum são amplamente utilizadas nas indústrias alimentícia, química, cosmética e farmacêutica (SILVA, 2006). Além de seu uso como corantes, os pigmentos de urucum estão sendo investigado por causa de sua atividade biológica e possível benefícios à saúde (ALCÁZAR-ALAY et al., 2017).

A semente de urucum apresenta um pericarpo rico em bixina (Figura 4.10) (metil hidrogênio 9'-cis-6,6'-diapocaroteno-6,6'-dioato), que é um diapocarotenóide

($C_{25}H_{30}O_4$) com configuração *cis*, solúvel em solventes orgânicos e sendo o pigmento predominante nas sementes, e em norbixina (9-*cis*-6,6'-diapocaroteno-6,6'-dioato) encontrada em pequena quantidade nas sementes (RIOS; MERCADANTE, 2004). Deve-se ressaltar que o corante hidrossolúvel do urucum é o sal da norbixina, que pode ser convertido em norbixina (Figura 4.11) pela precipitação ácida. A coloração das sementes varia desde o vermelho intenso (maior teor de corantes) que varia de 1,6 a 4,64% (SILVA, 2006).

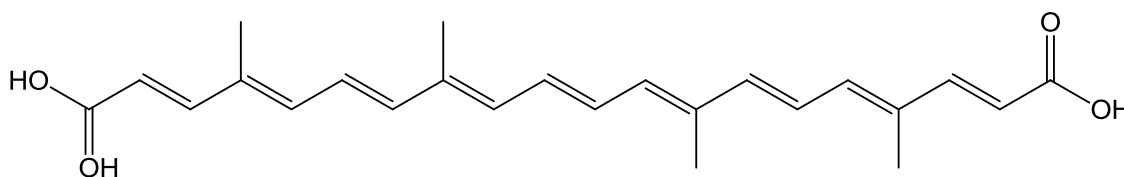
Figura 4.10: Estrutura Molecular da Bixina: $C_{25}H_{30}O_4$ (pm 394,51)



Fonte: Próprio Autor (2019)

O maior corante em extratos aquosos alcalinos é a norbixina:

Figura 4.11 – Estrutura Molecular da Norbixina: $C_{24}H_{28}O_4$ (pm 380,48)



Fonte: Próprio Autor (2019)

Os pigmentos das sementes de urucum podem ser extraídos por processos mecânicos através de atrição e raspagem das sementes e físico-químicos através de solventes, ou ainda, pode ser realizado utilizando enzimas. A extração por solventes pode ser feita por três métodos básicos, extração alcalina (solução de NaOH ou KOH) em que resulta na conversão da bixina em norbixina (ALVES et al., 2006).

4.6.3 Norbixina

Segundo HAGIWARA et al., 2003 a norbixina possui as seguintes propriedades: ponto de fusão acima de 300°C; máxima absorbância em dissulfeto de carbono: 527nm, 491nm, 458nm; solúvel em ácido acético glacial; insolúvel em água, álcool,

propileno glicol, óleo ou gordura. Possui estabilidade em relação à luz, calor e variação de pH melhores que a bixina.

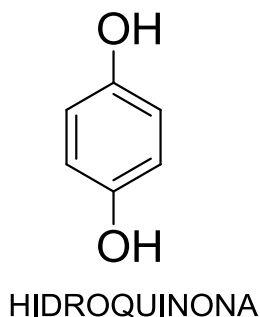
Quando as sementes de urucum são tratadas com soluções de NaOH ou KOH em temperaturas abaixo de 70 °C obtemos o sal norbixato de sódio ou potássio que é solúvel em água, insolúvel em acetona, clorofórmio, éster, óleos e gorduras e moderadamente solúvel em álcool (LEONARDO, 2007).

4.6.4 Hidroquinona

O primeiro pesquisador a descrever a hidroquinona (Figura 4.12) foi Woehler em 1844, que adicionou hidrogênio à 1,4-benzoquinona obtendo por via sintética o 1,4- dihidroxibenzeno. A hidroquinona é um derivado fenólico, cujo nome em latim é *hydrochinonum*, nome químico 1,4-benzenediol. Possui os seguintes sinônimos, 1,4-dihidroxibenzeno, quinol, hidroquinol, benzoquinol, phidroxifenol (GARCÍA, 2004).

Apresenta-se sob forma de cristais brancos. Existem três formas cristalinas, a α estável (faixa de fusão 173,8 – 174,8° C) como cristais em forma de agulhas hexagonais obtida pela cristalização em água; possui fórmula molecular $C_6H_6O_2$, e peso molecular de 110,1, ponto de ebulição de 285°C, pK_{a1} 9,91, pK_{a2} 12,04, densidade relativa de 1,36 a 20°/4° C, solúvel em água, álcool e clorofórmio (CHEMICALS et al., 2015).

Figura4.12: Estrutura da Hidroquinona



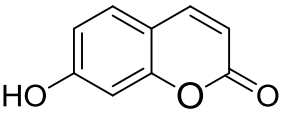
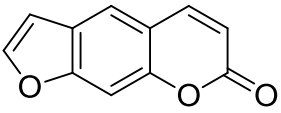
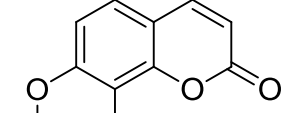
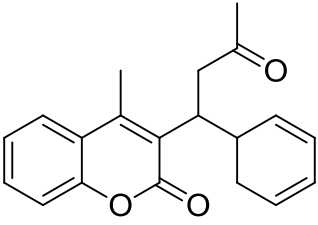
Fonte: Próprio Autor (2018)

4.7 CUMARINAS

As cumarinas apresentam propriedades anti-inflamatórias, anticoagulantes, antibióticas, antioxidantes, imunomodulatórias, antiviral, antimicrobianas e broncodi-

latadoras. Deste modo, são aplicadas na medicina no tratamento de doenças como: câncer, queimaduras, linfedemas e doenças reumáticas. As cumarinas também são utilizadas na indústria de alimentos como: corantes, essências e em bebidas alcoólicas e na indústria de cosméticos, como fixador de perfumes e em pastas de dentes (ALVARES, 2016). Podem ser classificadas, em quatro grupos de acordo com a sua estrutura química: as cumarinas simples, furanocumarinas, as piranocumarinas e as cumarinas substituídas no anel de lactona, como ilustrado na tabela 1 (DIAS; GONÇALVES, 2015).

Quadro 4.2- Classificação das cumarinas

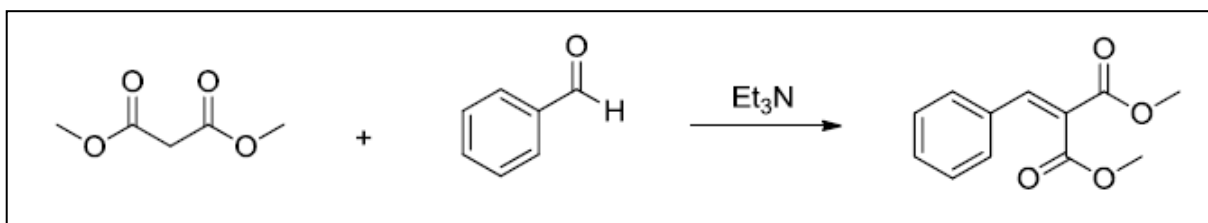
CLASSIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
Cumarina simples	Hidroxilado ou alquilado no anel benzênico	 7-Hidroxicumarina
Furanocumarinas	Anel de furano de 5C ligado ao Anel benzeno	 Psolareno
Piranocumarinas	Anel de lactona de 6C ligado ao benzeno	 Saselina
Cumarina substituída no anel de lactona	Substituição no anel de lactona	 Varfarina

Fonte: (BAGGIO, 2014)

4.8 SÍNTESE DE KNOEVENAGEL DE ALDEÍDOS

As reações de condensação de Knoevenagel, são utilizadas em compostos carbonílicos sendo que um deles possui um centro metilênico ativo vizinho a dois grupos retiradores de elétrons (Figura 4.13), passível de sofrer ataque de uma base de Brønsted e formar um ânion, e o outro composto, geralmente aldeídos aromáticos, que pode sofrer o ataque do ânion formado . via ataque do grupo OH presente no precursor (aldeídos salicílicos) em grupos carbonílicos.

Figura 4.13: Reação de Knoevenagel

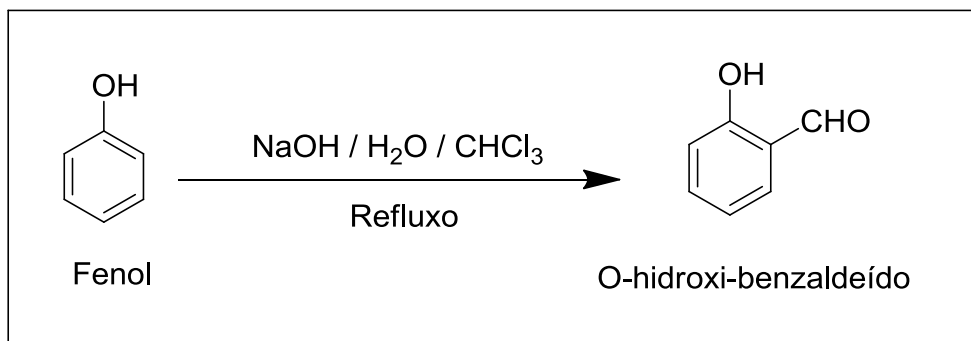


Fonte: (CUNHA; DE SANTANA, 2012)

4.9 SÍNTESE DE REIMER-TIEMANN

A reação de Reimer-Tiemann (Figura 4.14) é uma reação orgânica usada para converter um fenol em um o-hidroxibenzaldeído usando clorofórmio, uma base e processamento de ácido. O mecanismo começa com a abstração do próton do clorofórmio com a base para formar um triclorocarbânion que perde espontaneamente um íon cloreto para formar um diclorocarbeno neutro. A base também desprotoniza o reagente fenol que então ataca o carbeno. Uma série de etapas e um resultado final de processamento de ácido no produto o-hidroxibenzaldeído (SUZUKI; TAKAHASHI, 1982)

Figura 4.14: Reação de Reimer-Tiemann



Fonte: (Name-Reaction, 2018)

5 MATERIAL E MÉTODOS

A extração da bixina e posterior conversão em norbixina e a síntese do polímero foram realizados no Laboratório de Química Analítica, Inorgânica e Físico-Química do Departamento de Química do Instituto Federal do Piauí – *Campus Teresina Central* e parte das caracterizações no laboratório de espectroscopia da Universidade Federal do Piauí e no Laboratório de Análise Térmicas da Universidade Estadual do Piauí – UESPI.

5.1 MATERIAL

Sementes de urucum (*Bixa orellana* L.), variedade comercial, adquirida no mercado central na cidade de Teresina- Piauí, em março de 2018.

Os reagentes usados estão listados na Tabela 5.1:

TABELA 5.1 lista de reagentes usados

REAGENTE	TIPO	FORNECEDOR
HEXANO	P.A - ACS	DINÂMICA
CLOROFÓRMIO	P.A - ACS	DINÂMICA
HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO	P.A	VETEC
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	P.A	VETEC
ÁCIDO CLORÍDRICO	P.A	VETEC
HIDROQUINONA	P.A	DINÂMICA
ÉTER DE PETRÓLEO	P.A - ACS	DINÂMICA
SULFATO DE MAGNÉSIO	P.A	VETEC
ANILINA	P.A - ACS	DINÂMICA
ETANOL ABSOLUTO	P.A - ACS	DINÂMICA
ÁLCOOL 70º	COMERCIAL	ITAJÁ
ACETONA	P.A - ACS	DINÂMICA

Fonte: Próprio Autor (2018)

Os equipamentos usados na extração e síntese foram;

Extrator Soxhlet 1L Vidrolabor;

Manta aquecedora Licit modelo MA – 1

Capela de Exaustão CPlast

Banho Termostático Solab modelo SL-152

Estufa a vácuo Solab modelo SL- 104/30

5.2 MÉTODOS

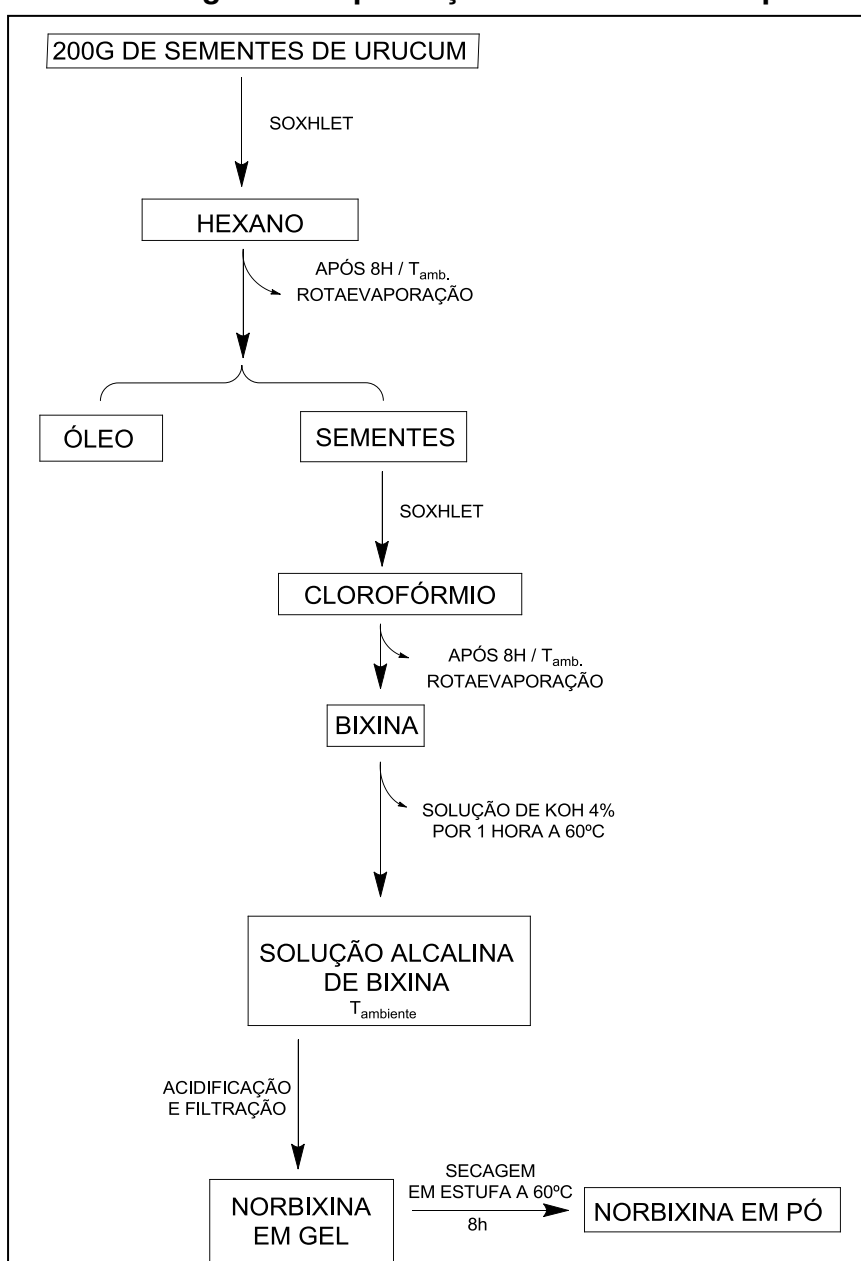
5.2.1 OBTENÇÃO DA NORBIXINA.

200 g de sementes de urucum previamente selecionadas, limpas e secas, foram mantidas em refluxo em um extrator soxhlet contendo Hexano P.A por um período de oito horas. O extrato obtido foi separado do sistema e passado por um rotaevaporador rotativo, com recuperação de parte do Hexano usado nesta primeira

fase da extração. Após o soxhlet ser limpo e seco, foi adicionado Clorofórmio P.A ao sistema contendo as sementes de urucum, onde foi deixado em refluxo por mais oito horas.

O segundo extrato obtido no segundo processo de extração foi rotavaporizado, possibilitando recuperação de parte do Clorofórmio (BARBOSA-FILHO et al., 1998). O resíduo sólido obtido neste processo final, constituído de norbixina, foi lavado com água destilada e posteriormente seco a 60°C na estufa a vácuo SOLAB modelo 104/30 e armazenado em frasco âmbar na ausência da luz. As etapas do processo de produção do corante encontram-se resumidas na Figura 5.2.

Figura 5.2: Fluxograma de produção de norbixina em pó



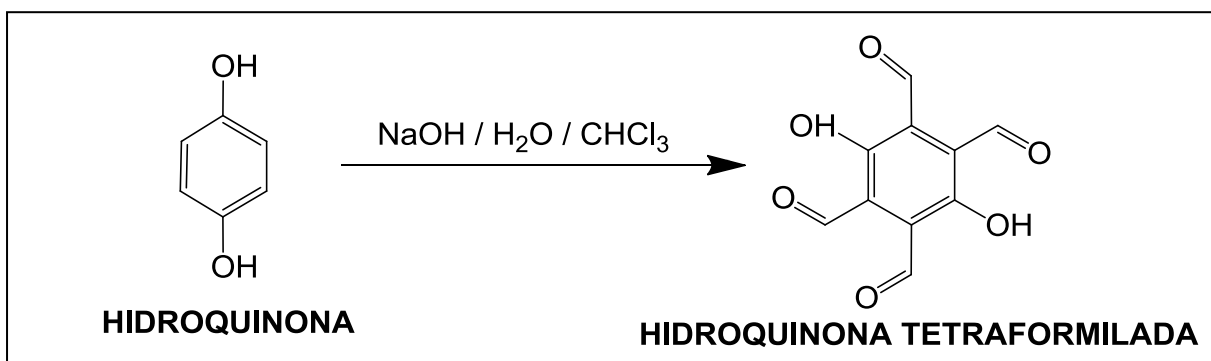
Fonte: Próprio autor (2018)

5.2.2 Tetraformilação da hidroquinona (1,4-bezenodiol)

A reação de tetraformilação (Figura 4.3) da hidroquinona seguiu a metodologia de Reimer-Tiemann. Essa etapa do processo ocorreu sob refluxo em meio básico com gotejamento de clorofórmio. Inicialmente 2,4013 g (60 mmol) de hidróxido de sódio foram solubilizados em 100 mL de água. Em seguida foram adicionados 1,9823 g (~ 18 mmol) de hidroquinona e iniciou-se o aquecimento. Quando começou o refluxo, adicionou-se 25,0 mL (~ 12,5 mmol) de clorofórmio. O refluxo foi mantido por mais 8 horas. Posteriormente após a reação atingir a temperatura ambiente, verificou-se a formação de duas fases: uma contendo a hidroquinona tetraformilada e outra contendo o excesso de clorofórmio não reagente.

Com o uso de um funil de separação, retirou-se o excesso de clorofórmio. Em seguida acidificou-se fortemente a solução resultante e adicionou-se éter para extração da fase orgânica. Foram geradas novamente duas fases: uma orgânica contendo a hidroquinona tetraformilada e a outra fase contendo os demais resíduos. A fase orgânica contendo a hidroquinona tetraformilada (Figura 5.3) foi separada e em seguida seca com sulfato de magnésio (MgSO_4). Se a reação tivesse um rendimento de 100%, seriam obtidos 18 mmol de hidroquinona Tetraformilada ($\text{MM} = 116,13\text{g/mol}$). (JÚNIOR et al., 2000).

Figura 5.3 – Reação de tetraformilação de hidroquinona em meio básico.



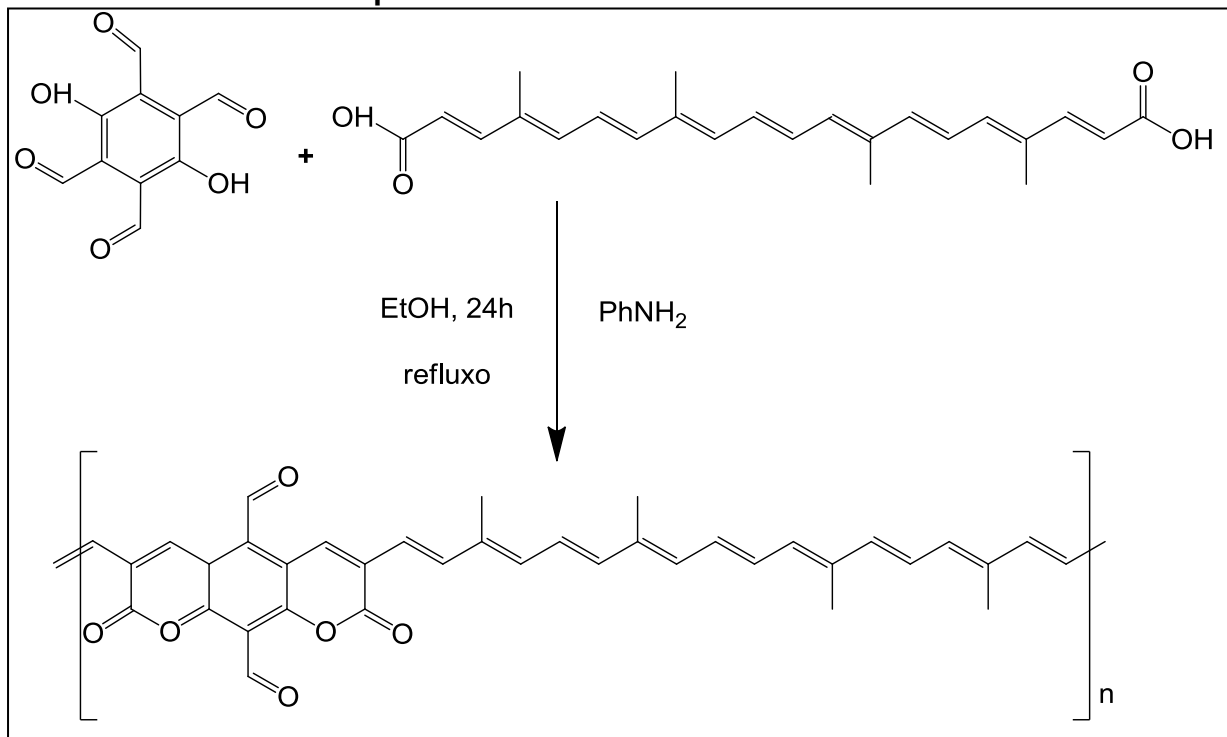
Fonte: Próprio Autor (2018).

5.2.3 SÍNTESE DO POLÍMERO CONJUGADO.

5.2.3.1 Procedimento experimental

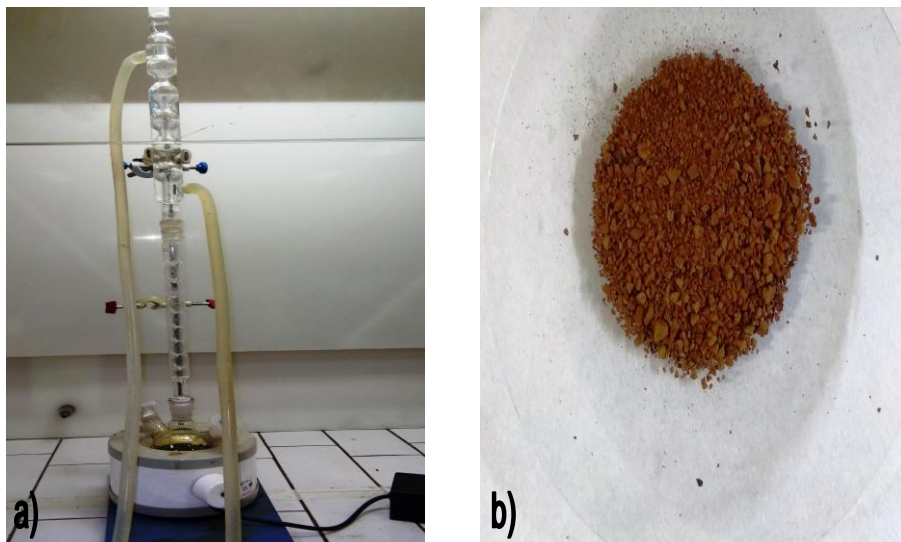
A reação de polimerização foi executada em capela, em sistema fechado, sob pressão ambiente, utilizando-se 1,705g de norbixina (380,48 g.mol⁻¹, grau de pureza não determinado), 50 mL de hidroquinona tetraformilada (pureza não determinada) e 5mL de Anilina P.A como catalisador. A mistura foi dissolvida em 100 mL de Etanol absoluto (46,07 g.mol⁻¹) e aquecida e mantida em refluxo por um período de 24 horas. Em seguida após resfriamento a mistura foi filtrada e o precipitado lavado com álcool 70° e água e seco a 60°C por 2h em estufa. A Figura 5.4 mostra o esquema reacional de síntese do polímero e a Figura 5.5 mostra o sistema em que ocorreu a síntese e o polímero pronto.

Figura 5.4: Reação inicial da preparação do polímero eletroluminescente de norbixina com hidroquinona tetraformilada.



Fonte: Próprio Autor (2018).

Figura 5.5: a) Sistema usado na reação de polimerização b) polímero



Fonte: Próprio Autor (2018)

5.2.4 Caracterização das matérias-primas e do polímero sintetizado

As caracterizações das matérias-primas, (norbixina, hidroquinona, hidroquinona tetraformilada) e do polímero foram realizadas nos Laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), no laboratório de Análise Térmicas da UESPI e no Laboratório de Espectroscopia do departamento de Física da UFPI.

Os materiais de partida e o polímero obtido foi caracterizado de acordo com as seguintes técnicas.

5.2.4.1 Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

O polímero sintetizado, a hidroquinona, a hidroquinona tetraformilada e a norbixina foram caracterizados usando um Espectrômetro de FTIR VERTEX 70 da marca BRUKER equipado com módulo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) com registro de número de ondas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram realizados numa resolução de 32 cm^{-1} a partir de 45 varreduras. A Figura 5.6 mostra o aparelho de infravermelho utilizado na pesquisa.

Figura 5.6 Aparelhagem utilizada na análise de FTIR.



Fonte: Próprio Autor (2018)

5.2.4.2 Determinação da estabilidade térmica do polímero sintetizado por meio de análises termogravimétricas (TGA)

A Análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de determinar a estabilidade térmica do poliéster sintetizado. Para esta análise, foi utilizado um Analisador Termogravimétrico da SHIMADZU, modelo TGA-51M. Aproximadamente 10 mg de cada amostra (espécime) foi aquecido da temperatura ambiente até 800° C, a uma taxa de aquecimento de 10° C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A Figura 5.7 mostra o aparelho de TGA utilizado na pesquisa.

Figura 5.7 Aparelhagem utilizada na análise de TGA.



Fonte: Próprio Autor (2018)

5.2.4.3 Determinação da temperatura de transição vítrea (TG) via DSC.

As curvas calorimétricas foram obtidas pelo método de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC-60 plus differential Scanning Calorimeter SHIMADZU), com massa em média de 6 mg e com fluxo de nitrogênio padrão analítico de 50 mL/min, como gás de purga da amostra. As amostras foram avaliadas na faixa de 25 até 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A amostra foi acondicionada em um porta-amostra de alumínio. A Figura 5.8 mostra o aparelho de TGA utilizado na pesquisa.

Figura 5.8. Aparelhagem utilizada na análise de DSC.



Fonte: Próprio Autor (2018)

5.2.4.4 Caracterização por espectroscopia de absorção no UV-VIS

Os espectros de absorção UV-Visível das amostras de norbixina, hidroquinona, hidroquinona tetraformilada e polímero foram obtidos pelo uso do equipamento (UV Spectrophotometer UV-1800 SHIMADZU) (Figura 5.9) em cubetas de quartzo com tampa, de 1 cm de caminho óptico.

Para a determinação dos espectros, foi utilizado o intervalo de varredura de 800 a 190 nm, com tempo de integração de 0,5 segundos em clorofórmio puro como branco.

Figura 5.9 Aparelhagem utilizada na análise de UV-VIS



Fonte: próprio autor (2018)

5.2.4.5 Caracterização por difração de Raios-X (DRX)

A análise por DRX é uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. A difração de raios-X baseia-se no efeito da difração de raios-X nos planos do retículo cristalino do sólido, segundo a Lei de Bragg.

Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente e foram usadas pó prensados em porta amostras de alumínio. As amostras foram analisadas no intervalo de ângulos de difração 2θ variando de 5 a 80° e velocidade $2^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ a voltagem de 40kV e corrente 45mA. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical, modelo EMPYREAN SÉRIE 2, equipado com tubo de cobalto com $\lambda = 1,78\text{nm}$ e monocromador secundário para Co. Na Figura 5.10 pode-se observar o aparelho utilizado na pesquisa.

Figura 5.10: Aparelho utilizado na análise de difração de Raio-X



Fonte: Próprio Autor (2018)

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 SÍNTESE DO POLÍMERO

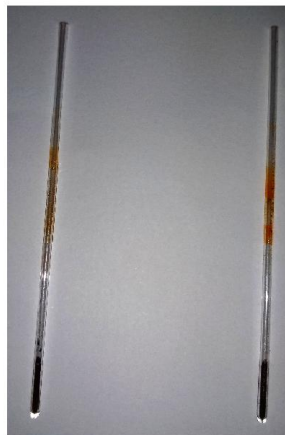
Completada todas as etapas reacionais de síntese, lavagem e secagem em estufa do polímero, o material obtido exibiu uma coloração vermelho-tijolo opaco, textura granulada, sendo facilmente seccionado sobre aplicação de uma força pontual Figura 6.1a. O polímero ao ser aquecido até a temperatura de 300 °C no Ponto de Fusão Digital PF 1500 Farma não sofreu degradação. No processo de aquecimento o material tornou-se mais escuro a partir de aproximadamente 185 °C, escurecendo ainda mais em 240 °C. Durante o aquecimento o material exala um cheiro característico e libera um vapor amarelo em temperaturas acima de 200 °C. Esse resultado é semelhante ao obtido no processo de aquecimento da norbixina (Figura 6.1b) conforme previsto na literatura. Essa cor amarela é devido a degradação do polímero com liberação muito provavelmente de composto contendo 17 carbonos com visto em trabalho de degradação da bixina, o precursor da norbixina (SCOTTER, 1995).

Figura 6.1: (a) Aspecto visual do Polímero; (b) resultado do processo de aquecimento do polímero e norbixina no Ponto de Fusão Digital PF 1500 Farma.

(a) Polímero



(b) Polímero e Norbixina



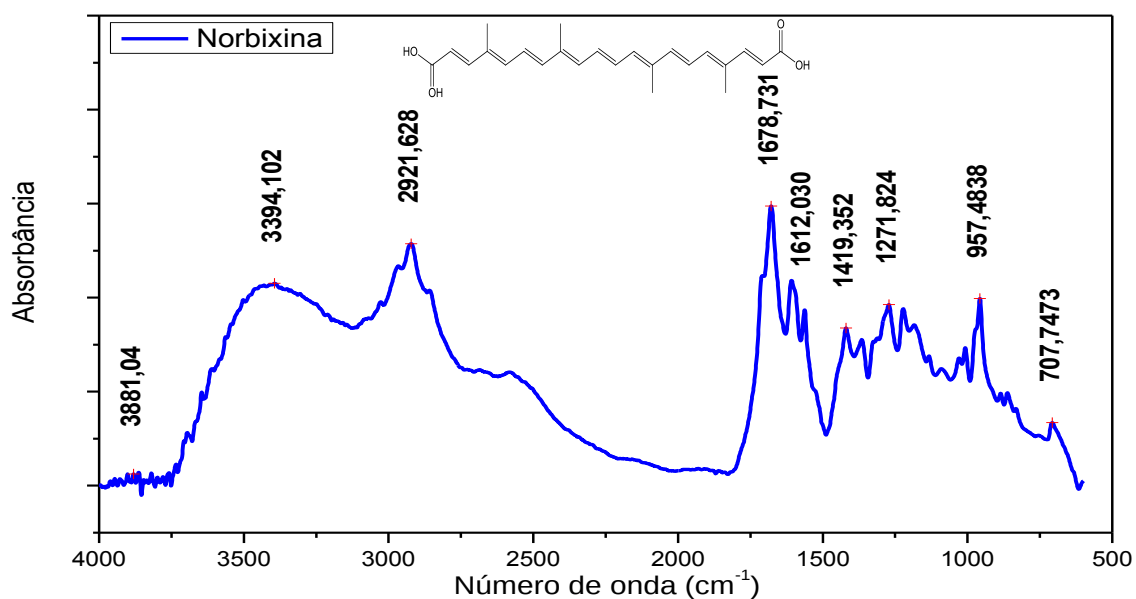
Fonte: Próprio Autor (2019)

6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (MONOMEROS E POLÍMERO).

6.2.1 Norbixina

O infravermelho da Norbixina (Figura 6.2) possui uma banda larga de grupo OH ácido na região entre $3117,6 - 3785,4 \text{ cm}^{-1}$, com pico máximo em $3394,1 \text{ cm}^{-1}$. O pico em $2921,6 \text{ cm}^{-1}$ indica estiramento assimétrico de grupos CH. Os ombros associados a esse pico resultam da vibração de grupos $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$. A banda forte de estiramento de carbonila de ácido carboxílico encontra-se na região de $1678,7 \text{ cm}^{-1}$. As bandas de estiramento $\text{C} = \text{C}$ de ligações duplas conjugadas podem ser vistas em $1565,1$ e $1607,4 \text{ cm}^{-1}$. As vibrações de ligações assimétricas de grupos $-\text{CH}_3$ são representadas pelos picos em $1370,1$ e $1419,3 \text{ cm}^{-1}$. As vibrações de estiramento de grupos carbonila CO, encontram-se em $1219,9$ e $1271,8 \text{ cm}^{-1}$. A banda em $957,5 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a vibrações de átomos de hidrogênio fora do plano de grupos $\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$ trans (COSTA; CHAVES, 2005), (YUSÁ-MARCO et al., 2008), (LUND; ZECHMEISTE, 1955), (LÓRÁND et al., 2002).

Figura 6.2. Espectro de absorção no infravermelho da norbixina.

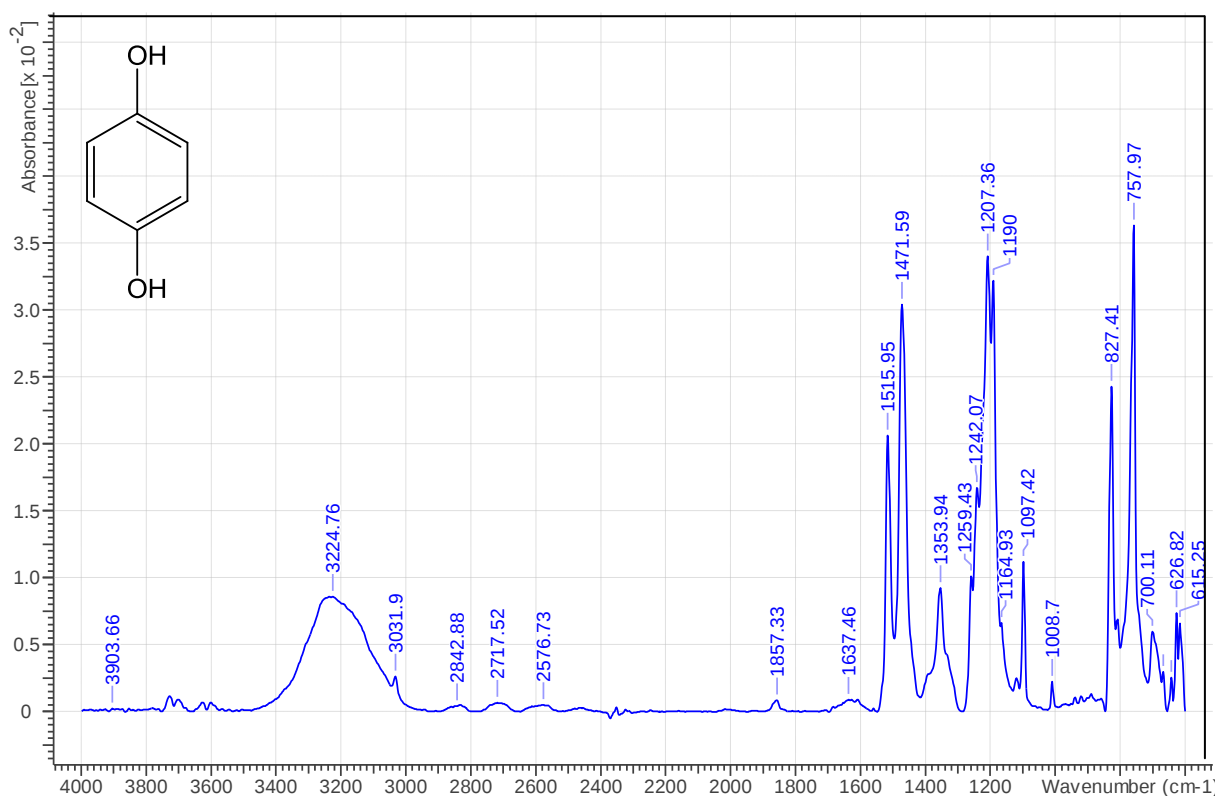


Fonte: Próprio Autor (2019)

6.2.2 Hidroquinona

O espectro de infravermelho da hidroquinona apresentaram bandas de absorção semelhantes ao observado na literatura (Figura 6.3) (PANSU; GAUTHEYROU, 2004). As principais bandas estiramento e deformação de absorção dos grupos hidroxila encontram-se entre 3227,2 – 1207,4 cm^{-1} . As bandas entre 1474,3 – 1350,5 cm^{-1} caracterizam o estiramento simétrico e assimétrico do grupo C-C. Por último, uma banda aguda em 821,9 cm^{-1} correspondente à deformação C-H do anel aromático dissustituído em posição para, e uma banda em 750,3 cm^{-1} característica da deformação grupo HC = CH do anel aromático.

Figura 6.3: espectro de infravermelho da hidroquinona

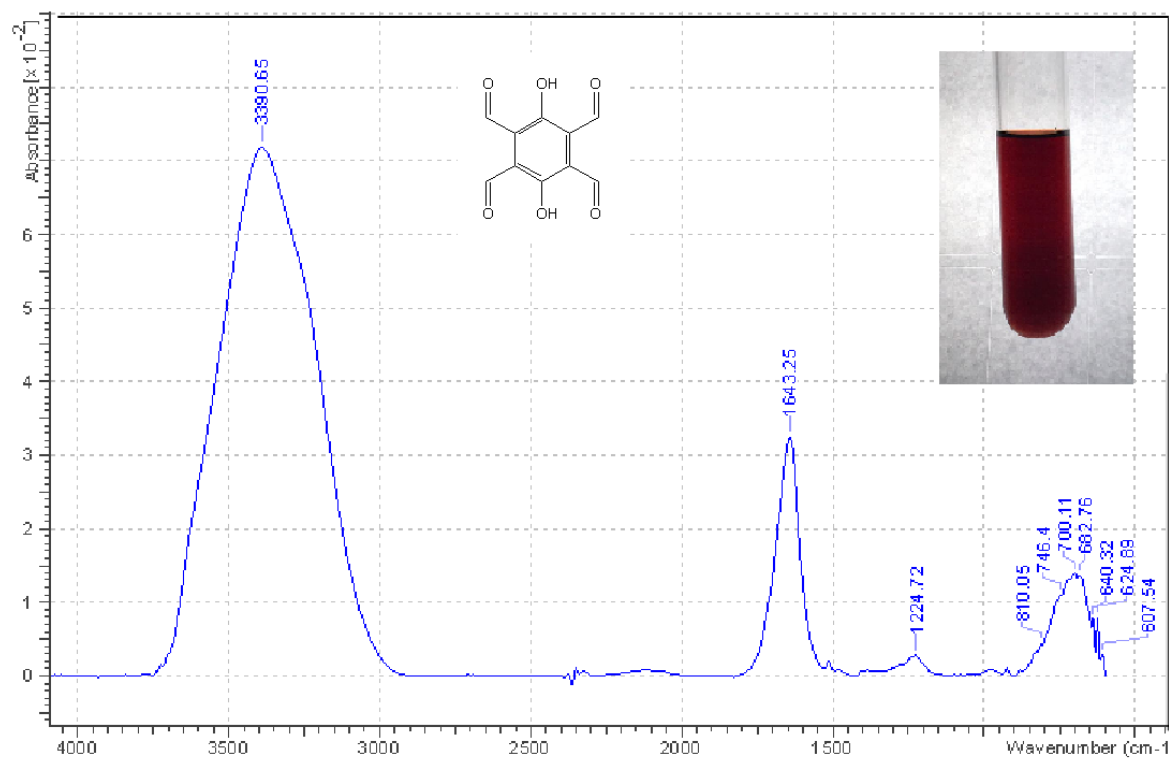


Fonte: Próprio Autor (2019)

6.2.3 Hidroquinona tetraformilada

Na temperatura ambiente a Hidroquinona tetraformilada é um líquido marrom (Figura 6.4). O espectro infravermelho desse líquido apresenta uma banda larga e intensa na região entre $3750,0 - 3000,2 \text{ cm}^{-1}$ com máximo em $3390,7 \text{ cm}^{-1}$. Essa banda pode ser atribuída a grupos OH. No entanto, ela também engloba grupos CH, CH_2 e CH_3 da cadeia carbônica. A banda em $1643,2 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a grupos aldeídos, enquanto em $1224,7 \text{ cm}^{-1}$ temos um estiramento C-O de fenóis (HAGIWARA et al., 2003). Por último, uma banda aguda em $810,05$ correspondente à deformação C-H do anel aromático dissustituído em posição para, e uma banda em $746,4 \text{ cm}^{-1}$ característica da deformação grupo $\text{HC} = \text{CH}$ do anel aromático (SOCRATES, 2001).

Figura 6.4 Estrutura da Hidroquinona Tetraformilada



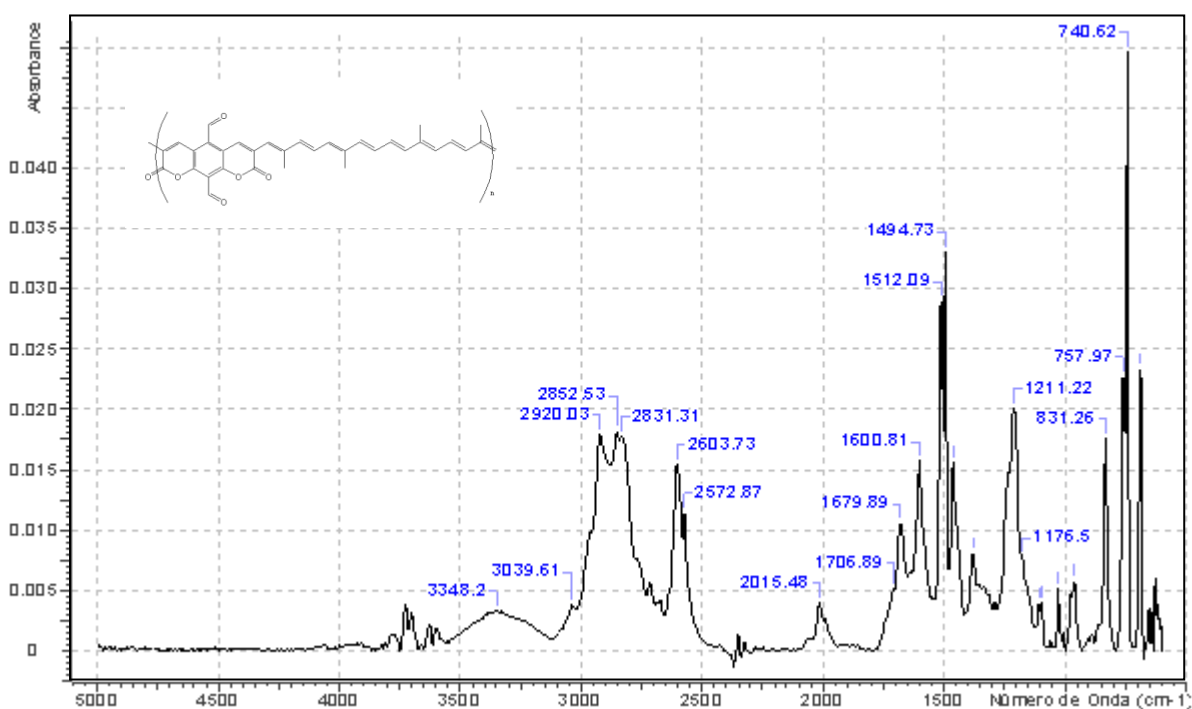
Fonte: Próprio Autor (2019)

6.2.4 Polímero

O polímero foi identificado como PHN devido a sua origem estar relacionada a hidroquinona (H) e a norbixina (N). A estrutura provável do polímero PHN encontra-se na Figura 6.5. O polímero apresenta uma banda larga de baixa intensidade na região entre $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ com máximo em $3348,2 \text{ cm}^{-1}$. Essa banda pode ser atribuída a grupos OH associadas a resíduos de norbixina e hidroquinona tetraformilada não reagentes. Pode ser também de grupos OH terminas da cadeia polimérica. (CHART et al., 2004). Na região compreendida entre $2852,5 - 2715,6 \text{ cm}^{-1}$ encontramos deformação axial C – H de aldeído conforme podemos observar na estrutura proposta para o PHN.

A presença das bandas no intervalo de $1635,5 - 1600,8 \text{ cm}^{-1}$ equivalentes à deformação axial de $\text{C} = \text{C}$ de alceno e deformação angular $\text{C} = \text{C}$ de aromático no intervalo de $1548,7 - 1461,9 \text{ cm}^{-1}$ confirmam a existência de uma estrutura conjugada. Em $1706,9 \text{ cm}^{-1}$ encontramos estiramento $\text{C} = \text{O}$ de lactonas comum em anéis cumarínicos (ZHAO et al., 2018), que pode ser constatado em $1336,6 \text{ cm}^{-1}$ e que corresponde à vibração do anel cumarínico com contribuição do estiramento $\text{C} = \text{O}$ de estruturas condensadas (KARAMI; KIANI, 2017). Outra evidência da formação da cumarina são bandas encontradas entre $1176,5$ a $1028,0 \text{ cm}^{-1}$ pertencentes à deformação axial de $\text{C} - \text{O}$ de éster (ASLAM et al., 2010).

Figura 6.5 Espectro de Absorção na região do infravermelho para o PHN



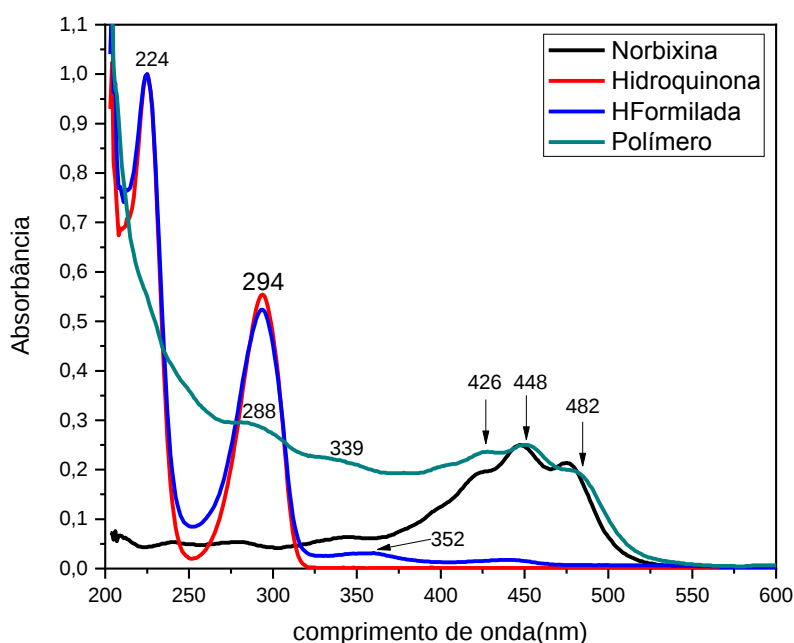
Fonte: Próprio Autor (2019)

6.3 UV-VIS

Podemos observar na Figura 5.6 o UV-Vis dos monômeros e polímero. A hidroquinona apresenta duas bandas de absorção na região do ultravioleta, o de λ_{max} 224 nm e o outra em 294 nm que são idênticas as encontradas na literatura (ELZANFALY et al., 2012). O espectro da Norbixina mostra picos característico em 430, 455 e 486 nm (RIDWANSYA et al., 2014). O espectro na região do visível da

maior parte dos carotenoides aparecem não como um único pico, mas três, devido as transições do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado (NELLIS; CORREIA; SPOTO, 2017). Ainda pode-se observar no espectro de absorção da norbixina uma banda de baixa intensidade na região do ultravioleta em 280 nm correspondente à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila (SANTOS et al., 2016).

Figura 6.6 Espectros de absorção na região do UV/Vis dos monômeros e PHN



Fonte: Próprio Autor (2019)

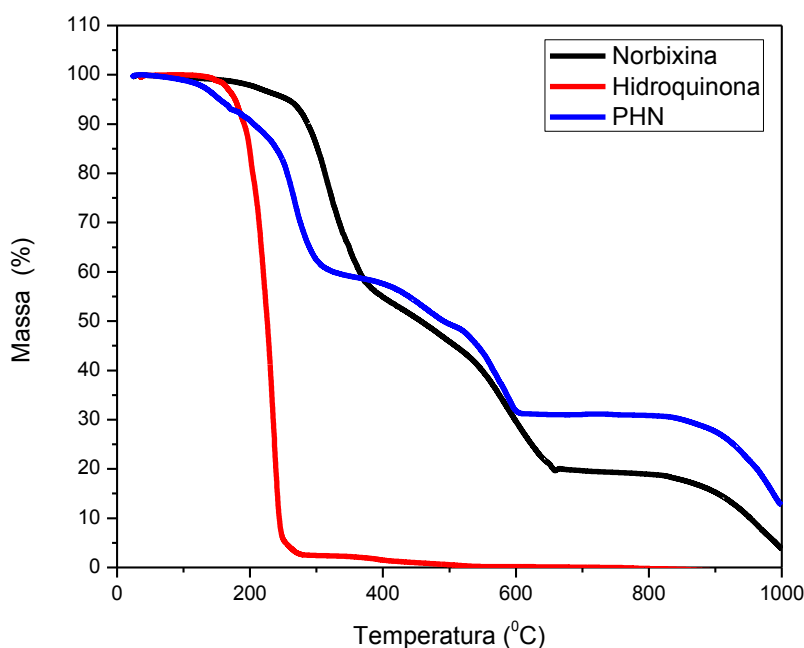
Com base no espectro de UV-Vis da hidroquinona tetraformilada, evidencia-se a ocorrência de três picos localizados em 224, 294 e 352 nm respectivamente. A banda situada em 224 nm pode ser atribuído à transição de energia média $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático, enquanto que a segunda banda (294 nm) é devida à baixa energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A terceira banda (352 nm) estar relacionado à excitação dos elétrons da carbonila (R.M. ISSA et al., 2003). Podemos também verificar, que após reação de formilação nota-se que a banda de 294 nm na hidroquinona permanece na tetraformilada. Analisando-se o espectro de UV-Vis do polímero (Figura 6.6) observa-se que a banda de absorção localizadas em 294 nm presente na

hidroquinona tetraformilada, estar ausente no polímero e a banda situada em 435 nm na norbixina sofreu deslocamento para 426 nm.

6.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A TG da norbixina, hidroquinona e do polímero PHN são vistos na Figura 6.7. Devido ao fato da hidroquinona tetraformilada ser líquida não foi feita sua análise termogravimétrica. Observa-se que as estabilidades térmicas da norbixina e do PHN são semelhantes em número de etapas de degradação. Já hidroquinona degrada numa única etapa. Na norbixina e no polímero PHN ocorrem eventos térmicos relacionados à perda de água por evaporação (uma perda de massa de cerca de 1,13% para ambos os materiais). Para a norbixina, essa água residual pode estar associada ao seu caráter higroscópico (BARROZO; SANTOS; CUNHA, 2013), enquanto que para o PHN esse comportamento pode estar, relacionado à perda de moléculas de água (desidratação) oriundas do processo de policondensação (ASLYA; HARRANE; BELBACHIR, 2015).

Figura 6.7 Curvas de TGA Norbixina, hidroquinona e PHN



Fonte: Próprio Autor (2018)

A partir de 165 °C, nota-se uma estabilidade térmica ligeiramente maior para a norbixina, tendo em vista o início de uma degradação mais acentuada para o polímero. Ao longo da curva da norbixina, verifica-se que o evento térmico associado ao início do processo de degradação ocorre em cerca de 170 °C, enquanto que para o PHN esse mesmo processo tem início em aproximadamente 200 °C, ou seja, 30 °C a mais que a norbixina. No primeiro processo de decomposição da norbixina, o percentual de massa remanescente cai para cerca de 72% e se dá até cerca de 300°C. Em seguida, ocorre a segunda decomposição, culminado com um percentual de massa remanescente em torno de 30% e temperatura de aproximadamente 500 °C, onde, a partir de então, verifica-se somente a presença das substâncias oriundas da decomposição. Substâncias orgânicas tais como meta xileno, monometil éster do ácido 4,8-dimetiltetradecahexanodióico, tolueno e metil éster podem ser liberadas como subprodutos da decomposição da norbixina (SCOTTER; THORPE; REYNOLDS, 2015).

Todo o processo culmina com a formação de substâncias decorrentes da degradação/decomposição total do PHN, cujo evento térmico é observado nos intervalos de 310 °C até cerca 870 °C e massa remanescente de aproximadamente 40%. Essas substâncias podem ser semelhantes às substâncias resultantes da degradação da norbixina, elencadas por (SCOTTER; CASTLE; APPLETON, 2001) e citadas anteriormente.

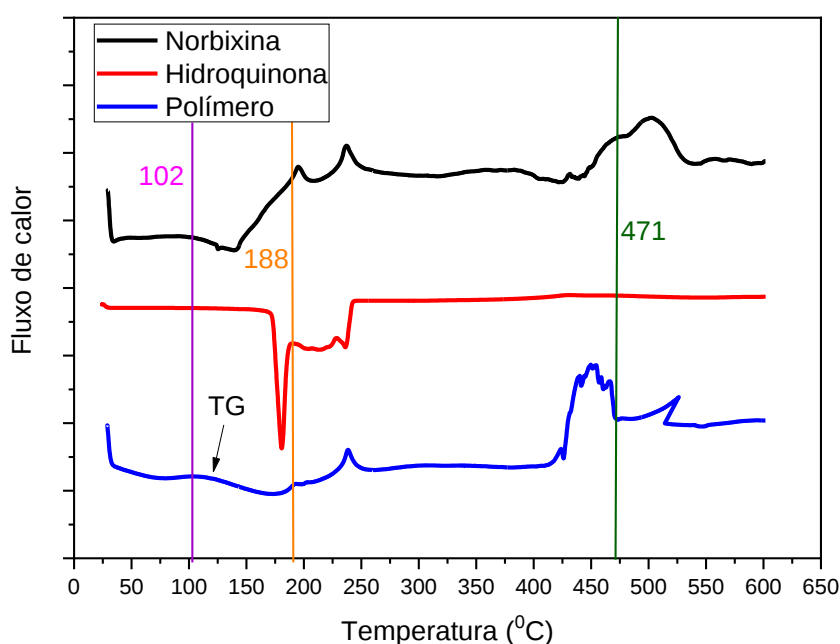
6.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para efeitos de estudos comparativos, um termograma de DSC das amostras (monômeros e polímero) é apresentado na Figura 6.8. No termograma apresentado, visualiza-se discrepâncias bem acentuadas nas regiões endotérmicas e exotérmicas do polímero PHN em relação à norbixina e à Hidroquinona. Pode-se observar no polímero aparentemente uma discreta temperatura de transição vítrea em aproximadamente 126 °C. Dos compostos apenas a hidroquinona sofre fusão aproximadamente a 180°C (OLIVEIRA et al., 2013).

As transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas pelos picos da curva, em que a área do pico sobre a curva é proporcional à entalpia envolvida no processo endotérmico/exotérmico (MENG; SIMON, 2005). Na curva do PHN, no intervalo de temperatura compreendido do início até cerca de

102°C, verifica-se um evento exotérmico que é justificado, provavelmente, pela remoção de solvente residual da síntese durante a evaporação. Já na região de ocorrência dos fenômenos endotérmico, nas temperaturas de 184 a 471°C, pode ser atribuído ao início do processo de degradação do polímero PHN e posterior formação de substâncias oriundas desse processo de decomposição ocasionada pela análise (GAO; SIMON, 2014).

Figura 6.8 Curvas de DSC para a Norbixina, Hidroquinona e PHN



Fonte: Próprio Autor (2018)

O segundo e o terceiro evento endotérmico é atribuído à decomposição propriamente dita do material pode ser atribuída à faixa de temperatura 250 a 471 °C, apresentando 70% de perda de massa, aparentemente em duas etapas de degradação, como mostra a curva DSC, com os máximos em 250 e 471 °C. As discussões feitas a respeito do DSC são confirmadas ao analisar a curva da DTG, pois a mesma mostra a perda de água em 100 °C e as demais etapas de degradação já descritas.

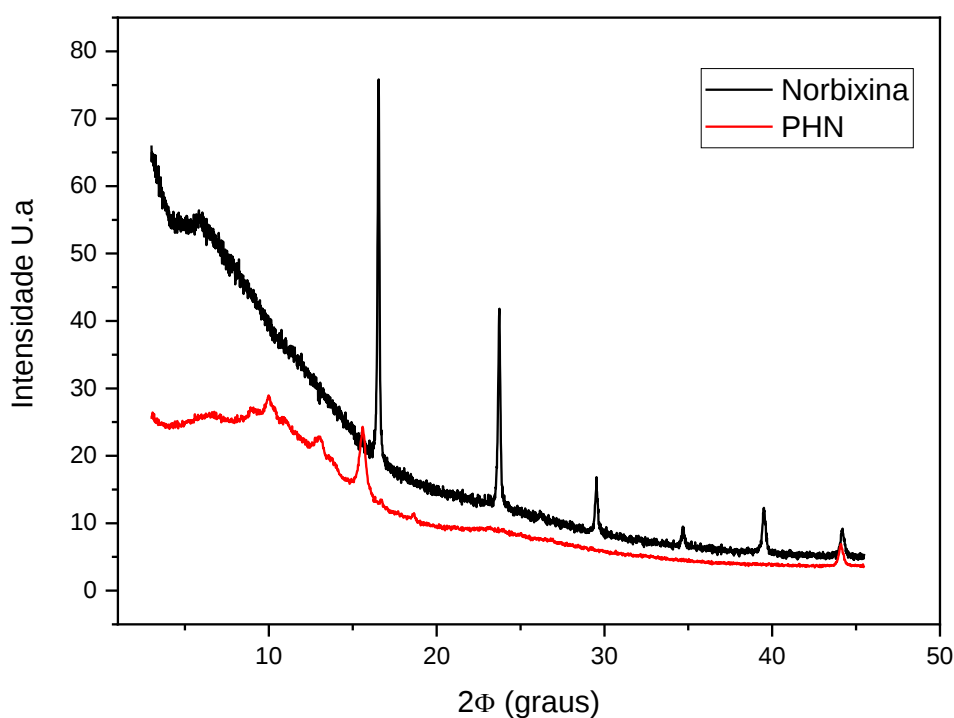
Ainda na Figura 5.12 é possível observar que o PHN não apresenta um pico de fusão (T_m) evidente, o que remete, a um comportamento de polímero amorfo (FLYNN; WALL, 1966). Na literatura este fato é bastante discutido, onde cadeias alifáticas, como é o caso da cadeia do PHN, dificultam a regularidade da estrutura

polimérica, produzindo um polímero com baixo grau de cristalinidade (SANCHEZ,1998).

6.6 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As difrações da amostra do PHN e da norbixina são apresentadas na Figura 6.9. No tocante ao material polimérico, são revelados picos largos e difusos entre 6° e 25° com máximos em $8,69^\circ$. Em contrapartida, para a norbixina observa-se picos estreitos entre 32° e 79° com máximo em 33° e um pico largo e difuso localizado em $14,7^\circ$. A presença de picos largos, difusos é característica de polímeros amorfos (HUSSAIN; MOHAMMAD, 2004). Sendo assim, na difração de raios-x, quanto mais largos os picos, mais amorfo é o material. Através desta análise, sugere-se que o polímero apresenta estrutura predominantemente amorfa, ao passo que para a norbixina há evidências de uma maior organização espacial de sua estrutura, o que lhe confere uma característica predominantemente cristalina.

Figura 6.9 Curvas de difração de raios-x da Norbixina e polímero PHN

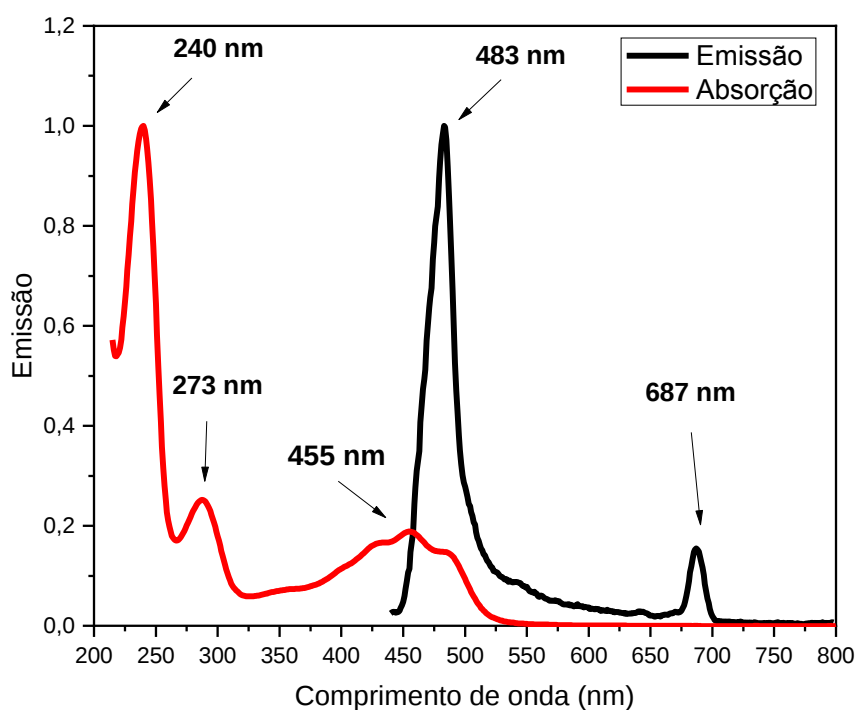


Fonte: Próprio Autor (2018)

6.7 FLUORESCÊNCIA

Na Figura 6.10 pode ser visto o espectro de absorção e emissão do polímero PHN. A sobreposição entre as curvas de absorção e emissão indicam que o polímero muito provavelmente apresente fluorescência. Uma investigação mais detalhada será feita posteriormente para elucidar melhor esta característica do polímero PHN. Mas podemos observar que a emissão no polímero ocorre em dois pontos característicos da luz visível. Uma emissão na região do azul com pico máximo em 483 nm e a outra emissão no vermelho com pico máximo de menor intensidade em 687 nm.

Figura 6.10: Curva de absorção e emissão do polímero PHN.



Fonte: Próprio Autor (2018)

7 CONCLUSÃO

Aanalisando-se os espectros de absorção na região do UV-Vis e Infravermelho comprovou-se que a reação de Reimer-Tieman pode ser aplicada para promover a formilação da hidroquinona.

A caracterização espectroscópica realizada, FTIR, sugerem a formação do polímero proposto e a formação de quatro grupos carbonílicos na estrutura da hidroquinona, o que até então não havia sido proposto. Não houve reação em todos os grupos carbonílicos como desejado, uma vez que duas banda característica desse grupo surgiu de forma intensa.

Por outro lado, o espectro mostrou o surgimento de picos característicos de carbonila, presentes em anéis de cumarina, diferenciando da carbonila de ácido carboxílico, exibido na estrutura da norbixina. Este resultado revela, de forma qualitativa, mudanças estruturais relacionadas à “substituição” de grupos funcionais de ácido dicarboxílico (norbixina) pelo grupamento cumarínico.

A curva TG da análise térmica mostra um aumento da temperatura de início da perda de massa, ao comparar com os seus precursores, sendo assim um indicativo do aumento da resistência térmica do material, logo esse aumento é também o indicativo do aumento da massa molar da molécula. Percebe-se também que as análises térmicas TGA e DSC revelaram que o comportamento do polímero se assemelha, de forma geral, aos demais materiais poliméricos, especialmente os polímeros termoplásticos. Uma possível transição vítrea (T_g) do polímero foi revelada em aproximadamente 142 °C, no entanto, as análises não evidenciaram a presença de temperatura de fusão (T_m) para o mesmo, o que evidencia uma estrutura amorfa.

A difração de raios-x da amostra revelou picos largos e difusos, características essas de material amorfo. As técnicas de caracterização empregadas nesta pesquisa forneceram uma variedade de parâmetros de análises que possibilitaram a constatação da síntese de um novo material polimérico, com características bem definidas e distintas dos monômeros formadores, garantindo consistência e reprodutibilidade do método de síntese.

A molécula apresenta absorção na região do ultravioleta e emite na região do azul, o que é muito indicado para uso em tratamentos fisioterapêuticos como, por exemplo, a fototerapia. O mesmo será objeto de estudo no uso como uma das matérias primas de sistemas fotovoltaicos, fabricação de LED'S, monitores, painéis

luminosos,etc.

Por se tratar de um biopolímero é obtido a partir de um produto natural e encontrado em grande quantidade em todo território nacional e em especial em nossa região, e é de fácil degradação o que não contribui para a devastação do meio ambiente e usos de fontes não renováveis.

Quanto à fluorescência do polímero mais estudos serão necessários para podemos ter um maior quantitativo a respeito desta propriedade.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, Leni. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 875–962, 2003.
- ALCÁZAR-ALAY, Sylvia C. et al. Obtaining bixin from semi-defatted annatto seeds by a mechanical method and solvent extraction: Process integration and economic evaluation. **Food Research International**, [s. l.], v. 99, n. September 2016, p. 393–402, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2017.05.032>>
- ALVARES, Ana Paula. **Síntese e Análise Fotofísica de Híbridos de CUMARINAS-CHALCONAS**. 2016. UNB, [s. l.], 2016.
- ALVES, Marcos R. A. et al. Synthesis and characterization of new 3-substituted thiophene copolymers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 248–256, 2011.
- ALVES, Ricardo Wissmann et al. Recovery of norbixin from a raw extraction solution of annatto pigments using colloidal gas aphrons (CGAs). **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 208–213, 2006.
- ASLAM, Kinza Kinza et al. SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF COUMARIN. **Pak. J. Pharm. Sci**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 449–454, 2010.
- ASLYA, Elkebir; HARRANE, Amine; BELBACHIR, Mohamed. Polymerization of DL-Lactide induced by Protonated Montmorillonite clay as a solid catalyst : Mechanism study 2 . Experimental Procedure. **Materials Research**, [s. l.], p. 1–6, 2015.
- BAGGIO, Stéphanie Oliveira. **Extração de cumarinas de *Pterocaulon balansae* (Asteraceae)**. [s.l: s.n.]
- BARBOSA-FILHO, José Maria et al. Teor de bixina em quatro variedades de *Bixa orellana* L. cultivadas na Paraíba. **Rev. bras. farmacogn.**, [s. l.], v. 7–8, n. 1, p. 41–47, 1998.

BARROZO, M. A. S.; SANTOS, K. G.; CUNHA, F. G. Mechanical extraction of natural dye extract from Bixa orellana seeds in spouted bed. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 45, p. 279–282, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.052>>

BIANCHI, Rodrigo Fernando. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. [s. l.], 2002.

BRADLEY, D. D. C. Conjugated polymer electroluminescence. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 54, p. 401–415, 1993.

BRITO, G. F. [et al.]. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **REMAP**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 13, 2017.

CAMPOS, Patricia Bueno De. **Síntese e caracterização de derivados do poli-(fenileno-vinileno) com diferentes massas molares**. 2003a. [s. l.], 2003. Disponível em: <<https://www.mendeley.com/catalogue/síntese-e-caracterização-derivados-polifenilenovinileno-com-diferentes-massas-molares/>>. Acesso em: 20 dez. 2018.

CAMPOS, Patrícia Bueno De. **Síntese e Caracterização de Derivados do Poli-(Fenileno-Vinileno) com Diferentes Massas Molares**. 2003b. USP são carlos, [s. l.], 2003.

CAMPOS, Emerson C. G. et al. Synthesis and Characterization of a Multifunctional Conjugated Polymer. **Advances in Condensed Matter Physics**, [s. l.], v. 2018, 2018.

CAMPOS, EMERSON CORTEZ GALLEGU. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROÓPTICAS DE DOIS COPOLÍMEROS ALTERNADOS DE FLUORENO E TERPIRIDINA**. 2017. ufpr, [s. l.], 2017. Disponível em: <<https://osf.io/nf5me%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.tree.2015.01.012%0Ahttps://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1047840X.2017.1373546%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.lindif.2016.07.011%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.paid.2017.06.011%0Ahttp://pro>>

gramme.exo>

CASSEMIRO, Sandra de Melo. **Síntese , caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos**. 2013. [s. l.], 2013. Disponível em:
<<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/50.pdf>>

CHART, Flow et al. ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

CHEMICALS, Merck et al. Ficha de Informa ç õ es de Seguran ç a de Produtos Qu í micos - FISPQ. [s. l.], p. 1–12, 2015.

COSSIELLO, R. F; et al. Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 74–86, 2005.

COSSIELLO, Rafael Di Falco. **ELETROLUMINESCÊNCIA E MORFOLOGIA DE POLÍMEROS: MEH-PPV E BLENDS COM COPOLÍMEROS IÔNICOS DE SAA**. 2007. unicamp, [s. l.], 2007.

COSTA, Charllyton Luis Sena Da; CHAVES, Mariana Helena. Extração de pigmentos das sementes de Bixa Orellana L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 149–152, 2005.

CUNHA, Silvio; DE SANTANA, Lourenço Luis Botelho. Condensação de knoevenagel de aldeídos aromáticos com o ácido de Meldrum em água: Uma aula experimental de química orgânica verde. **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 642–647, 2012.

DE OLIVEIRA, Hueder P. M. et al. Dispositivos polimericos eletroluminescentes.

Quimica Nova, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 277–286, 2006.

DIAS, Ana; GONÇALVES, Luisa. **Cumarinas: Origem, Distribuição e Efeitos Tóxicos**. 2015. INSTITUTO SUPERIOR DE CIÊNCIAS DA SAÚDE EGAS MONIZ, [s. l.], 2015. Disponível em: <[https://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/12383/1/Simão, Ema Alexandra Roberto.pdf](https://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/12383/1/Simão,%20Ema%20Alexandra%20Roberto.pdf)>

ELZANFALY, Eman S; et al. Simultaneous determination of retinoic acid and hydroquinone in skin ointment using spectrophotometric technique (ratio difference method). **Saudi Pharmaceutical Journal**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 249–253, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2012.03.004>>

FAEZ, Roselena et al. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, [s. l.], 2000.

FALEIROS, Marcelo Meira. **FOTOLUMINESCÊNCIA EXCITADA NO ULTRAVIOLETA EM POLÍMEROS CONJUGADOS**. 2007. [s. l.], 2007.

FARIAS, Silva Silveira et al. Biopolímeros: Uma Alternativa Para Promoção Do Desenvolvimento Sustentável. **Revista Geonorte**, [s. l.], v. 7, n. 26, p. 61–77, 2016.

FLYNN, Joseph; WALL, Leo. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, [s. l.], v. 70A, n. 6, p. 487–523, 1966.

GAO, Siyang; SIMON, Sindee L. Thermochimica Acta Measurement of the limiting inflectional temperature over five decades of cooling and heating rates. **Thermochimica Acta**, [s. l.], p. 5, 2014.

GARCÍA, Pedro López in: Dissertação de Mestrado. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de hidroquinona em cosméticos e medicamentos**. 2004. USP, [s. l.], 2004.

GOOIJER, Cees. Introduction to Fluorescence Spectroscopy. **Analytica Chimica**

Acta, [s. l.], v. 419, n. 1, p. 116–117, 2000. Disponível em:
<<https://www.wiley.com/en-br/Introduction+to+Fluorescence+Spectroscopy-p-97804711110989>>. Acesso em: 20 dez. 2018.

HAGIWARA, A. et al. A thirteen-week oral toxicity study of annatto extract (norbixin), a natural food color extracted from the seed coat of annatto (*Bixa orellana* L .), in Sprague – Dawley rats. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 41, n. 0278-6915, p. 1157–1164, 2003.

HAGLUND, Richard F; Stephen L. JOHNSON ;. Hee K. PARK. Electronic and optical properties of polymer thin films deposited by resonant infrared laser ablation. **Journal of Laser Micro Nanoengineering**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 234–240, 2007.

HÜMMELGEN, Ivo A.; ROMAN, Lucimara S.; LIMA, Joaquim R. De. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281998000300008&lng=pt&tlng=pt>

HUSSAIN, Rizwan; MOHAMMAD, Din. X-ray Diffraction Study of the Changes Induced During the Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Methacryloyl Chloride). **Turk J Chem**, [s. l.], v. 28, p. 725–729, 2004.

IVAN, Teofilia; VACAREANU, Loredana; GRIGORAS, Mircea. Synthesis and Optoelectronic Characterization of Some Star-Shaped Oligomers with Benzene and Triphenylamine Cores. **International Scholarly Research Network ISRN Organic Chemistry**, [s. l.], v. 2012, n. 976178, p. 11, 2012.

JÚNIOR, E. F. Teixeira; et al. **Modelagem Molecular e Síntese de Salicilaldoximas : Extratante Aplicado à Tecnologia Mineral Metal / Composto MetálicoXII Jornada de Iniciação Científica - CETEM**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/494>>.

KARAMI, Bahador; KIANI, Mahtab. Green Synthesis of Novel Class of Azo Dyes

Based on Naphthols , Coumarins , and Phenols with Molybdate Sulfuric Acid.

Polycyclic Aromatic Compounds, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 257–266, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10406638.2015.1088045>>

LEONARDO, Sandra Bergamini. **Extração de pigmentos de urucum e estabilidade de seus extratos e de sementes**. 2007. Escola de Engenharia de Mauá, [s. l.], 2007.

LI, Ruyu et al. Synthesis and properties of poly (p -phenylene vinylene) derivatives with hyperbranched structure and containing a nitro substituent. **Monatsh Chem**, [s. l.], n. 145, p. 85–90, 2014.

LÓRÁND, Tamás et al. FT-IR study of some seco- and apocarotenoids. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, [s. l.], v. 53, n. 1–3, p. 251–258, 2002.

LUND, K.; ZECHMEISTE, L. INFRARED SPECTRA OF CAROTENOID PIGMEN. [s. l.], v. 1, n. 4, p. 1647–1653, 1955.

MENEZES, Durval Bertoldo. **Estudo das Propriedades Estruturais e Fotofísicas de Blendas Poliméricas Base Grupos Metacrilato / Fluoreno**. 2013. USP, [s. l.], 2013.

MENG, Yan; SIMON, Sindee L. Relation between mobility factor and diffusion factor for thermoset cure. **Thermchimica acta**, [s. l.], v. 437, p. 179–189, 2005.

NELLIS, Stéfane Cristina; CORREIA, Angela de F. K.; SPOTO, Marta H. Fillet. Extração e quantificação de carotenoides em minitomate desidratado (Sweet Grape) através da aplicação de diferentes solventes. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s. l.], v. 20, n. 0, 2017.

NOWACKI, Bruno F. et al. **Propriedades De Um Sistema Polimérico Eletroluminescente De Alto Desempenho** Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. foz do iguaçu.

OLIVEIRA, T. .. et al. Estudo de compatibilidade da hidroquinona com dois outros agentes despigmentantes usando técnicas termoanalíticas. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA 2013, Rio de Janeiro - RJ. **Anais...** Rio de Janeiro - RJ

PANSU, Marc; GAUTHEYROU, Jacques. **Handbook of Soil Analysis**. 3ª edição ed. [s.l.] : Springer, 2004.

PAVONI, J. F. et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 36, n. 4, 2014.

POEHLER, Theodore O. electronic and optical devices. **Polymer**, [s. l.], v. 28, n. 0032–3861/87/040574, p. 574–580, 1987.

R.M. ISSA ET AL. UV / Vis , IR and 1 H NMR spectroscopic studies of bisazo-dianil compounds based on 5- (2-carboxyphenyl azo) - salicylaldehyde and primary diamines. **Spectrochimica Acta**, [s. l.], v. 59, p. 723–728, 2003.

RAYSSILANE C. ET. AL. **síntese e caracterização de membranas de norbixina , etilenoglicol e PHB para aplicações em biomateriais**: colaob. foz do iguaçu.

REDECKER, By Michael et al. High Mobility Hole Transport Fluorene- Triarylamine Copolymers. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 241–246, 1999.

RIBAS, Marcos Roberto. **aplicação de métodos de mecânica-quântica em polímeros orgânicos semicondutores : dissertação mestrado**. 2004. ufpr, [s. l.], 2004.

RIDWANSYA, Robbi et al. Uji Fotostabilitas Kaolinit-Norbixin Berdasarkan Analisis Spektra UV-Vis. **JKK**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 13–18, 2014.

RIOS, Alessandro de Oliveira; MERCADANTE, Adriana Zerlotti. 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*. **alimentos e Nutrição**, araraquara, v. 15, n. 3, p. 203–213, 2004. Disponível em:
<<http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=46723&t=3&dabs=Y&redir=&redirType=>>

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. J. J. **La Retención de los Carotenoides Provitamina A en**. 1ª edição ed. CAMPINAS, São Paulo: OMNI, 1999. Disponível em: <<http://www.inocua.org/site/Archivos/investigaciones/CAROTENOIDES Y PREPARACION DE ALIMENTOS.pdf>>

SAMPAR, Ana Helena Leonel. **COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROQUINONA EM CREMES MANIPULADOS**. 2016. universidade estadual paulista julio mesquita filho, [s. l.], 2016.

SANTOS, Danieli Almeida Dos et al. **Determinação Dos Coeficientes De Absorção Para Norbixina E Dos Sais De Sódio E Potássio Da Norbixina. li. Estudo De Estabilidade De Norbixina**Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica. [s.l: s.n.].

SCOTTER, M. J.; THORPE, S. A.; REYNOLDS, S. L. Characterization of the principal colouring components of annatto using high performance liquid chromatography with photodiode - array detection. **Food Additives & Contaminants**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 37–41, 2015. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1080/02652039409374229>>

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

SCOTTER, Michael J.; CASTLE, Laurence; APPLETON, Graeme P. Kinetics and yields for the formation of coloured and aromatic thermal degradation products of annatto in foods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 74, p. 365–375, 2001.

SILVA, Manoel Luiz Andrade Da. **EXTRAÇÃO DE CORANTES DE URUCUM (Bixa orellana L.) UTILIZANDO SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO DE SOLVENTES:**

dissertação de mestrado. 2006. ufpa, [s. l.], 2006. Disponível em:
<<http://ppgcta.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/2006/Manoel da Silva.pdf>>

SILVA, Márcio Marques Da. **Efeitos Optoeletrônicos em Copolímeros do Fulereo**. 2014. UFMG, [s. l.], 2014.

SILVA, Pollyanna Ibrahim et al. Fatores que influenciam a reação de saponificação dos carotenóides presentes no urucum (*Bixa orellana* L.). **Ciencia e Agrotecnologia**, [s. l.], v. 33, n. SUPPL., p. 1892–1897, 2009.

SOCRATES, George. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents**. 3^a edição ed. [s.l: s.n.].

SUZUKI, YUJI; TAKAHASHI, HIROSHI. Formylation of Phenols with Electron-withdrawing Groups in Strong Acids. Synthesis of Substituted Salicylaldehydes. **CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN**, [s. l.], v. 31, n. 5, p. 1751–1753, 1982.

VALEUR, Bernard. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. 1^a ed. New York: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002.

VARIS, Serhat et al. A soluble and multichromic conducting polythiophene derivative. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 2352–2360, 2006.

WONG, Wai-Yeung et. Al. Synthesis and Characterization of Blue-Light-Emitting Alternating Copolymers of 9,9-Dihexylfluorene and 9-Arylcarbazole. **American Chemical Society**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 4970–4976, 2005. Disponível em:
<<https://sci-hub.tw/10.1021/ma050693+>>. Acesso em: 19 dez. 2018.

YUSÁ-MARCO, Dolores Julia 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 . **PUBLICACIÓN DEL INSTITUTO UNIVERSITARIO DE RESTAURACIÓN DEL PATRIMONIO DE LA UPV**, [s. l.], v. 3, p. 153–158, 2008.

ZHAO, Ming-Bo et al. Anti-Inflammatory Prenylated Phenylpropenols and Coumarin Derivatives from *Murraya exotica* . **Journal of Natural Products**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 22–33, 2018.