



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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DE
NORBIXINA E ÁCIDO GÁLICO

FRANCISCO MAYCON SOARES

Orientador: Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana

TERESINA

2019

FRANCISCO MAYCON SOARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DE
NORBIXINA E ÁCIDO GÁLICO**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre no Curso de Pós-
Graduação de Mestrado em Engenharia de
Materiais - PPGEM-IFPI.

Orientador: Prof. Dr. Vicente Galber Freitas
Viana.

TERESINA

2019

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

Soares, Francisco Maycon

S676s Síntese e caracterização de poliéster obtido a partir de norbixina e ácido gálico / Francisco Maycon Soares. - 2019.
46 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. Polimerização. 2. Norbixina. 3. Ácido gálico. 4. Poliéster. I. Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Sindya Santos Melo CRB 3/1085



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 MAYCON SOARES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DE NORBIXINA E
ÁCIDO GÁLICO

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: 25/09/2019

BANCA EXAMINADORA

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

Profª. Drª. Deuzuíta dos Santos Freitas Viana
Universidade Estadual de Maranhão - UEMA
Avaliadora Interna

Profª. Drª. Teresinha de Jesus Aguiar dos Santos Andrade
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão - IFMA
Avaliadora Externa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, pelas graças alcançadas com muito empenho e dedicação, pois sem Ele não nos é permitido gozar das oportunidades que nos são dadas.

Ao meu orientador, Vicente Galber, pela paciência, aprendizagem e por acreditar neste projeto.

Aos meus pais, Valdí e Deroneides, pelo amor e carinho demonstrados em todos esses anos e que sempre me incentivaram a estudar e dar o melhor de mim no que quer que eu me pusesse a fazer. Pelos ensinamentos de formação de ser humano, como respeito e honestidade que são valores que todos devemos ter.

Às minhas irmãs Cristina e Leiliany que sempre estão por perto quando preciso e pela paciência que demonstram.

À minha esposa Fernanda que não me abandonou nos momentos mais difíceis, sempre com amor, carinho e muita paciência. Aos meus filhos João Gabriel e Geovana Maria pelo amor e carinho.

Aos meus amigos e familiares pela compreensão, respeito e amizade constituídas por vários anos.

Aos amigos e professores do mestrado em Engenharia de Materiais do IFPI pela ajuda e companheirismo durante esse curso.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM), do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), pelo aprendizado e crescimento profissional.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Valdí e Deroneides, por todo amor, carinho, ensinamentos e confiança depositados em mim, à minha esposa Fernanda e aos meus filhos João Gabriel e Geovana Maria pelo amor e carinho demonstrados.

EPÍGRAFE

“A sabedoria é a medida do homem. Uma medida pela qual o homem se mantém em equilíbrio. Sem tentar o impossível nem se contentar com o insuficiente.”

Santo Agostinho

RESUMO

Os polímeros são utilizados na fabricação de uma grande quantidade de materiais devido as propriedades desejáveis que eles exibem, tais como, baixo custo, alta durabilidade, facilidade de fabricação e capacidade de reciclagem. São largamente utilizados como adesivos, lubrificantes, componentes estruturantes de vários produtos, como por exemplo, componentes de aviões, na medicina são usados em implantes médicos e em procedimentos de veiculação de fármacos, dentre outros usos e aplicações diversos. Este trabalho teve por objetivo obter um material polimérico, um poliéster, sintetizado a partir do produto natural norbixina e do ácido gálico. O polímero sintetizado foi caracterizado utilizando técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis). A análise da norbixina mostrou que a extração foi eficaz. O espectro de FTIR do polímero apresentou as absorções intrínsecas de éster, grupo funcional característico do poliéster sintetizado, mostrando que a reação de esterificação ocorreu de forma satisfatória. As curvas de TGA mostram o polímero apresenta menor estabilidade térmica que a norbixina até aproximadamente 427 °C. Já as curvas de DSC mostram que o polímero apresenta perfil semelhante à norbixina e ao ácido gálico, confirmando a obtenção do poliéster. Apresentou ainda a Transição Vítreia (T_g) do polímero em 192 °C, indicando que o polímero apresenta característica termoplástica. Os espectros de absorção no UV-Vis mostram absorções referentes às transições eletrônicas características de cromóforos de carbonilas de ácidos, de ésteres e de ligações C=C, corroborando com os resultados de TG e DSC e sugerindo propriedades fotoluminescentes. A análise de DRX mostra que o poliéster apresenta estrutura majoritariamente cristalina.

Palavras-chave: polimerização. norbixina. ácido gálico. poliéster.

ABSTRACT

Polymers are used in the making of a large amount of materials due to the desirable properties they exhibit, such as low cost, high durability, ease of manufacture and recyclability. They are widely used as adhesives, lubricants, structural components of various products, such as aircraft components, in medicine they are used in medical implants and in drug delivery procedures, among other uses and diverse applications. This study aimed to obtain a polymeric material, a polyester synthesized from the natural product norbixin and gallic acid. The synthesized polymer was characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Spectrophotometry in the Visible Ultraviolet Region (UV-Vis). Norbixin analysis showed that the extraction was effective. The FTIR spectrum of the polymer showed the intrinsic absorptions of ester, a functional group characteristic of the synthesized polyester, showing that the esterification reaction occurred satisfactorily. The TGA curves show the polymer has less thermal stability than norbixin up to approximately 427 °C. The DSC curves show that the polymer has a profile similar to norbixin and gallic acid, confirming the obtaining of the polyester. Vitreous also presented the transition (T_g) of the polymer at 192 °C, indicating that the polymer has thermoplastic characteristics. The absorption spectra in UV-Vis show absorptions related to the electronic transitions characteristic of carbonyl chromophores of acids, esters and C=C bonds, corroborating the results of TG and DSC and suggesting photoluminescent properties. XRD analysis shows that the polyester has mainly crystalline structure.

Keywords: polymerization. norbixina. gallic acid. polyester.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 3.1** – a) Estrutura da bixina. b) Estrutura da norbixina
- Figura 3.2** – Reações químicas para obtenção do corante (norbixina) de urucum utilizando soluções alcalinas
- Figura 3.3** – Molécula de ácido gálico
- Figura 4.1** – Separação das impurezas por catação e medição da massa das sementes de urucum
- Figura 4.2** – Fluxograma resumo do processo de extração da Norbixina
- Figura 4.3** – Representação da rota de síntese do polímero
- Figura 4.4** – Espectrofotômetro FTIR
- Figura 4.5** – Analisador Termogravimétrico
- Figura 4.6** – Calorímetro DSC
- Figura 4.7** – Espectrofotômetro UV-Vis
- Figura 4.8** – Difratorômetro de Raios X
- Figura 5.1** – Fragmentos do polímero
- Figura 5.2** – Espectro de absorção no infravermelho e estrutura da norbixina
- Figura 5.3** – Espectro de absorção no infravermelho e estrutura do ácido gálico
- Figura 5.4** – Espectro de absorção no infravermelho do polímero
- Figura 5.5** – Representação esquemática da possível estrutura do polímero sintetizado
- Figura 5.6** – Superposição das curvas FTIR da norbixina, do ácido gálico e do polímero
- Figura 5.7** – Curvas de TGA da norbixina, ácido gálico e polímero

- Figura 5.8** – Curvas DSC para a norbixina, ácido gálico e polímero
- Figura 5.9** – Espectro de absorção na região UV-VIS da norbixina, ácido gálico e polímero
- Figura 5.10** – Difrátogramas de raios X do ácido gálico, da norbixina e do polímero

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Ácido gálico
DRX	Difratômetro de raio-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FisMat	Laboratório de Física dos Materiais
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
HgCl₂	Cloreto de mercúrio
IFMA	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão
IFPI	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
KOH	Hidróxido de Potássio
LIMAv	Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados
MeHg	Metilmercúrio
NaOH	Hidróxido de sódio
PF	Ponto de fusão
PPGEM	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Tg	Transição vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
UEMA	Universidade Estadual do Maranhão
UFPI	Universidade Federal do Piauí

LISTA DE SÍMBOLOS

©	Copyright
cm⁻¹	Número de onda
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1. POLÍMEROS.....	17
3.2 BIOPOLÍMEROS.....	20
3.3. NORBIXINA	20
3.4. ÁCIDO GÁLICO	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. EXTRAÇÃO NORBIXINA.....	25
4.2. FORMAÇÃO DO POLÍMERO	27
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLÍMERO SINTETIZADO	27
4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	28
4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
4.3.3 Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC)	29
4.3.4 Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	29
4.3.5 Difratometria de Raios X.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1. SÍNTESE DO POLÍMERO.....	31
5.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	31
5.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	35
5.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	37
5.5. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	38
5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	39
6. CONCLUSÃO	41
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	42
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas formadas pela união de vários monômeros (meros) que se agrupam através da reação de polimerização, sendo naturais ou sintéticos (refinado do petróleo). Apresentam-se na fabricação de vários materiais, devido ao seu custo, durabilidade, facilidade de fabricação e capacidade de reciclagem, e, aplicados largamente na produção de sacos plásticos, adesivos, lubrificantes, implantes médicos e veiculação de fármacos, contudo a desenfreada utilização desse material pelo homem gerou um crescente problema ambiental (LIMA e SOUZA, 2011; CRUZ, 2015; MATOS, 2017).

Com esse cenário, tornou-se mais notável e necessária a produção de polímeros naturais (biopolímero), que permita manter ou aumentar a lucratividade das indústrias e somado a esse fator ofereçam menor impacto ambiental, buscando o desenvolvimento sustentável do planeta (MARCOS, 2012).

Na busca pela fabricação de biopolímeros que sejam sustentáveis, tem sido amplamente estudado um corante natural, a norbixina (*Bixa orellana* L.), um carotenoide dicarboxílico proveniente do urucum e também um flavonoide (polifenol) presente no ácido gálico (AG) (ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico), encontrado em chás, uvas e castanha. Portanto, estudos demonstram que tanto a norbixina quanto o ácido gálico apresentaram propriedades antioxidantes, antimicrobianas, antitumorais, antimutagênica, sendo destaque na indústria alimentícia, cosmética e têxtil (LIMA, 2014; SOUSA, et. al., 2016).

A partir das características, tentar produzir um poliéster natural, biodegradável, alta resistência térmica, boa propriedade mecânica, resistente aos agentes químicos e boa compatibilidade aos tecidos vivos, consequentemente muito versátil para emprego em diversos seguimentos industriais e científicos (MATOS, 2017).

Desse modo, este projeto visou obter um poliéster polimérico, sintetizado a partir da norbixina (*Bixa orellana* L.) e do ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico), como alternativa à síntese de poliésteres a partir de derivados do petróleo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Obter um poliéster, material polimérico, sintetizado a partir da norbixina e do ácido gálico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o carotenoide (norbixina) das sementes do urucum, utilizando a técnica de extração alcalina;
- Caracterizar a norbixina através das técnicas de Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC) e Difratometria de Raios X (DRX);
- Caracterizar o polímero sintetizado através das técnicas de Ponto de Fusão (PF), Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC) e Difratometria de Raios X (DRX);
- Comparar as características do poliéster com a norbixina e o ácido gálico.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. POLÍMEROS

A palavra polímero tem origem do grego que quer dizer *poli* (muitas) e *mero* (partes). Assim, estruturalmente os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades (*poli*) de um tipo de estrutura química (*mero*). Os polímeros são formados pela combinação dessas partes menores, a polimerização é o nome dado à reação química na qual as várias unidades de repetição (os monômeros) se combinam quimicamente para formar cadeias poliméricas, de elevada massa molecular, dando origem aos diversos tipos de materiais poliméricos, sejam eles naturais ou sintéticos (FERNANDES; LONA, 2004).

Os polímeros naturais são extraídos diretamente da natureza, como por exemplo, o látex extraído árvore *Hévea brasiliensis* (seringueira), a celulose extraída da madeira e do algodão, o amido extraído dos vegetais, proteínas do leite e lignina. Os polímeros sintéticos são obtidos através de reações (polimerizações) de moléculas simples (monômeros) produzidas comercialmente. Como exemplo destes polímeros tem o polipropileno, polietileno, poliestireno, as resinas epóxi, fenólicas e outras (LIMA, 2015).

De acordo com Bastos (2007), os polímeros podem ser classificados em termoplásticos, passíveis de moldagem, seja por aquecimento ou pela adição de solventes, ou termorrígidos, que dependendo do tratamento, tornam-se insolúveis e infusíveis, não podendo ser novamente amolecidos e moldados (Bastos, 2007).

Os polímeros podem ser classificados em fibras, elastômeros (ou borrachas) ou plásticos, de acordo com seu comportamento mecânico. As fibras apresentam grande resistência à tensão, mas baixa resistência à compressão. Os elastômeros são materiais que apresentam elasticidade, o que confere flexibilidade. Os plásticos são materiais constituídos principalmente por um polímero orgânico sintético e são passíveis de serem moldados por ação de calor e pressão. (BASTOS, 2007)

Os materiais poliméricos são utilizados desde a antiguidade. Devido as amplas possibilidades de aplicações destes materiais, aliado ao grande interesse despertado tanto pela área da engenharia de matérias como também pelo setor industrial, técnicas de síntese de materiais poliméricos têm evoluído bastante, o que tem possibilitado a fabricação de novos materiais de alta performance, além de ter permitido um crescimento, de forma espantosa, no que diz respeito a sua

aplicabilidade em novas tecnologia ou pelo menos no aprimoramento das já existentes (MATOS, 2017).

Dessa forma, a crescente demanda na utilização de polímeros constitui um dos maiores avanços tecnológicos realizados pelo homem, em desenvolvimento de novos órgãos artificiais e implantes; na farmácia, para liberação controlada de fármacos; nos comércios quando se utilizam sacolas plásticas; nas indústrias como substituição de diversos materiais onde o custo é elevado, e até mesmo na agricultura, para diminuir a utilização de água na irrigação e controle de liberação de agrotóxicos em gerais para a eliminação de pragas (LIMA E SOUZA, 2011).

Dada à principal propriedade da grande maioria dos polímeros – a durabilidade - um sério problema acompanha o homem contemporâneo: a enorme quantidade de lixo produzido nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos. Esse lixo, constituído em grande parte por produtos industrializados produzidos com polímeros sintéticos, e dentre eles os polímeros produzidos a partir do petróleo (ex: polietileno e o polipropileno), podem permanecer por mais de uma centena de anos para se decompor, resultando em problemas ambientais que podem ser desastrosos para a humanidade, devido a não biodegradabilidade desses polímeros (COUTINHO, 2007).

Além dos fatores ambientais, existem os fatores socioeconômicos, que são os grandes impactos causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço. Todos esses fatores geraram como consequência, o crescente interesse por uma classe de polímeros em ascensão, os biopolímeros e os polímeros biodegradável (BRITO, et. al., 2011; LIMA E SOUZA, 2011).

Estes novos polímeros sofrem decomposição através das atividades enzimáticas de micro-organismos, vírus, bactérias e outros seres biológicos, onde a decomposição é catalisada, diminuindo assim seu tempo de vida no meio ambiente. Seu processo de fabricação consiste na substituição das suas unidades monoméricas inicialmente constituídas por espécies advindas do petróleo (não - renováveis) por espécies renováveis como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas (BRITO, et. al., 2011; LIMA E SOUZA, 2011).

De acordo com Sousa, et. al. (2016) os biomateriais são substâncias de origem sintética, natural ou natural modificada, destinados a estar em contato e interagir com

o sistema biológico. Esses materiais têm aplicações na área médica, odontológica, engenharia de tecidos, drogas, etc., devido à biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e propriedades mecânicas adequadas a tais aplicações. Por outro lado, os biomateriais apresentam propriedades que permitem a sua interação com um tecido de origem natural podendo induzir a sua regeneração (SOUSA, et. al., 2016).

Levando em consideração a grande quantidade de materiais poliméricos conhecidos atualmente, os poliésteres representam a categoria mais versátil de polímeros devido a sua ampla gama de propriedades e aplicações, estando presentes nas fibras têxteis, plásticos de engenharia, polímeros de alta performance, resinas especiais e elastômeros (CRUZ, 2015).

Os poliésteres supracitados são de grande interesse, pois são hidroliticamente instáveis e degradam tanto *in vitro* quanto *in vivo* com o lançamento de subprodutos atóxicos. Esses poliésteres têm grande alcance de biodegradação: a meia-vida deles pode variar de vários dias a vários anos e pode ser modulada pela copolimerização de monômeros relacionados em várias razões molares, ou seja, o período de degradação pode ser manipulado de acordo com o processo de síntese polimérica. Podendo ser usados em aplicações biomédicas, em suturas biodegradáveis, órgãos artificiais e próteses reabsorvíveis e também em cápsulas de liberação controlada de droga em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos para ossos) e para embalagens especiais (JAHNO, 2005; FRANCHETTI, 2006).

A velocidade de uma reação de poliesterificação depende, dentre outros fatores, dos grupos funcionais dos alcoóis envolvidos no processo (primários, secundários ou terciários), suas concentrações e proporcionalidade de reagentes, solubilidade, pressão, temperatura, além do uso de catalisadores. E de modo geral, o processo de síntese de poliésteres pode ocorrer através de uma poliesterificação direta catalisada por uma substância adequada ou segundo alguns estágios, onde, inicialmente, um ácido dicarboxílico reage com um excesso de glicol (diálcool) em aquecimento e na presença de catalisador, produzindo um pré-polímero de baixa massa molecular mais água (ou álcool metílico) como subproduto. Essa reação pode ser realizada à pressão atmosférica ou sob pressão controlada. Consequente, em temperatura adequada, ocorre a policondensação propriamente dita do pré-polímero na presença de um catalisador de transesterificação. Nessa etapa ocorre o aumento

gradual da massa molecular do polímero (CRUZ, 2015).

3.2 BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são polímeros produzidos a partir de fontes renováveis de matéria prima, como: celulose, cana-de-açúcar, milho e outras. Diferentemente das fontes fósseis, que levam milhares de anos para se formarem, essas fontes renováveis possuem um ciclo mais curto, fazendo que seja mais viável, uma vez que o preço do petróleo aumenta devido sua escassez (BRITO e colab., 2011).

Em comparação a outros países, o Brasil, destaca-se na produção de cana-de-açúcar pelo seu custo mais baixo de produção, além do aproveitamento da palha e do bagaço para a geração de energia que pode ser utilizada na produção de biopolímeros (PRADELLA, 2006).

Segundo Ferreira (2015), os biopolímeros possuem muitas aplicações em indústrias de alimentos, farmacêutica, petrolífera, cosmética, têxtil, de tintas e produtos agrícolas, devido à sua biodegradabilidade e propriedades termoplásticas. Em comparação com os polímeros baratos derivados do petróleo, o alto custo de produção inviabiliza a sua utilização em escala industrial (FERREIRA, 2015).

3.3. NORBIXINA

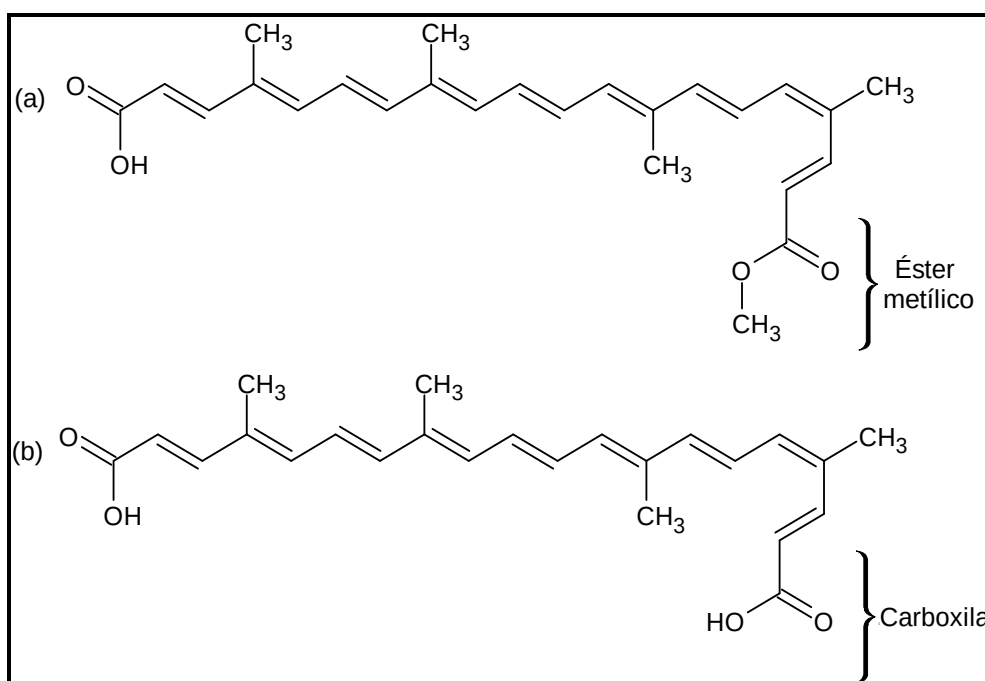
Matérias-primas oriundas de fontes vegetais são viáveis na utilização como material de partida para obtenção de polímeros com características semelhantes àqueles provenientes de derivados do petróleo, já que podem ser modificados estruturalmente possibilitando obter um material adequado a determinada aplicação, além de apresentarem baixa toxicidade, baixo custo de produção e processamento, podem apresentar biodegradabilidade em condições apropriadas. Dessa forma, uma matéria-prima que tem se mostrado bastante versátil na obtenção de materiais poliméricos é a norbixina, pigmento encontrado naturalmente nas sementes do urucum em pequenas quantidades ou obtida por meio da saponificação da bixina (MATOS, 2017).

O urucum (*Bixa orellana* L.), da família Bixaceae, originário da América e cultivado na África e na Ásia é uma espécie perene de importância nacional e regional. No Brasil é comumente encontrada como planta ornamental, pela beleza e colorido de suas flores, além de ser também considerada planta medicinal. Suas sementes

são valiosas pela característica de produzir pigmentos, que são utilizados como corante natural, nas indústrias alimentícias, farmacêutica, cosmética e avícola (TORRES; BEZERRA NETO, 2009).

A América Latina é o principal produtor mundial de urucum, apresentando uma produção anual de aproximadamente 17 mil toneladas, das quais 12 mil são originárias do Brasil. O pericarpo maduro de suas sementes apresenta pigmentos de coloração amarelo avermelhada atribuída à presença dos carotenoides bixina e norbixina. As diferenças estruturais conferem à bixina características lipossolúveis, devido à presença do éster metílico na molécula, enquanto a norbixina apresenta maior hidrossolubilidade em razão da presença do grupamento carboxila, sítio de interações com moléculas de água (GARCIA, et. al, 2012). A Figura 3.1 apresenta as estruturas moleculares da bixina e da norbixina, respectivamente.

Figura 3.1. a) Estrutura da bixina. b) Estrutura da norbixina.



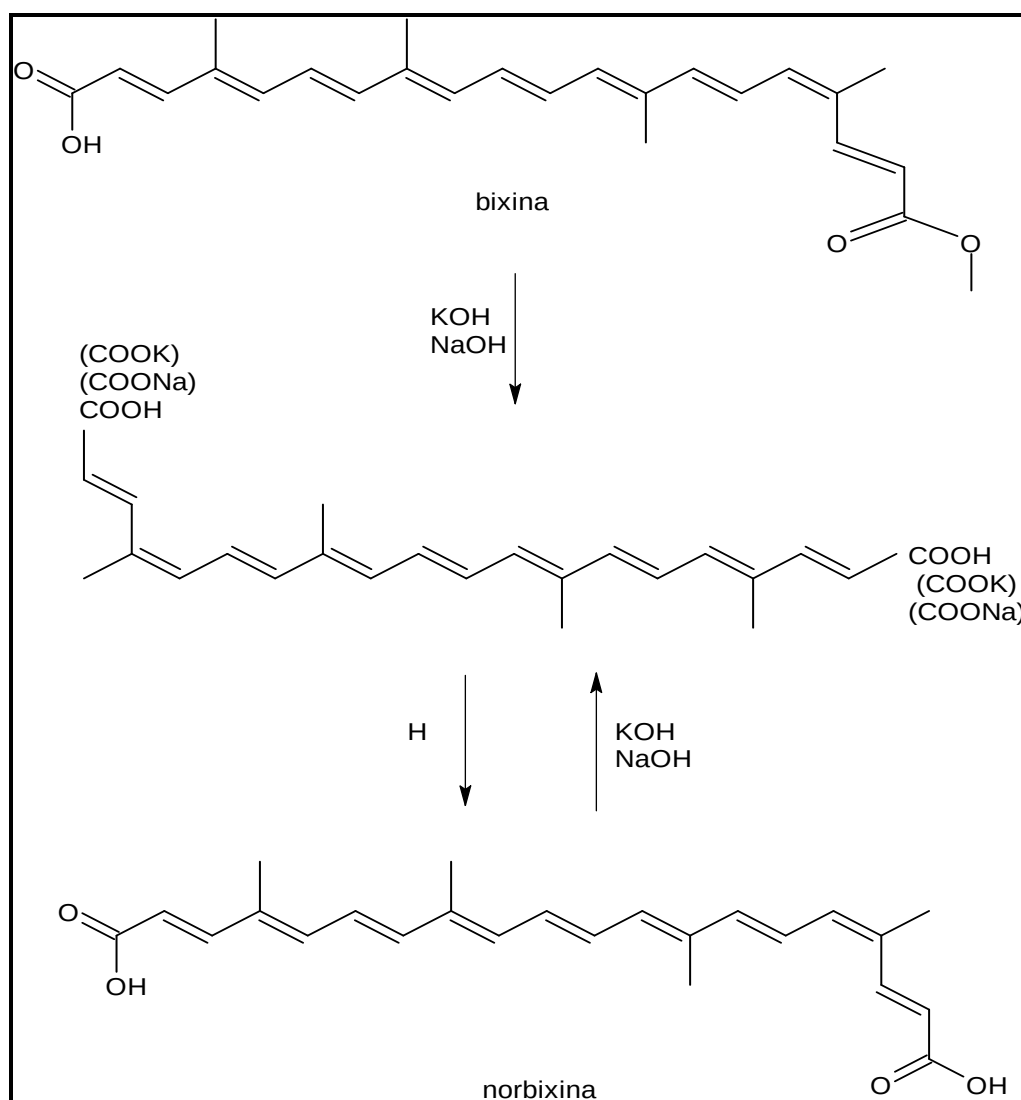
Fonte: (Garcia, et. al., 2012)

A extração dos carotenoides das sementes de urucum pode se dar utilizando uma solução alcalina, como por exemplo, NaOH ou KOH. Estruturalmente, a norbixina apresenta, nas extremidades de sua cadeia, grupos carboxila ($-\text{COOH}$), o que conferem ao carotenoide um grande potencial reacional com compostos pertencentes a diversas funções orgânicas, tais como diálcoois, diaminas ou difenóis, permitindo

sua utilização em muitos processos de síntese orgânica, principalmente na obtenção de diferentes classes poliméricas, como poliésteres, poliamidas ou polímeros fenólicos (MATOS, 2017).

A retirada do grupo metil éster da bixina por saponificação, origina a norbixina, um ácido dicarboxílico cuja estrutura está representada na Figura 3.2.

Figura 3.2. Reações químicas para obtenção do corante (norbixina) de urucum utilizando soluções alcalinas.



Fonte: (SILVA, 2007).

Cruz (2015) em seu trabalho de síntese de um poliéster a partir de norbixina e propileno glicol, afirma que, combinando as propriedades dos poliésteres termoplásticos como bons formadores de membranas com as características de

biocompatibilidade da norbixina, vislumbra-se a possibilidade de fabricação, por exemplo, de suturas cirúrgicas biocompatíveis. Assim, a busca de materiais biocompatíveis tem despertado grande interesse em diversas áreas da saúde como medicina, odontologia, farmacologia, biomedicina, medicina veterinária e outras afins, nos quais esses biomateriais podem ser empregados, além das suturas, como enxertos ou implantes colocados diretamente em tecidos do corpo, sem causarem efeitos de rejeição pelo organismo (CRUZ, 2015).

O urucum apresenta diversas propriedades medicinais como, por exemplo: antibacteriana, antidisentérica, antiinflamatória, antioxidantes, antisséptica, adstringente e cicatrizante. A bixina apresenta efeito hipolipidêmico em coelhos tratados com Triton. Possui efeitos antioxidantes, sendo importante na prevenção de aterosclerose. A infusão das sementes de urucum ocasiona redução do nível de colesterol sanguíneo em ratos (PAZ, 2006).

Paumgarten, et. al. (2002) investigaram uma eventual toxicidade associada ao consumo do urucum desidratado, contendo 28% de bixina, em ratas prenhas. Nenhum efeito adverso foi observado nas ratas ou fetos, sugerindo que o urucum não apresenta toxicidade ou embriotoxicidade nestas condições. Eventuais efeitos tóxicos do extrato do urucum, contendo 5% de bixina, foram avaliados em ratos machos, submetendo-os a uma alimentação formulada com 20, 200 e 1000 ppm por 15 semanas. No entanto, as análises realizadas em células sanguíneas e do cólon destes animais não demonstraram indícios de danos celulares (PAUMGARTTEN, et. al. 2002).

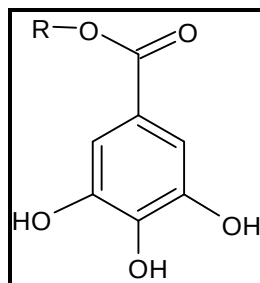
Barcelos, (2010) avaliou os possíveis efeitos protetores do flavonoide quercetina e dos carotenoides bixina e norbixina contra os diversos efeitos adversos causados pelo cloreto de mercúrio (HgCl_2) e metilmercúrio (MeHg), em modelos experimentais *in vitro* e *in vivo*. Para tal, culturas de células de hepatoma humano (HepG2) e ratos machos Wistar foram expostos a diversas concentrações do metal, dos fitoquímicos, bem como à suas associações. Os resultados obtidos indicam que o mercúrio causa claros efeitos genotóxicos e leva a uma série de alterações de parâmetros bioquímicos relacionados ao estado redox das células, *in vitro* e *in vivo*. Além disso, foi evidenciado que fitoquímicos analisado quercetina, bixina e norbixina protegem contra a instabilidade genética causada pelo metal e restabelece os distúrbios do estado redox das células causados pela exposição ao mercúrio

(BARCELOS, 2010).

3.4. ÁCIDO GÁLICO

Dentre os compostos antioxidantes que tem se destacado, atualmente, encontra-se o ácido gálico (flavonoide) e seus derivados, que estão entre os maiores antioxidantes fenólicos encontrados em vinhos e chá verde. O ácido gálico é um metabólito encontrado amplamente no reino vegetal, ocorrendo em muitas plantas, como por exemplo, raízes de *Paeonia rockii*, frutos de *Syzygium cumini*, folhas, caules e raízes de variedades diferentes de *Labisa pumila Benth*, *Alchornea glandulosa*, entre muitos outros. Esse ácido fitoquímico é bem conhecido pelas suas propriedades antioxidantes, antimicrobianas, anti-inflamatórias, antimutagênicas, anticarcinogênicas, antivirais e analgésicas (WOLF, 2017). A Figura 3.3 apresenta a sua estrutura molecular.

Figura 3.3. Molécula de ácido gálico.



Fonte: Barbosa (2010)

As propriedades benéficas dos flavonoides podem ser atribuídas à sua capacidade de sequestrar os radicais livres. Esses compostos de considerável importância na dieta podem inibir o processo de peroxidação lipídica. Os flavonoides atuam como antioxidantes na inativação dos radicais livres, em ambos os compartimentos celulares lipofílico e hidrofílico. Esses compostos têm a capacidade de doar átomos de hidrogênio e, portanto, inibir as reações em cadeia provocadas pelos radicais livres (BIANCHI E ANTUNES, 1999).

Kim, (2007) mostrou que o ácido gálico tem duas funções como antimelanogênico e agente antioxidante, propondo que estas duas funções fazem do ácido gálico um composto eficiente para a saúde da pele (KIM, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. EXTRAÇÃO NORBIXINA

A norbixina foi extraída a partir de 200g de sementes de urucum (*Bixa Orellana* L) previamente livre de impurezas através de catação conforme mostra a (Figura 4.1).

Figura 4.1. Separação das impurezas por catação e medição da massa das sementes de urucum.



Fonte: dados da pesquisa, 2019.

As sementes foram colocadas em um saco de tecido como mostrado na (Figura 4.1). O mesmo foi colocado em *soxhlet* para a limpeza das sementes com hexano por 24h, esse processo permite a remoção de extratos oleosos não desejáveis para a reação de esterificação. A extração do corante norbixina das sementes de urucum foi realizada por hidrólise alcalina. Esta técnica é promissora, pois, a bixina insolúvel em água, sofre saponificação formando um sal, o norbixinato de potássio. As sementes foram adicionadas em béquer com solução de KOH 4 % e aquecidas a 50 °C por 1 hora. Em seguida foram separadas por peneiração e o líquido resultante foi aquecido a 70 °C sob agitação constante por 1 hora. Durante esse período ácido sulfúrico P.A. foi acrescentado gota-a-gota formando o precipitado de norbixina. Ao tratar o norbixinato de potássio com ácido sulfúrico, o íon carboxilato é protonado, formando-se a norbixina insolúvel no meio aquoso, podendo facilmente ser separada por filtração. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma das etapas do processo de extração da norbixina desde a extração dos produtos oleosos com hexano até à norbixina pronta para análise.

Figura 4.2. Fluxograma resumo do processo de extração da Norbixina.



Hexano por 24h



KOH 4% a 50 °C por 1h



Aquecimento a 70 °C por 1h
seguido de gotejamento de
 H_2SO_4 P.A.



Filtração comum do
extrato



Norbixina levada à
estufa de secagem a
60 °C por 24h.



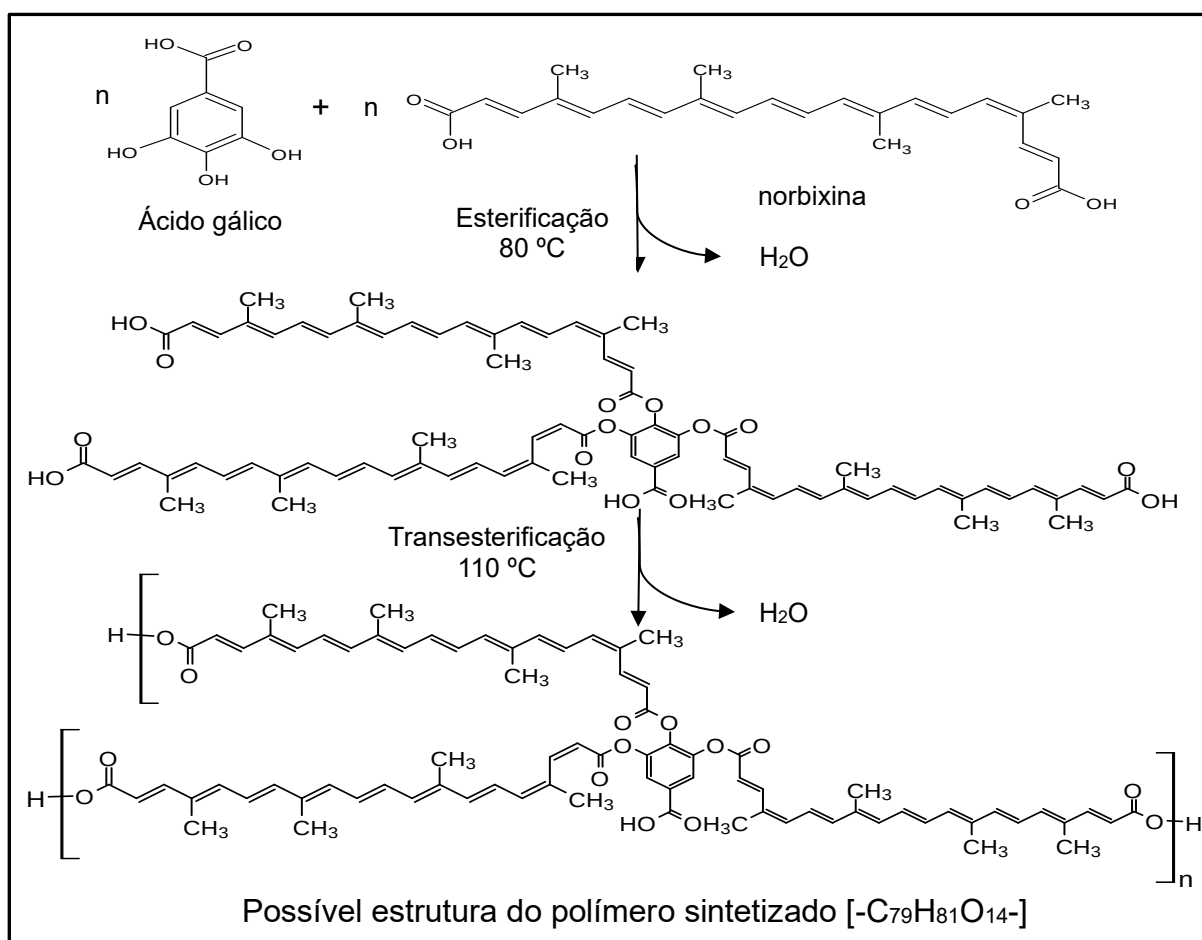
Norbixina pronta para
análise

Fonte: Autoria própria, 2019.

4.2. FORMAÇÃO DO POLÍMERO

Para obtenção do polímero, misturou-se a norbixina com ácido gálico (1:1) e adicionou-se dimetilsulfóxido (DMSO) aquecendo a mistura até 80° C por 50 minutos, após esse período, adicionou-se HCl e a temperatura do sistema foi aumentada para 110 °C até formação do precipitado (polímero). O processo é ilustrado na Figura 4.3.

Figura 4.3. Representação da rota de síntese do polímero.



Fonte: Autoria própria, 2019.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLÍMERO SINTETIZADO

As caracterizações das matérias-primas, (ácido gálico e norbixina) e do poliéster sintetizado 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 Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAv) e Laboratório de Física dos Materiais (FISMA_t), ambos da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O polímero sintetizado, o ácido gálico e a norbixina foram caracterizados usando um Espectrômetro de FTIR Vertex 70 da marca Bruker, na região espectral de 600 a 4000 cm^{-1} e 128 scan, mostrado na Figura 4.4.

Figura 4.4: Espectrofotômetro FTIR



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de determinar a estabilidade térmica do poliéster sintetizado. Para esta análise, utilizou-se um Analisador Termogravimétrico da SHIMADZU, modelo TGA-51M. Na Figura 4.5 observa-se o aparelho de TGA utilizado na pesquisa.

Figura 4.5: Analisador Termogravimétrico



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

4.3.3 Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial do poliéster e dos materiais precursores foi realizada no aparelho SDT Q600 - 0883 TA Instruments, mostrado na Figura 4.6, com taxa de aquecimento de 10°C/min, taxa de fluxo de 100 mL/min sob atmosfera de nitrogênio, utilizando cadinho de alumina.

Figura 4.6: Calorímetro DSC



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

4.3.4 Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção molecular no Ultravioleta-Visível foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de duplo feixe marca Shimadzu, modelo UV-1800, mostrado na Figura 4.7. Foram preparadas soluções de 0,001 mol/L de norbixina e do polímero usando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente.

Figura 4.7: Espectrofotômetro UV-Vis



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

4.3.5 Difractometria de Raios X

A análise de DRX foi realizada em um difratômetro de raios-X, marca Panalytical, da série Empyrean, radiação de Co K α ($\lambda = 1,78$ nm). As análises foram realizadas com a varredura ocorrendo no intervalo de 5° a 100° com 2° por min^{-1} , utilizando-se as amostras em pó. A Figura 4.8 mostra o equipamento utilizado nesta pesquisa.

Figura 4.8: Difratorômetro de Raios X.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DO POLÍMERO

O polímero sintetizado apresenta coloração escura com pouco brilho e aspecto quebradiço. O material sobre aquecimento no medidor de ponto de fusão (PF 1500 Gehaka[®]) não apresentou ponto de fusão até 350 °C, temperatura máxima que o equipamento atinge e não foi observada mudança no aspecto quebradiço observado macroscopicamente. Não foi observada mudança de coloração e degradação visível até a temperatura máxima. O aspecto do polímero pode ser visto na Figura 5.1.

Figura 5.1. Fragmentos do polímero.



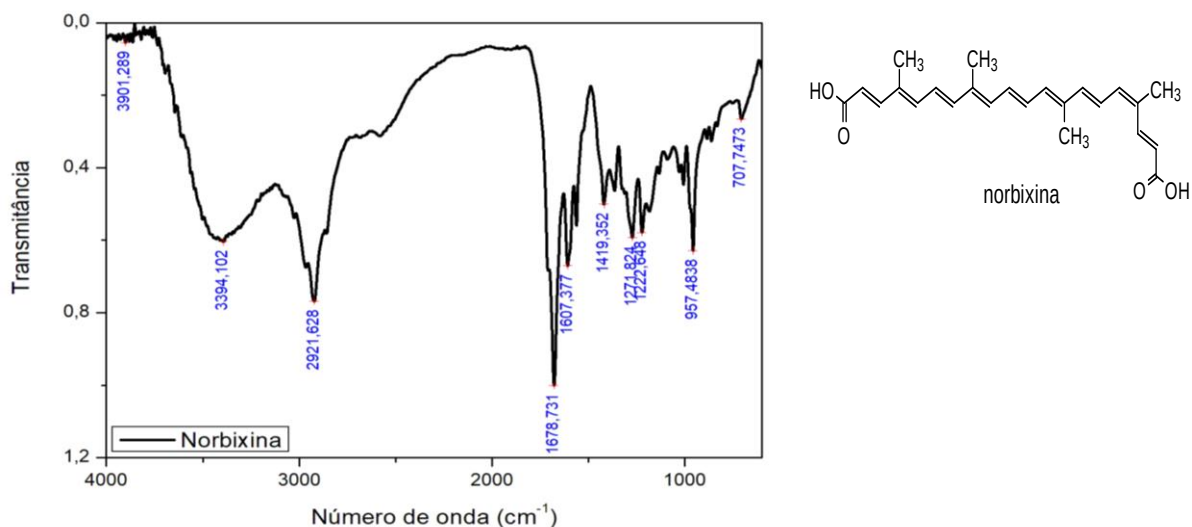
Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras norbixina, ácido gálico e polímero sintetizado podem ser vistos nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente. Observa-se no espectro da norbixina uma banda larga na região entre 3750 a 3100 cm^{-1} com pico máximo em 3394 cm^{-1} correspondendo a grupo hidroxila (-OH) de ácidos carboxílicos. Na região entre 3100 a 2799 cm^{-1} encontram-se picos característicos de grupos C-H com hibridização sp^3 e sp^2 . O pico acentuado em 1678 cm^{-1} é característico do estiramento C=O do grupo ácido carboxílico como mostrado por (CRUZ, 2015). Em 1607 cm^{-1} aparece o pico que corresponde ao estiramento C=C em ligações duplas conjugadas presentes na estrutura da norbixina, corroborando com a literatura (CRUZ, 2015). Adicionalmente, o pico 1419 referente ao estiramento da ligação C-O-H de ácido carboxílico. As bandas em 1271 e 1222 cm^{-1} aparecem devido ao acoplamento da deformação angular no plano de ligação O-H e a deformação axial de C-O, e o pico em 957 cm^{-1} , corresponde à deformação angular fora do plano das ligações C=C *trans* corroborando com os resultados de (PAIVA, 2010; DA COSTA e CHAVES, 2005;

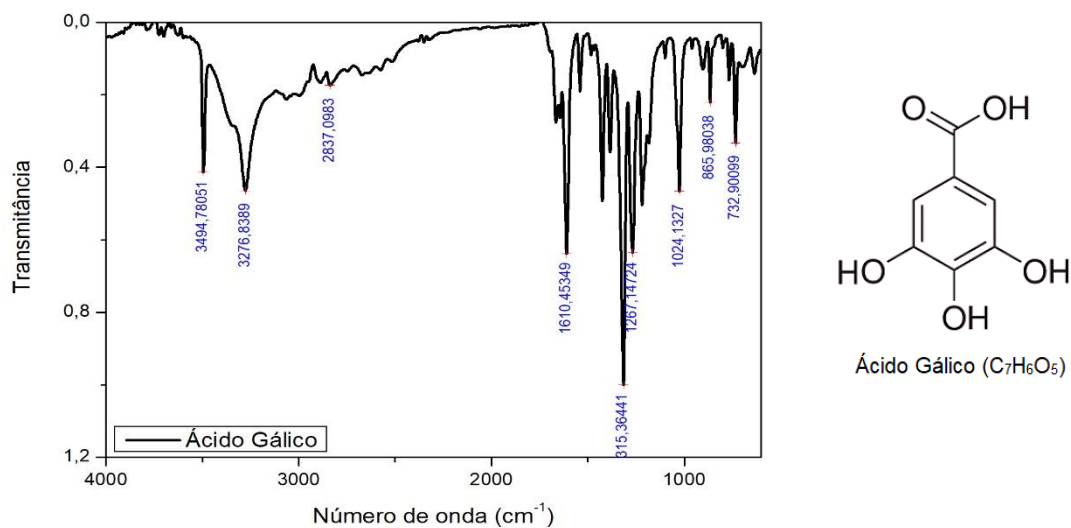
SCOTTER; et. al., 1998).

Figura 5.2. Espectro de absorção no infravermelho e estrutura da norbixina.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

Figura 5.3: Espectro de absorção no infravermelho e estrutura do ácido gálico.



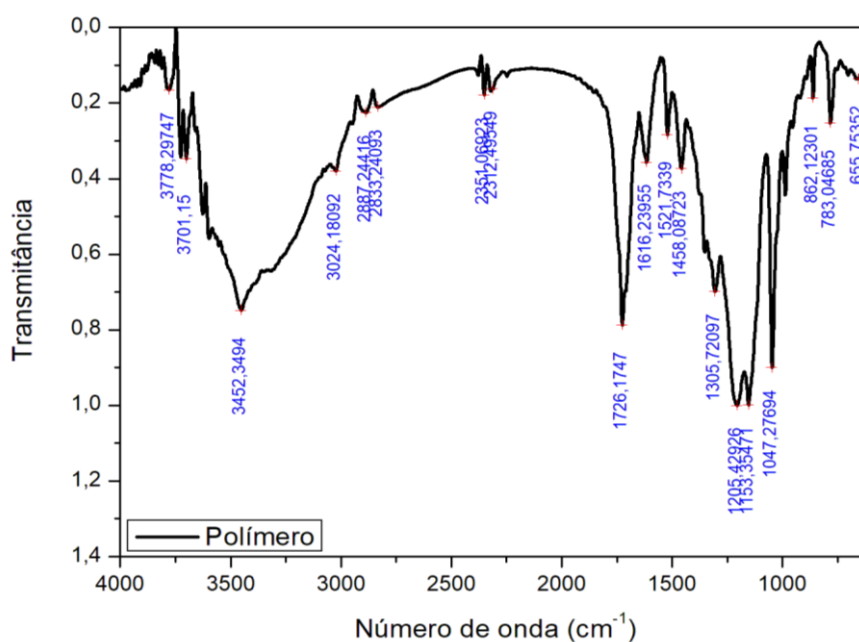
Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

O espectro mostra os picos de absorção em 3494 e 3276 cm^{-1} que são regiões referentes às vibrações de estiramento de ligação O-H. Em 2837 cm^{-1} o pico de

absorção típico de ligação C-H com hibridização sp^2 . A absorção em 1610 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O em compostos aromáticos, aparecendo em frequência mais baixa que o esperado por influência da conjugação - que aumenta a distância da ligação C=O. O pico acentuado em 1315 cm^{-1} é característico do estiramento C-O em ácido carboxílico e em 1267 cm^{-1} é característico do estiramento C-O em ácido carboxílico dímero - ou seja, moléculas idênticas ligadas por interações intermoleculares mesmo quando em concentrações diluídas (PAIVA, 2010). Em 1425 cm^{-1} ocorre uma absorção média característica de deformação axial devido ao acoplamento de deformação angular no plano da ligação O-H. A absorção em 1024 cm^{-1} é atribuída à deformação angular no plano nas ligações de C-H de anéis aromáticos. As bandas 865 e 732 cm^{-1} que correspondem a anéis aromáticos substituídos, o primeiro pico refere-se a anel tetrassubstituído e o segundo a anel aromático orto-substituído corroborando com a literatura (PAIVA, 2010; OGAWA, 2016; RABIEI, M., SABAHI, H. E REZAYAN, A. H., 2016).

A Figura 5.4 mostra o espectro do Polímero sintetizado a partir da norbixina e do ácido gálico.

Figura 5.4: Espectro de absorção no infravermelho do polímero.

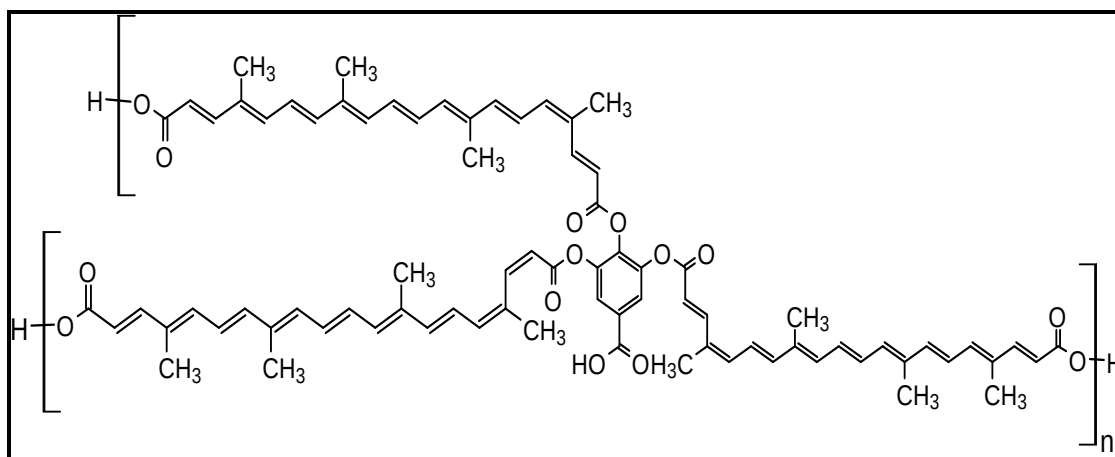


Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

Para melhor compreensão da discussão construiu-se uma possível estrutura

para o polímero, mostrada na Figura 5.5.

Figura 5.5: Representação esquemática da possível estrutura do polímero sintetizado.

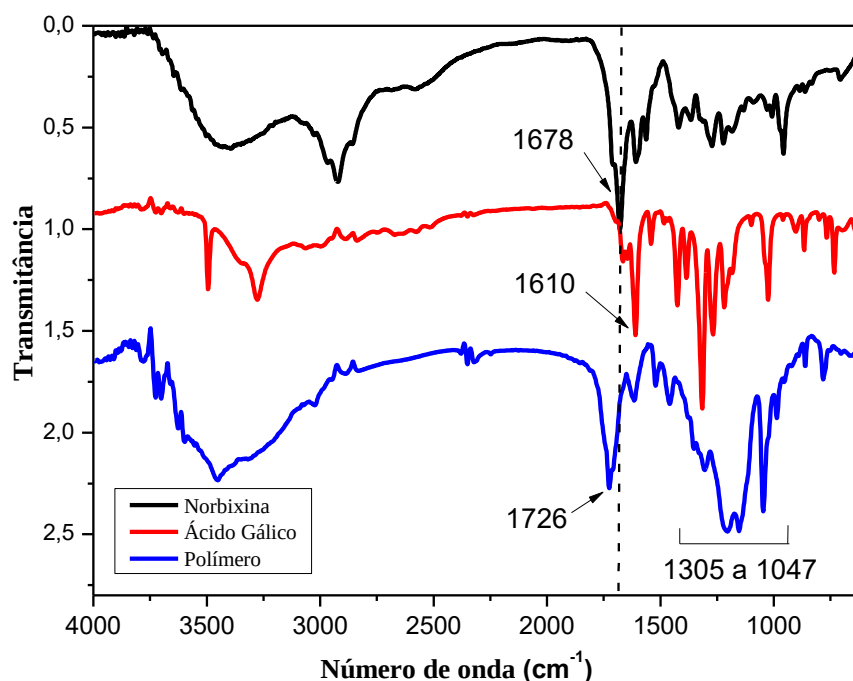


Fonte: Autoria própria, 2019.

A absorção larga entre 3778 a 3024 cm^{-1} com absorção máxima em 3452 cm^{-1} é característica de ligação O-H de ácido carboxílico, grupo funcional presente nas estruturas do polímero e das substâncias precursoras do polímero, ácido gálico e norbixina. Em 2887 e 2833 cm^{-1} correspondem às absorções de estiramento simétrico e assimétrico de ligação $\text{—C}_{\text{sp}^3}\text{—H}$.

Em 1726 cm^{-1} verifica-se a absorção característica de ligação C=O de éster com conjugação adjacente confirmando assim o processo de esterificação e corroborando com a literatura (PAIVA, 2010). Em 1616 e 1458 cm^{-1} são mostrados picos de absorção fraca correspondentes a ligações C=C de compostos aromáticos. A absorção em 1521 cm^{-1} é característica de ligação C=C de alcenos, confirmada pela estrutura do polímero. As absorções de forte intensidade entre 1305 e 1047 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento de ligação C-O de ésteres sobrepostas às vibrações de flexão da ligação O-H do ácido gálico, corroborando com a literatura (WANG, 2007). As absorções em 862 , 783 e 655 cm^{-1} são características de vibrações de dobramentos fora do plano de compostos aromáticos. A Figura 5.6 apresenta os espectros da norbixina, do ácido gálico e do polímero sintetizado.

Figura 5.6: superposição das curvas FTIR da norbixina, do ácido gálico e do polímero.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

As absorções características dos ácidos e do poliéster estão apresentadas em destaque no espectro para ressaltar que a reação de esterificação ocorreu de forma satisfatória. Além disso, deve-se ressaltar que a absorção do éster aparece em 1726 cm^{-1} , um valor menor que o esperado (1735 cm^{-1}), isso ocorre devido ao efeito de conjugação. A inserção de uma ligação dupla conjugada diminui a frequência de absorção da carbonila, uma vez que promove o deslocamento de elétrons π da ligação C=O e C=C e na estrutura intermediária, diminuindo consequentemente suas constantes de força (PAIVA, 2010).

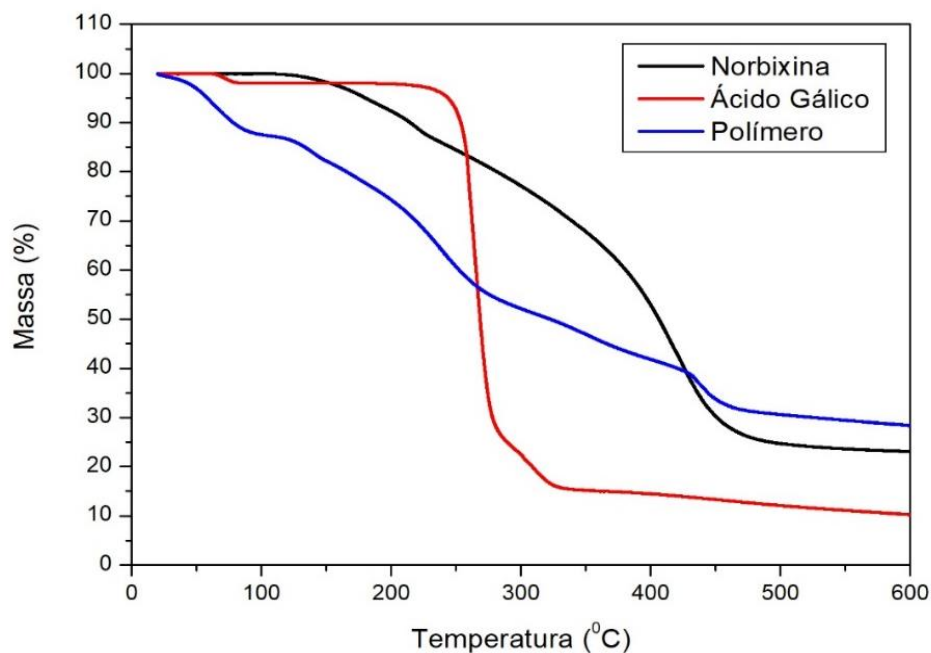
5.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para determinar a estabilidade térmica da norbixina, ácido gálico e do polímero sintetizado, fez a análise termogravimétrica nas amostras desses materiais, acompanhando o percentual de perda da massa em função da temperatura. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.7.

A norbixina apresenta quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio que vai até 115°C corresponde à desidratação do material. As segundas e terceiras

perdas de massa ocorrem entre 115 °C a 250 °C e 250 °C a 460 °C, respectivamente.

Figura 5.7: Curvas de TGA da norbixina, ácido gálico e polímero.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

Essas perdas referem-se à degradação de produtos como tolueno, xileno e dimetil-dihidronaftaleno, esses fragmentos são originados da quebra das ligações duplas da cadeia hidrocarbônica da norbixina, conforme relatado por (SCOTTER, 1995). Após 460 °C, último estágio de perda de massa, ocorre a degradação de resíduos carbonáceos. Esses resultados corroboram com a literatura (MATOS, 2017; SILVA, 2017).

O ácido gálico apresenta três etapas de perda de massa, a primeira até 100 °C que corresponde à perda de água adsorvida à superfície da amostra com porcentual de perda de 10%. O ácido apresenta boa estabilidade térmica até 225 °C onde tem início a segunda etapa que se estende até 320 °C com perda significativa de massa, cerca de 75 %. Após 320 °C ocorre a perda de 15% de massa, correspondentes a resíduos carbonáceos. Esses eventos são atribuídos à decomposição completa do ácido gálico, em concordância com a literatura (AYTAC, Z.; et. al., 2016; RABIEI, M., SABAHI, H. E REZAYAN, A. H., 2016).

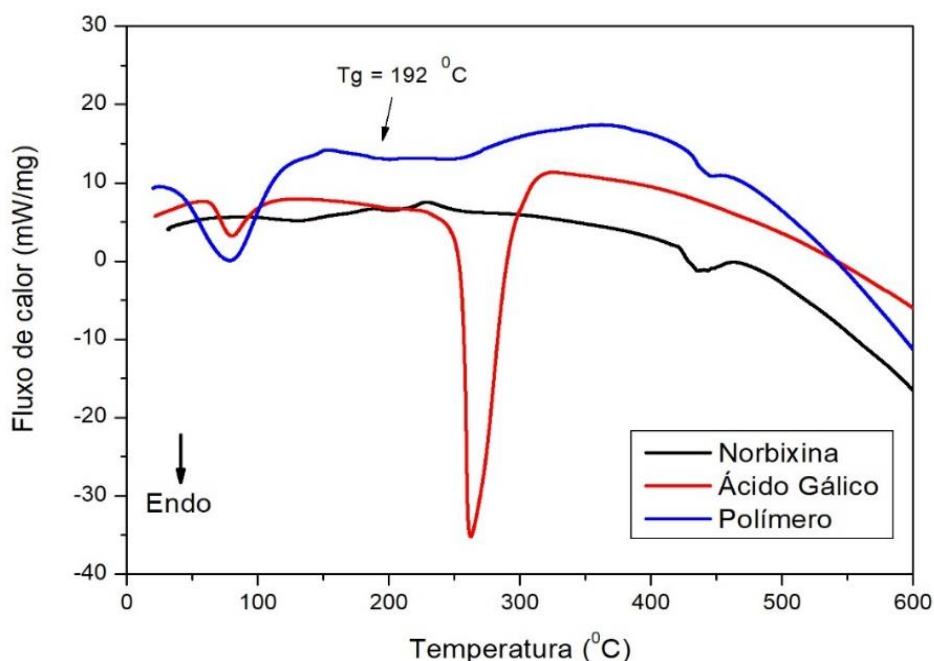
O polímero apresenta a perda de massa em perfil semelhante ao da norbixina, quatro estágios são visualizados. A primeira perda ocorre até a temperatura de 120 °C,

e como na TG da norbixina e do ácido gálico, corresponde à perda de água adsorvida à superfície do polímero. O segundo estágio ocorre entre 120 °C e 280 °C, e o terceiro estágio entre 280 °C e 460 °C, essas perdas podem ser atribuídas à quebra das ligações ésteres formadas entre a norbixina e o ácido gálico, bem como da quebra das ligações duplas e do anel aromático presente na estrutura do polímero. A última perda de massa, ocorrendo após 460°C pode ser atribuída à queima de resíduos carbonáceos. O polímero apresenta uma estabilidade térmica mais baixa que a norbixina, e isso pode ser associado ao fato da degradação da norbixina ocorrer em várias etapas, acelerando a degradação do polímero.

5.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 5.8 mostra as curvas DSC para a norbixina, ácido gálico e polímero sintetizado.

Figura 5.8: Curvas de DSC da norbixina, ácido gálico e polímero.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

O primeiro evento observado na curva de DSC da norbixina refere-se a um evento endotérmico característico de evaporação de água adsorvida na superfície do material. Os três eventos exotérmicos posteriores são atribuídos à quebra das cadeias hidrocarbônicas e como consequência dos produtos formados durante a

decomposição, semelhantemente ao observado na curva de TG e concordando com a literatura (SCOTTER, 1995; MATOS, 2017; SILVA, 2017).

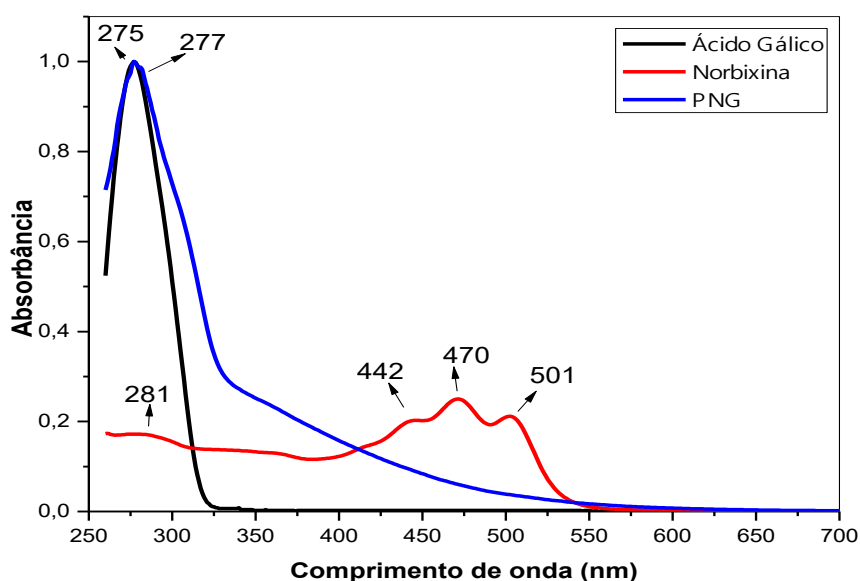
A curva para o ácido gálico apresentou dois eventos endotérmicos o primeiro devido à perda de água de cristalização em torno de 80 °C e o segundo é o ponto de fusão em torno de 262 °C, temperaturas semelhantes foram verificadas por (LONGHINI, 2006; LI, J.; et. al., 2016).

O polímero apresenta DSC com um evento endotérmico em 90 °C correspondente à desidratação do material. Os demais eventos correspondem à degradação integral do polímero, vale-se ressaltar a semelhança com a curva da norbixina e do ácido confirmando a formação do poliéster. Em 192 °C apresentou transição vítrea (T_g), sugerindo que o polímero apresente comportamento termoplástico. A transição vítrea é geralmente definida como uma transição entre o estado rígido e o estado plástico do material (REIS, 2012).

5.5. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

As propriedades espectrais da norbixina, do ácido gálico e do polímero estão refletidas nos espectros de absorção apresentados na Figura 5.9.

Figura 5.9: Espectro de absorção na região UV-VIS da norbixina, ácido gálico e polímero.



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

A norbixina apresenta quatro bandas de absorção sendo 282, 442, 470 e 501 nm, respectivamente. A absorção com intensidade baixa em 281 nm, região

ultravioleta do espectro eletromagnético, corresponde à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila da norbixina. As três bandas de absorção na região visível, 442, 470 e 501 nm, são atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, em que o estado de energia é baixo justificando a absorção nessa região, corroborando com a literatura (COSTA; CHAVES, 2005, SANTOS, 2019, SILVA, 2017).

O ácido gálico apresenta uma banda de absorção de alta intensidade em 275 nm referente às transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila do ácido. O valor de absorção máxima do ácido gálico pode variar com o estado de ionização da molécula, com a variação do pH, bem como com o solvente utilizado conforme relatado por (POLEWSKI, K.; KNIAT, S.; SLAWINSKA, D., 2019). Valor semelhante é relado por (OGAWA, 2016; ORTEGA, 2007; NGUANG, et. al., 2018).

O espectro do polímero PNG apresenta uma banda de absorção intensa em 277 nm, característica de transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ de grupos cromóforos do polímero, nesse caso, referentes às carbonilas dos grupamentos ácidos. A base larga dessa banda de absorção reafirma a formação do polímero com a estrutura sugerida, uma vez que apresenta além das transições referentes à ligação C=O dos grupos ácidos existem as transições $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C da cadeia hidrocarbônica da norbixina. Resultados semelhantes foram obtidos em pesquisas do grupo (SILVA, 2017). As absorções mostradas pelo polímero sugerem propriedades fotoluminescentes.

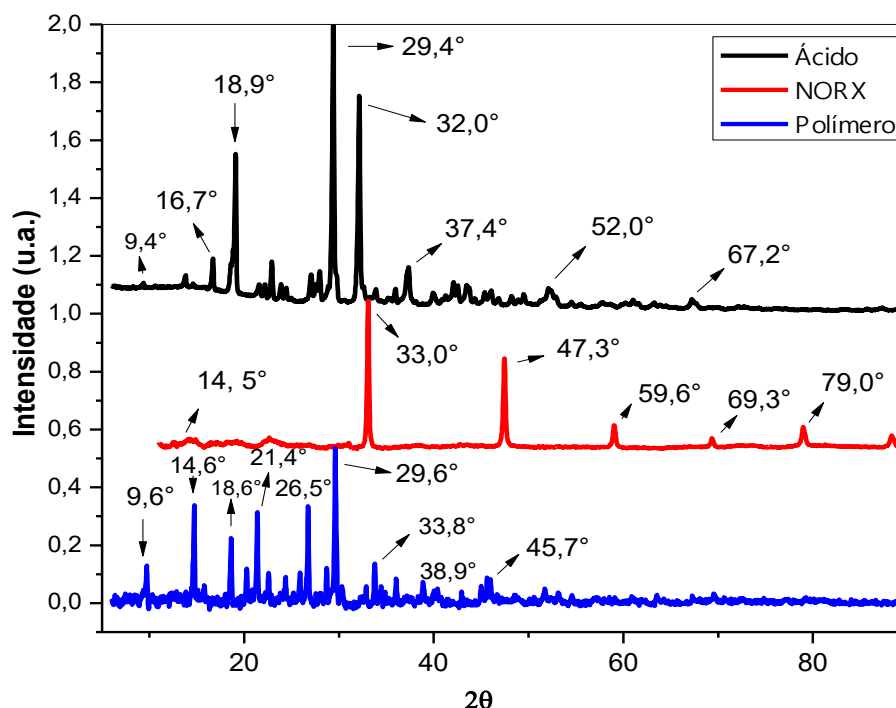
5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A análise por DRX, técnica não destrutiva, é amplamente utilizada para medir os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. Esta técnica baseia-se no efeito da difração de raios-X nos planos do retículo cristalino do sólido, segundo a Lei de Bragg (MATOS, 2017). Os difratogramas de Raios X do ácido gálico, da norbixina e do polímero estão apresentados na figura 5.10.

O ácido gálico apresenta picos de difração intensos e estreitos, nas posições 2θ 18,9°, 29,4° e 32,0° e picos de baixa intensidade entre 9,4° e 67, 2°, indicando uma significativa cristalinidade na estrutura do ácido. Resultados semelhantes são mostrados por (SINGH, D. et. al., 2011). A cristalinidade do ácido gálico pode ser atribuída à presença de grupos hidroxila (OH) presentes em sua estrutura capazes de gerar interações inter e intramoleculares, as pontes de hidrogênio, que são interações fortes e consequentemente geram um grau de organização da estrutura cristalina do

ácido.

Figura 5.10: Difratomogramas de raios X do ácido gálico, da norbixina e do polímero.



A norbixina semelhantemente ao ácido gálico apresenta picos estreitos intensos nas posições 2θ 33,0° e 47,3° e picos estritos de baixa intensidade em 47,3°, 59,6°, 69, 3° e 79,0°, além de um pico largo em 14,5°. Apesar desse pico que caracteriza materiais amorfo a norbixina apresenta significativa cristalinidade, concordando com resultados de trabalhos do grupo (BRITO, 2018; SANTOS, 2019).

O polímero sintetizado apresenta picos de alta intensidade nas posições 2θ entre 14, 6° e 29,6° e picos de menor intensidade nas posições 2θ 9,6°, 33,8°, 38, 9° e 45,7°. A partir de 45,7° apresenta uma ampla faixa amorfa, que pode ser relacionada ao tamanho e à organização das cadeias, que podem dificultar a interação molecular e o empacotamento das mesmas, como mencionado por (SILVA, 2017). Apesar da contribuição da fase amorfa o polímero apresenta um perfil majoritariamente cristalino, como os materiais de partida, e sua cristalinidade pode estar associada às pontes de hidrogênio intra e intermolecular formada.

6. CONCLUSÃO

A síntese de um poliéster a base de norbixina e ácido gálico a partir de uma reação de esterificação mostrou-se viável e eficaz, apresentando como vantagem rapidez, o processamento ocorrer em poucas etapas e baixo custo.

As caracterizações realizadas permitiram confirmar a eficiência na obtenção do poliéster. A espectroscopia FTIR mostrou bandas de absorção características de carbonila de éster, presentes no polímero, diferenciando dos picos das carbonilas de ácido carboxílico, presentes na estrutura da norbixina e no ácido gálico.

As curvas de TGA e DSC mostram uma semelhança do polímero sintetizado com a norbixina e o ácido gálico, embora menos termicamente estável que a norbixina.

Os espectros de absorção no Ultravioleta-visível mostraram a presença de grupos cromóforos característicos de carbonilas C=O e de ligações C=C concordando com a estrutura sugerida para o polímero.

Os difratogramas de raios X mostram que o polímero, bem como os materiais precursores, apresenta um perfil majoritariamente cristalino, concordando com a estrutura que lhe foi sugerida.

O poliéster sintetizado por suas características avaliadas apresenta potencial para ser usado nas indústrias náuticas, automotora, aérea, eletrodomésticos, moveleira, hospitalar entre outras.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes de condutividade elétrica e fotoluminescência para dar suporte à aplicação do material;
- Realizar ensaios mecânicos;
- Avaliar a biocompatibilidade e biodegradabilidade do polímero para verificar a possibilidade de aplicação como biomaterial, uma vez que o material é obtido a partir de um precursor com atividades biológicas reconhecidas, a norbixina.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYTAC, Z.; et. al. Encapsulation of gallic acid/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polylactic acid nanofibers: Release behavior and antioxidant activity of gallic acid. **Materials Science and Engineering C**. v. 63, p. 231-239, 2016.
- BARBOSA, V. F. **Caracterização do perfil da ação do ácido gálico e seus derivados sobre processos oxidativos in vitro e ex vivo**. Araraquara: USP, 2010.
- BARCELOS, G. R. M. **Avaliação das propriedades antigenotóxicas e antioxidantes do flavonoide quercetina e dos carotenoides bixina e norbixina contra os danos no material genético e distúrbios do estado redox causados pelo cloreto de mercúrio e metilmercúrio, in vitro e in vivo**. Ribeirão Preto: USP, 2010.
- BASTOS, V. D. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**. v.14, n.28, p. 201-234, 2007.
- BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**. v. 12, n.2, p.123-130, 1999.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 6.2, p. 127-139, 2011.
- BRITO, F. C. M. **Síntese e caracterização de polímero conjugado de norbixina com Hidroquinona Tetraformilada**. Teresina: IFPI, 2018.
- COUTINHO, B. C. et al. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **HOLOS**. v. 3, p. 76-81, 2007.
- CRUZ, D. N. **Síntese e caracterização de poliéster obtido a partir do produto natural norbixina e propileno glicol**. Teresina: IFPI, 2015.
- COSTA, C. L. S.; 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, 2005.
- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização**. São Carlos: EDITORA BOOKLINK, 2004.
- FERREIRA, E. M. **Potencial de bactérias do Rio Madeira na produção de biopolímeros**. Manaus: UEA, 2015.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**. v. 29, n.4, p. 811-816, 2006.
- 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, 2012.

JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização do poli(L-ácido láctico) para uso como biomaterial**. Porto Alegre: UFRGS, 2005.

KIM, J.Y. Antimelanogenic and Antioxidant Properties of Gallic Acid. **Biol. Pharm. Bull.** v. 30, n. 6, p. 1052-1055, 2007.

LI, J.; et. al. Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: Preparation and characterization. **LWT - Food Science and Technology**. v. 68, p. 667-673, 2016.

LIMA, C. **Manual de Polímeros e Materiais Poliméricos**, Porto: UNIVERSIDADE DO PORTO, 2015.

LIMA, K. G. **Avaliação do efeito do ácido gálico no tratamento de células de hepatocarcinoma HepG2**. 2014. Porto Alegre: PUCRS, 2014.

LIMA, R. M. F.; SOUZA, V. V. Polímeros Biodegradáveis: Aplicação na Agricultura e sua Utilização como Alternativa para a Proteção Ambiental. **Revista Agrogeoambiental**. v. 3, n. 1, p. 75-82, abr. 2011.

LONGHINI, R. **Avaliação de interações do ácido gálico frente a adjuvantes empregados em formas farmacêuticas sólidas**. Porto Alegre: UFRGS, 2006.

MARCOS, H. Poliamidas, Poliésteres e Termoplásticos Elastoméricos: uma Perspectiva Sustentável na Indústria Moderna. **Polímeros**. v. 22, n. 2, p. 107-110, 2012.

MATOS, A. Z. G. **Síntese e caracterização de poliéster obtido a partir do óleo de mamona modificado, glicerol e norbixina**. Teresina: IFPI, 2017.

NGUANG, et. al. Optimisation of Gallic Acid and Quercetin Extraction from Phyllanthus Niruri. **International Journal of Engineering & Technology**. v. 7, p. 90-94, 2018.

OGAWA, C. Y. L. **Técnicas espectroscópicas para identificação e quantificação de compostos fenólicos sólidos**. UFM: MARINGA, 2016.

PAIVA, D. L.; et. al. Introdução à espectroscopia. 4. ed. Boston: CENGAGE LEARNING, 2010.

PAUMGARTTEN, F.J.R. et al. Evaluation of the developmental toxicity of annatto in the rat. **Food and Chemical Toxicology**, v.40, n.11, p.1595-1601, 2002.

PAZ, J.; et al. Estudo hematológico em ratos sob ação de plantas medicinais. XXXVIII. Ação da bixina um corante alimentar natural extraído da Bixa orellana L. **Revista Brasileira Plantas Medicinais**. v. 8, n. 4, p. 157-161, 2006.

POLEWSKI, K.; KNIAT, S.; SLAWINSKA, D. Gallic acid, a natural antioxidant, in aqueous and micellar environment: spectroscopic studies. *Alnicolsa del Perú*.

Disponível em: <http://taninos.tripod.com/acidogalico.htm?pagewanted=all>. Acesso em: 08 de maio de 2020.

PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. São Paulo: CENTRO DE TECNOLOGIA DE PROCESSOS E PRODUTOS, 2006.

RABIEI, M., SABAHI, H. e REZAYAN, A. H. Gallic acid-loaded montmorillonite nanostructure as a new controlled release system. **Applied Clay Science**. v. 119, p. 236-242, 2016.

REIS, A. C. M. **Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural**. Porto: UNIVERSIDADE DO PORTO, 2012.

SANTOS, A. L. N. **Desenvolvimento de filmes de Quitosana/PVA/Norbixina com potencial aplicação em regeneração de tecidos**. Teresina: IFPI, 2019.

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, p. 177-185, 1995.

SCOTTER, M. J. e colab. Analysis of Annatto (*Bixa orellana*) Food Coloring Formulations . 1 . Determination of Coloring Components and Colored Thermal Degradation Products by High-Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detection. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 46, n. 97, p. 1031–1038, 1998.

SILVA, E. C. **Síntese e caracterização da resina poliéster obtido a partir do produto natural norbixina, glicerol e anidrido ftálico**. Teresina: IFPI, 2017.

SILVA, P. I. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*Bixa orellana* L.)**. Viçosa: UFV, 2007.

SINGH, D. et. al. Gallic Acid-Phospholipid Complex: Drug Incorporation and Physicochemical Characterization. **Letters in Drug Design & Discovery**. v. 8, p. 284-291, 2011.

SOUSA, R. C. et al. Síntese e Caracterização de Membranas de Norbixina, Etilenoglicol E PHB para Aplicações em Biomateriais. In: **9º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. Foz do Iguaçu, 2016.

TORRES, S. B.; BEZERRA NETO, F. Teste de envelhecimento acelerado para avaliação do potencial fisiológico de sementes de urucum. **Horticultura Brasileira**. v. 27, n. 1, p. 55-58, 2009.

WANG, W.; et. al. One-step synthesis of biocompatible gold nanoparticles using gallic acid in the presence of poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 301, n. 1-3, p. 73-79, 2007.

WOLF, V. G. **Ácido gálico e seus ésteres como agentes anti – *Helicobacter pylori* e sequestradores de oxidantes produzidos por neutrófilos**. Araraquara:

UNESP, 2017.