



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

DENNIS DO NASCIMENTO CRUZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO
PRODUTO NATURAL NORBIXINA E PROPILENO GLICOL**

TERESINA-PI

2015

DENNIS DO NASCIMENTO CRUZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO
PRODUTO NATURAL NORBIXINA E PROPILENO GLICOL**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí; Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana.

Co-orientador: Prof. Dr. Charllyton Luis Sena da Costa

TERESINA-PI

2015

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO
PRODUTO NATURAL NORBIXINA E PROPILENO GLICOL**

DENNIS DO NASCIMENTO CRUZ

Apresentada em: ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana
(Presidente)

Prof. Dr. Luiz Fernando Meneses de Carvalho
(Membro)

Profa. Dra. Deuzuita dos Santos Oliveira
(Membro)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por nos aceitar como filhos, independente de nossas falhas, derramando suas graças e sempre esperando na sua bondade que trilhemos o caminho da luz, humildade e fraternidade, ensinado de forma tão sublime por seu Filho, Jesus Cristo.

Aos meus pais, Salvador e Maria, responsáveis pela minha formação como pessoa. Neles tive a oportunidade de aprender na prática valores como honestidade, ética e respeito. São meus grandes exemplos e em épocas de uma vida sofrida, nunca recuaram diante das dificuldades, sempre aguerridos procurando dar aos filhos a melhor educação, no sentido amplo da palavra. E sobretudo, por todo amor e carinho dedicado a todos os filhos.

Aos meus queridos irmãos Vera Lúcia, Virgilene e Salvador Filho. Em especial, minha irmã Virgínia Marta por ter me ensinado a ler e escrever as primeiras palavras.

Aos meus queridíssimos sobrinhos Dominick, a pequena Laís, Vinícius Salvador, Maria Eduarda, Victória Maria e Matheus. Aos meus estimados sobrinhos e afilhados Bernardo Lucas e Maria Clara.

A minha namorada Anne Gabrielle por todo apoio e torcida na conclusão deste trabalho. Obrigado amor por estar ao meu lado!

Aos meus amigos de longas datas, épocas de ensino fundamental e médio, Artur Ernesto, Edimar, João Carlos, Antônio Gomes, Luisvan e Franklin (*in memore*). Alguns mais próximos outros mais distantes, mas sempre na certeza que existe um laço forte que nos une: a nossa verdadeira amizade.

Aos meus amigos de mestrado Alencar, Guilherme e Gleisson, juntos formamos o chamado grupo “Norbix”. Também aos meus colegas de laboratório Ivan e Marcos. Obrigado a todos pelos momentos de conversa, descontração e pelas relevantes contribuições!

Ao meu orientador Prof. Dr. Vicente Galber por acreditar neste projeto que planejamos quando ainda éramos professores do IFPI de Parnaíba. Por toda paciência e confiança na conclusão deste trabalho, sempre integrado aos seus orientandos.

Aos professores e colegas de trabalho, Ayrton Brandim, Haroldo, Reis Sobrinho, Roberto Arruda, Hudson dos Santos pelas contribuições em suas respectivas disciplinas na minha formação como mestre. Em especial ao professor Eutrópio Batista pelas valorosas contribuições na disciplina de Seminários.

À professora Renata (UFPI) por ter me aceitado como aluno especial na disciplina Ciências dos Materiais, onde tive a oportunidade de aprofundar meus estudos na área.

Aos meus professores da graduação em Química da UFPI, Graça Citó, Mariana Chaves, Alexandre Sousa, Maria Rita, Rosalina e Welter Cantanhêde pela formação que me proporcionaram, de essencial importância nos fundamentos da Química. Aos professores José Machado Moita Neto e Graziella Ciaramella Moita que sempre se disponibilizaram em me atender quando os procurava.

A todos meus professores do ensino médio do IFPI, na época ainda CEFET-PI. Em especial, os professores João Bosco e Ezequias (Matemática), Adivaldo, Itamar e Joaquim (Física), Aluísio, Gabriel e Alexandre (Química), Lídia e Lucimar (Biologia), Neyla, João Pedro, Henrique Flávio e Dinalva (Língua Portuguesa) e João Kennedy (Inglês). Esses mestres, dentre outros, tiveram inestimável contribuição na abertura de novos horizontes para seguir meus estudos rumo à graduação.

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

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Salvador e Maria das Graças, por todo amor e compreensão dedicados a mim e pela confiança que sempre depositaram no alcance das conquistas que tanto sonhamos juntos.

EPÍGRAFE

"A natureza é a arte de Deus."
Dante Alighieri

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Polímeros e polimerização	14
2.2. As reações de policondensação e poliesterificação	17
2.3. Poliésteres biodegradáveis e biocompatíveis	19
2.4. Caracterização de poliésteres biodegradáveis	22
2.4.1. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por FTIR	22
2.4.2. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por DSC	24
2.4.3. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por TGA	26
2.4.4. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por MEV	27
2.5. O produto natural norbixina: estrutura, obtenção e possíveis aplicações na síntese de materiais poliméricos	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Síntese do polinorbixinato de propileno (PNP)	33
3.2. Caracterização do polinorbixinato de propileno (PNP) e da Norbixina	36
3.2.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	36
3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	37
3.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	39
3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Síntese do polinorbixinato de propileno (PNP)	42
4.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	43
4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	52
4.5. Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
5. CONCLUSÃO	56
6. REFERÊNCIAS	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proposta de classificação em grupos para os polímeros.	14
Figura 2. Representação da estrutura macromolecular de um (a) elastômero, um (b) polímero termoplástico e (c) um polímero termorrígido.	15
Figura 3. Reação de formação de um poliéster por polimerização por condensação.	18
Figura 4. Fotografia do urucum (<i>Bixa Orellana L.</i>) e estrutura da bixina.	28
Figura 5. Esquema reacional de obtenção da Norbixina a partir da Bixina.	29
Figura 6. Principais possibilidades reacionais da norbixina na síntese de polímeros.	30
Figura 7. Fluxo das etapas experimentais realizadas na pesquisa.	33
Figura 8. Modelo esquemático do sistema montado em laboratório e procedimentos realizados para a reação de polimerização.	34
Figura 9. Esquema representativo da rota de síntese do polinorbixinato de propileno.	35
Figura 10. Prensa (a) utilizada no preparo das partilhas de KBr (b) na análise FTIR.	37
Figura 11. Aparelhagem utilizada na análise de FTIR.	37
Figura 12. Aparelhagem utilizada na análise de DSC.	39
Figura 13. Aparelhagem utilizada na análise de TGA.	40
Figura 14. Aparelhagem utilizada na análise de MEV	41
Figura 15. Fragmentos de polinorbixinato de propileno (PNP).	42
Figura 16. Espectro de absorção no infravermelho da norbixina.	43
Figura 17. Fórmula estrutural da norbixina.	44
Figura 18. Espectro de absorção no infravermelho do propilenoglicol.	45
Figura 19. Fórmula estrutural do propilenoglicol	46
Figura 20. Espectro de absorção no infravermelho do polinorbixinato de propileno (PNP).	46
Figura 21. Fórmula estrutural do polinorbixinato de propileno (PNP).	47
Figura 22. Esquema de possível reação paralela ocorrida durante o processo de polimerização com seus subprodutos.	48
Figura 23. Superposição de espectros FTIR do PNP e de seus monômeros formadores.	49
Figura 24. Curvas DSC para a norbixina e para o polímero PNP.	50
Figura 25. Curvas de TGA da norbixina e do poliéster PNP.	52
Figura 26. Micrografia eletrônica de varredura das amostras de norbixina, 2000X de aumento.	54
Figura 27. Micrografia eletrônica de varredura das amostras de PNP, 2000X de aumento.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier

IFPI – Instituto Federal do Piauí

M.M. – Massa molar

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCL – Poli(ϵ -caprolactona)

PGA – Poli(ácido glicólico)

PLLA – Poli(L-ácido láctico)

PNE – Polinorbixinato de etileno

PNP – Polinorbixinato de propileno

POLFUM – Poliéster de ácido fumárico

T.E. – Temperatura de ebulição

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

T_m – Temperatura de fusão cristalina

UFPI – Universidade Federal do Piauí

CRUZ, Dennis do Nascimento. **Síntese e caracterização de poliéster obtido a partir do produto natural norbixina e propileno glicol**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. Teresina, 2015.

RESUMO

Poliésteres pertencem a uma classe de polímeros muito empregada na fabricação de fibras e membranas, das quais podem ser confeccionados tecidos, plásticos, embalagens e em aplicações mais aprimoradas, dependendo de suas propriedades, podem ser usados como biomateriais. O trabalho dissertado tem como objetivo sintetizar e caracterizar um novo material polimérico, um poliéster obtido a partir do produto natural norbixina, substância extraída do urucum (*Bixa Orellana* L.), e do propileno glicol, poliálcool muito utilizado em sínteses orgânicas. A síntese foi realizada por meio de uma reação clássica de poliesterificação (neste caso, uma reação entre um ácido dicarboxílico com um diol), executada em sistema aberto, sob aquecimento e agitação. Depois de cerca de 50 minutos e temperatura de 130 °C, adicionou-se, como catalisador, o acetato de cobalto. Mantendo-se a temperatura constante e transcorridos cerca de mais 10 minutos, a mistura reacional começou a mudar de fase, passando a apresentar características plásticas com certo grau de viscosidade. Completada a polimerização, o material foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente, onde o mesmo tornou-se enrijecido com aspecto quebradiço. Foi executado todo preparo necessário do material polimérico para o estudo de suas propriedades estruturais, térmicas e morfológicas através das técnicas de caracterização: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises de composição estrutural de Espectroscopia FTIR apresentaram o surgimento de bandas típicas de carbonila de éster (1735 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 apresentaram valores de transições de fase apreciáveis para materiais poliméricos, especialmente os polímeros amorfos com tendências termoplásticas. A morfologia do poliéster apresentada na análise do MEV mostrou pequenos blocos de oligômeros imersos numa grande matriz polimérica lisa, relacionada à sua cadeia polimérica linear com a presença de extensa fase amorfa. 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 do polinorbixinato de propileno (PNP).

Palavras-chave: polimerização, poliéster, norbixina, propileno glicol.

CRUZ, Dennis do Nascimento. **Synthesis and characterization of polyester obtained from natural product norbixin and propylene glycol**. Master's Thesis. Graduate Program in Engineering Materials, Federal Institute of Education, Science and Technology of Piauí. Teresina, 2015.

ABSTRACT

Polyesters belong to a class of polymers often employed in the manufacture of fibers and membranes, including fabrics can be made, plastics, packaging and more enhanced applications depending on their properties, can be used as biomaterials. The work lectured aims to synthesize and characterize a new polymeric material, a polyester obtained from natural product norbixin, substance extracted from annatto (*Bixa Orellana* L.), and propylene glycol, polyol widely used in organic synthesis. The synthesis was performed through a classical polyesterification reaction (in this case, a reaction between a dicarboxylic acid with a diol), performed in an open system under heating and stirring. After 50 minutes and temperature 130 °C, is added as catalyst, the cobalt acetate. Maintaining the constant temperature and elapsed over about 10 minutes, the reaction mixture began to change phase, starting to introduce plastic characteristics with some degree of viscosity. After completion of polymerization, the material was naturally cooled to room temperature, where it has become hardened with cracked appearance. Was executed all necessary preparation of the polymeric material for the study of their structural, thermal and morphological properties through characterization techniques: Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Microscopy Scanning electron microscopy (MEV). The analyzes of the structural composition of FTIR spectroscopy showed the appearance of the typical bands of ester carbonyl (1735 cm^{-1}) and reduced absorption intensity of stretches O–H, which excels a decrease in character hydroxyl groups removed in the polycondensation reaction. The thermal characterization curves (DSC and TGA) showed that the synthesized material shows phase transitions appreciable values for polymeric materials, especially amorphous thermoplastic polymers with trends. The morphology of the polyester shown in the SEM analysis showed small oligomers blocks immersed in a large flat polymeric matrix, related to their linear polymeric chain with the presence of a large amorphous phase. The results obtained from these analyzes were satisfactory, indicating that there was formation of a new polymeric structure with well defined characteristics and distinct from forming monomers, ensuring consistency and reproducibility of propylene polinorbixinato (PNP) synthesis method.

Keywords: polymerization, polyester, norbixin, propylene glycol.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a busca por novos materiais, principalmente no tocante aos materiais poliméricos, tem despertado grande interesse tanto para a área da Engenharia de Materiais quanto para o setor industrial, em virtude das amplas possibilidades de aplicações destes materiais em novas tecnologias ou melhoramento das existentes. Usados há milênios pela Humanidade, os polímeros representam uma classe de materiais com vasta aplicação: desde as macromoléculas naturais como o algodão, seda, lã, etc. até materiais de performance mais aprimorada como as membranas biodegradáveis e biocompatíveis.

Quimicamente, polímeros são compostos de origem natural ou sintética com elevada massa molar, formados pela repetição de uma grande quantidade de unidades químicas, denominadas meros. Ressalta-se no universo dos materiais poliméricos, os poliésteres, uma classe muito importante para vida do homem atual. Dentre os quais, em termos de quantidade produzida mundialmente e importância econômica, os poliésteres termoplásticos têm relevante destaque, por apresentarem alta resistência térmica, resistência mecânica, rápido processamento e excelente moldabilidade, característica fundamental para diversos processos de modelagem.

Estas propriedades, conferem também aos poliésteres termoplásticos aplicações na produção de fibras e membranas. Nesta pesquisa, como trata-se de uma síntese realizada a partir de um produto natural, existem grandes possibilidades destas membranas poliméricas, produzidas a partir do poliéster em estudo, apresentarem biodegradabilidade e biocompatibilidade com tecido vivos, especialmente tecido humano, o que vislumbra seu emprego, por exemplo, em suturas médicas.

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.

Nessa perspectiva, esta pesquisa objetiva sintetizar e caracterizar utilizando técnicas adequadas um novo material polimérico, um poliéster formado a partir do produto natural norbixina e propileno glicol.

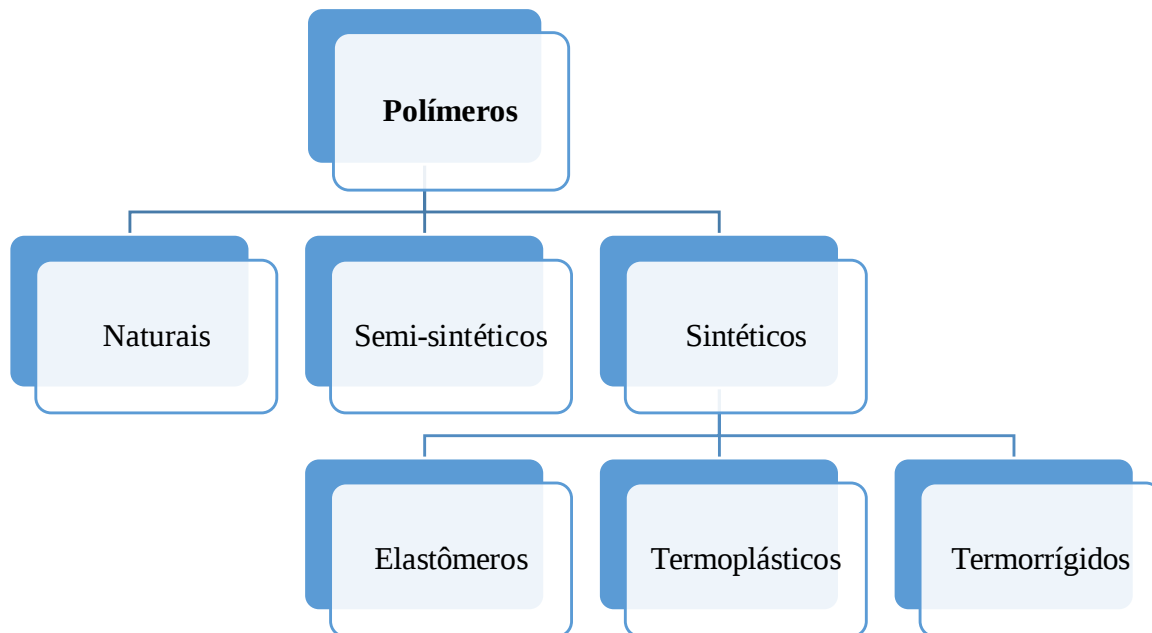
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros e polimerização

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitas) e *mero* (partes). Assim, sua estrutura consiste numa repetição de muitas unidades (*poli*) de um tipo de estrutura química (*mero*). Nesse contexto, a polimerização é o nome dado a um caso particular de 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 materiais poliméricos, sejam eles naturais ou sintéticos (FERNANDES et al., 2004).

Dada a diversidade estrutural que as macromoléculas oriundas dos processos de polimerização podem apresentar, a divisão dos polímeros em grupos não é fácil, no entanto, uma classificação em grupos muito usual para os polímeros é a apresentada na Figura 1.

Figura 1. Proposta de classificação em grupos para os polímeros.



Fonte: Lima (2015)

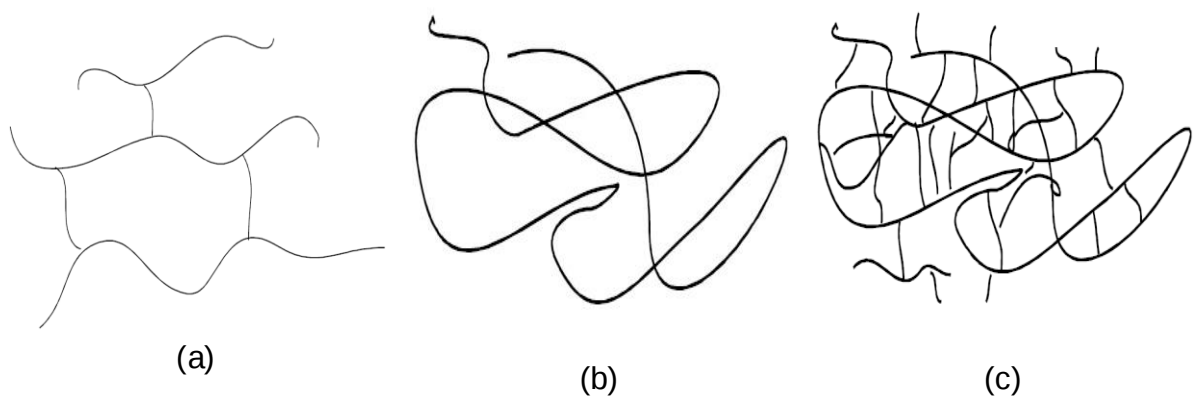
Os polímeros sintéticos que são produzidos por ação do homem através de processos de transformação, como as reações químicas de polimerização, estes podem ser desmembrados, como mostra Figura 1, em três grandes grupos: elastômeros, termoplásticos e termorrígidos. Os elastômeros (que, neste caso, podem

ter também origem natural), possuem um elevado grau de elasticidade, isto é, quando submetidos a uma tensão, mesmo que pequena, deformam-se significativamente. Essa deformação é reversível, voltando o material às suas dimensões originais quando removida a tensão. Os elastômeros possuem uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas e torcidas entre si, o que lhes confere uma grande flexibilidade. A coesão molecular é garantida por reticulações, cujo número condiciona a rigidez do material.

Já os demais polímeros sintéticos podem classificar-se em termoplásticos ou termorrígidos, consoante a sua capacidade de serem fundidos e solidificados repetidamente com ou sem perda significativa das suas propriedades fundamentais. Os termoplásticos suportam vários ciclos térmicos (fusão e subsequente solidificação) sem perda significativa das suas propriedades. São constituídos por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fracas. Os termorrígidos assumem a sua forma definitiva quando processados, ou seja, quando sujeitos a um único ciclo térmico, não podendo voltar a ser submetidos a um aquecimento sem deterioração das suas propriedades. São formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes, denominadas reticulações (LIMA, 2015).

A Figura 2 representa a estrutura macromolecular dos elastômeros, polímeros termoplásticos e termorrígidos.

Figura 2. Representação da estrutura macromolecular de um (a) elastômero, um (b) polímero termoplástico e (c) um polímero termorrígido.



Fonte: Lima (2015)

De acordo com o encadeamento da cadeia polimérica, o polímero pode ser do tipo cabeça-cauda, quando os meros são incorporados na cadeia de maneira regular, ou do tipo cabeça-cabeça ou cauda-cauda. Quando o polímero é um dieno, existe a classificação que leva em conta a conformação dos átomos na cadeia polimérica, podendo os polímeros ser divididos em *cis* ou *trans* (CANEVAROLO Jr., 2006).

Do ponto de vista tecnológico, segundo Canevarolo JR. (2006), a classificação baseada no comportamento mecânico do polímero é muito importante, uma vez que determina a utilidade do material. Nesse contexto, os polímeros podem ser divididos em três grupos: borrachas, plásticos e fibras. Assim, o pneu, a garrafa descartável de e os tecidos sintéticos, estão classificados, respectivamente, de acordo com estes grupos. O Quadro 1 resume as principais classificações dos polímeros.

Quadro 1. Classificação dos polímeros (MANO, 1999).

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

2.2. As reações de policondensação e poliesterificação

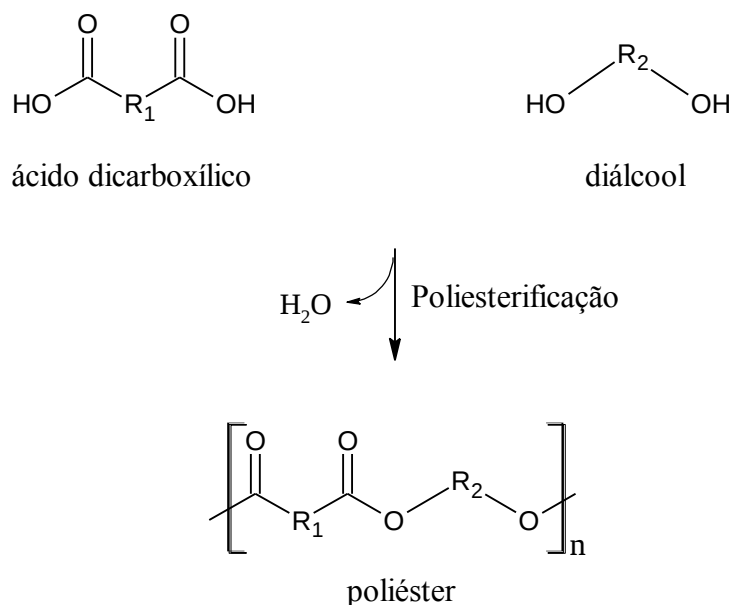
O processo de polimerização consiste na repetição de várias unidades (os meros) por se combinam quimicamente para formar cadeias poliméricas e segundo Canevarolo JR. (2007) existem dois tipos: a polimerização por adição ou por policondensação.

Na polimerização por adição, as espécies responsáveis pelo crescimento das cadeias moleculares são radicais, isto é, espécies moleculares com um elétron desemparelhado. A esta espécie, responsável pela iniciação da polimerização, atribui-se a designação de centro ativo e a ela se adicionam, sucessivamente, novas moléculas de monômero para se formar o polímero. Daí as designações “polimerização por adição”, “polimerização radicalar” ou “polimerização com crescimento em cadeia” (LIMA, 2015). Em reações de polimerização por condensação, há uma necessidade que o número de grupos funcionais em cada monômero seja superior a um para permitir a formação de cadeias, ao invés de moléculas de pequena massa molar. Assim, monômeros como dois grupos funcionais, como, por exemplo, ácidos dicarboxílicos, diálcoois ou diaminas, podem se ligar a dois distintos monômeros que por sua vez poderá se ligar a outros, dando origem, dessa forma, a macromoléculas (CANEVAROLO JR, 2007)..

É habitual se usar o termo “funcionalidade” para definir o número possível de ligações químicas que um monômero pode fazer com outros. Em reações de polimerização por condensação, incluindo um caso especial que é a poliesterificação, a funcionalidade de um determinado monômero é igual ao número de grupos funcionais que este monômero apresenta. Para reagentes monofuncionais, o produto de reação por condensação é uma molécula pequena. Já para reagentes bi ou polifuncionais, a ligação entre dois monômeros gera moléculas (meros) que ainda apresentam grupos funcionais não reagidos que podem ser usados na conexão com outros meros. Um exemplo típico de preparação de polímeros via condensação ocorre quando álcoois bifuncionais (diálcoois) reagem com ácidos bifuncionais (ácidos dicarboxílicos) dando origem a ligações do tipo éster, característica dos polímeros poliesterificados (UFMG, 2005; CANEVAROLO JR, 2007).

A Figura 3 mostra um esquema geral de uma reação de poliesterificação entre um diácido e um diálcool.

Figura 3. Reação de formação de um poliéster por polimerização por condensação.



Notadamente, considerando o vasto universo 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. Em termos de estrutura, esses polímeros apresentem grupamento éster ao longo de sua cadeia, oriundos da reação de policondensação, especificamente a poliesterificação, como descrita anteriormente, que ocorre entre moléculas de diácidos carboxílicos e diálcoois com a eliminação de moléculas de baixa massa molecular como, por exemplo, água, metanol ou ácido clorídrico.

Segundo Fradet e Tessier (2003), a velocidade da reação de uma reação de poliesterificação depende, dentre outros fatores, dos grupos funcionais dos álcoois envolvidos no processo (primários, secundários ou terciários), suas concentrações e proporcionalidade de reagentes, solubilidade, pressão e 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 (MANO, 1985; MARK et al., 1985; SKEIST, 1990).

As tendências reacionais entre ácidos dicarboxílicos e diálcoois evidenciam uma predisposição para a formação de poliésteres termoplásticos, considerados a categoria mais importante dentre os poliésteres. Esses polímeros, de características termoplásticas, são obtidos, para efeitos de ilustração, pela policondensação de diácidos saturados como, ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido ftálico e outros, com diálcoois também saturados, no caso, glicóis, etilenoglicol, propileno glicol, butanodiol, hexanodiol, entre outros. Tais polímeros apresentam cadeias lineares e podem apresentar-se no estado líquido ou sólido, dependendo da magnitude da massa molar e do ponto de fusão alcançado (PETRIE, 2007).

2.3. Poliésteres biodegradáveis e biocompatíveis

Segundo Amass (1998) a biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados. No tocante aos materiais poliméricos, Flemming (1998) descreve que a biodeterioração, termo utilizado no lugar de biodegradação, é causada por microrganismos que colonizam a superfície desses materiais, formando biofilmes que se constituem dos próprios microrganismos embebidos em uma matriz de biopolímeros. Essa matriz biopolimérica, oriunda do processo de excreção microrgânica, quando em contato com o material polimérico, causa mudanças significativas em sua estrutura e/ou morfologia.

Nesse sentido, nota-se que para que um polímero seja biodegradável, é essencial que apresente propriedades estruturais vulneráveis a ação de microrganismos, principalmente relacionado ao grau de cristalinidade, uma vez que estruturas amorfas são mais susceptíveis aos processos de biodegradação (ou biodeterioração). Além do caráter amorfo, outros fatores como a presença de uma estereoconfiguração favorável e uma certa flexibilidade conformacional também contribuem para a biodegradação do polímero (HUANG et al., 1995).

Na natureza, os polímeros são degradados preferencialmente por reações hidrolíticas. A presença de grupos éster, éter ou amida facilitam a degradação biológica. A degradação é influenciada por diferentes parâmetros ambientais, físico-

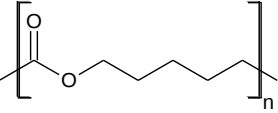
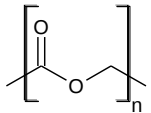
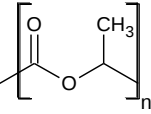
químicos e microbiológicos, conforme listados no Quadro 2. As propriedades primárias dos materiais e seu processamento, também exercem efeito sobre o grau de biodegradação (SPIDER, 2005).

Quadro 2. Fatores que influenciam a biodegradabilidade dos materiais poliméricos. (SPIDER, 2005).

Parâmetros	Fatores
Físico-químicos do ambiente	Temperatura Potencial hidrogeniônico Quantidade de água Quantidade de oxigênio Potencial redox Suplemento nutriente Presença de inibidores
Microbiológicos do ambiente	Densidade da população Diversidade microbiológica Atividade microbiológica Distribuição de microrganismos Habilidade para adaptação
Propriedades dos materiais	Composição do polímero Massa molar Distribuição da massa molar Cristalinidade Temperatura de transição vítrea Porosidade Hidrofobicidade Tipo de ligações entre os monômeros
Processamento do material	Tipo de processamento Características da superfície Aditivos Espessura do material Revestimentos

Grande parte dos poliésteres alifáticos é biodegradável, onde são destacados nesse grupo e ilustrados como exemplos, por conta do seu uso na área biomédica, o poli(ϵ -caprolactona), o poli(ácido glicólico) e o poli(L-ácido láctico), cujas as estruturas e algumas propriedades são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de poliésteres biodegradáveis usados na biomedicina (ABUKAWA et al., 2004; LILI, 2007).

Nome do Polímero	Sigla	Fórmula Estrutural	Tg (°C)	Tm (°C)	Tempo de degradação (meses)
Poli (ϵ -caprolactona)	PCL		(-65)-(-60)	58-63	24-36
Poli (ácido glicólico)	PGA		35-40	225-230	6-12
Poli (L-ácido láctico)	PLLA		60-65	173-178	>24

Estes polímeros são ésteres alifáticos biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Se a biodegradação for por meio da ação de enzimas, a cadeia polimérica deve se ajustar aos sítios ativos das enzimas e isto é favorecido pela flexibilidade das cadeias poliméricas alifáticas, o que não ocorre com os poliésteres aromáticos. Esta classe de polímeros tem sido muito empregada em usos biomédicos, tais como cápsulas de liberação controlada de droga em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos para ossos) e para embalagens especiais (FRANCHETTI, 2006).

Para aplicações biomédicas de materiais poliméricos, uma outra exigência fundamental está relacionada com a presença de propriedades de biocompatibilidade que, em termos gerais, significa a ausência de toxicidade. Assim, as características de biodegradação correspondem a uma vantagem adicional quando esses polímeros são utilizados com o intuito de serem removidos depois de um período apropriado de implantação em um organismo vivo. Os poliésteres supracitados são de grande interesse pois são hidroliticamente instáveis e degradam tanto *em vitro*, como também

em 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. Devido a essas características, polímeros e copolímeros de poli (ϵ -caprolactona), poli (ácido glicólico) e o poli (L-ácido láctico) são comumente usadas na medicina em suturas biodegradáveis, órgãos artificiais e próteses reabsorvíveis (JAHNO, 2005).

No tocante ao uso em suturas cirúrgicas, Edwab (1995) descreve que esse processo é uma etapa importante do ato cirúrgico, uma vez que favorece e agiliza a recuperação dos tecidos incisados. A escolha do material para estabelecer uma boa interação com tecidos vivos é extremamente importante para o sucesso pós-operatório. O uso de materiais biocompatíveis tem por objetivo manter os tecidos bem coaptados. Isto acelera o processo normal de cicatrização, previne hemorragias pós-operatórias, contribui para a formação e manutenção do coágulo sanguíneo, evitando infecções, diminuindo a dor pós-operatória e a penetração de corpos estranhos na ferida, que podem infectar ou lesar o tecido.

2.4. Caracterização de poliésteres biodegradáveis

Pezzin et al. (2001) afirmam que a biodegradabilidade de materiais poliméricos, dentre outros fatores, é fortemente afetada pela composição, distribuição das sequências, grau de cristalinidade, temperatura de fusão, comprimento de cadeia dos constituintes alifáticos, massa molar. Nesse sentido, é interessante o conhecimento de parâmetros obtidos através de técnicas adequadas de caracterização tais como as análises de composição estrutural (FTIR), comportamento térmico (DSC e TGA) e caráter morfológico (MEV).

2.4.1. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por FTIR

A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de valiosa importância na análise de moléculas orgânicas, sendo largamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, transformações e síntese orgânicas, como é o caso desta pesquisa. O método se

aplica tanto à análise qualitativa quanto à quantitativa, de sólidos, líquidos ou gases. As quantidades de analito usadas são muito pequenas (da ordem de miligramas ou fração), a amostra não é destruída no ensaio e pode, portanto, ser recuperada após a medida do espectro (COSTA NETO, 2004).

Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exames do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis, e é com base neste fato que é realizada a identificação de estruturas (SILVERSTEIN, 2006).

Bin Wu & Lenz (1998) copolimerizaram o poli(2-metileno-1,3-dioxepano) (MDP) com etileno (E) e MDP com estireno (S), ambos os copolímeros foram sintetizados para produção de copolímeros de cadeia com unidade ésteres. Após reação de copolimerização, as amostras foram submetidas à análise de FTIR. O copolímero MDP-co-E apresentou um duplete em 2850 e 2950 cm^{-1} , característico do estiramento da ligação do $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{O}-$ e um pico em 1738 cm^{-1} característico da vibração da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de grupo éster. Um pico de pouca intensidade em 1480 cm^{-1} é atribuído à deformação angular no plano do metileno. O estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de grupo éster aparece em torno de 1200 cm^{-1} , e uma deformação planar da $\text{C}=\text{O}$ em 700 cm^{-1} . Para o copolímero MDP-co-S o pico em 1732,5 cm^{-1} confirma a presença de grupos ésteres.

Popescu et al. (2004) empregaram a técnica de FTIR para estudo da compatibilidade, fusão e cristalização da blenda polimérica de PEA/palmitato de colesteril (CP). Alterações na blenda durante o aquecimento e resfriamento foram controladas por mudanças no espectro de FTIR. O espectro obtido da blenda à temperatura ambiente contém todas as bandas correspondentes aos dois componentes, como esperado. Quando aquecida, observou-se evidentes alterações na região de 2750-3000, 1300-1600 e 1000-1300 cm^{-1} . As blendas com maior teor de CP apresentaram um aumento na intensidade de absorção das bandas em 2915 e 2850 cm^{-1} correspondentes ao estiramento de grupos alifáticos e também uma sobreposição nas bandas de 1459 e 1464 cm^{-1} correspondentes a deformação de grupos alifáticos formando um simplete em 1464 cm^{-1} . Além de observar um aumento na intensidade de absorção das bandas de 1221 e 1196 cm^{-1} característico da vibração do grupo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e deformação $\text{O}-\text{H}$. Não foram observadas alterações na

região de 1600 a 1850 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura foram observadas alterações em todos os componentes da blenda nas regiões de 2700-3100, 1300-1500 e 1000-1300 cm^{-1} e alterações nas bandas características de estiramento e deformações vibracionais dos grupos alifáticos: uma sobreposição de duas bandas com picos em 2959 e 2949 cm^{-1} com formação de uma única banda em 2954 cm^{-1} , diminuindo a intensidade da banda em 2915 cm^{-1} com formação de um ombro em 2933 cm^{-1} e uma diminuição na intensidade da banda de 2850 cm^{-1} . Estas alterações podem ser observadas nos espectros das blendas e no espectro do CP. As bandas mais sensíveis a variações de temperatura para o PEA correspondem a picos em 1257 e 1275 cm^{-1} e 1267, 1242, 1221 e 1192 cm^{-1} para o CP, os quais também são observadas na blenda. Estas bandas desaparecem durante o aquecimento e reaparecem no resfriamento, aproximadamente na mesma temperatura, sendo assim um fenômeno reversível e são atribuídas a estrutura cristalina do PEA e CP, devido a formação de pontes de hidrogênio.

2.4.2. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por DSC

Segundo Bernal et al. (2002), em um experimento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento. A caracterização das propriedades térmicas, como grau de cristalinidade obtido através da entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros, são propriedades obtidas por DSC. (SPIDER, 2005).

Soares (2001) afirma que, em amostras de poliméricas, a técnica DSC pode ser empregada na medição de temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização. Também pode ser utilizada na determinação do grau de cristalinidade, na detecção da presença de moléculas de água intrínsecas no material, na influência de aditivos sobre as propriedades dos materiais resultantes, na medição de calor específico, no estudo de reações de polimerização e de cura e, ainda, na avaliação da degradação térmica e oxidativa.

Em uma curva de DSC a orientação dos picos depende da convenção empregada. Normalmente, o DSC de compensação de potência aplica a convenção termodinâmica, segundo a qual os eventos endotérmicos apresentam ΔH positivo, e os exotérmicos, ΔH negativo. Já a maioria dos equipamentos de DSC de fluxo de calor

são programados para representar picos endotérmicos no sentido negativo do fluxo de calor (para baixo), e picos exotérmicos no sentido positivo do fluxo de calor (para cima). Assim, para se evitar confusões de interpretação, aconselha-se representar sempre nas curvas o sentido considerado, por meio de uma seta acompanhada dos termos exo ou endo (SPIDER, 2005).

Uma característica de materiais poliméricos que modifica a curva de DSC está relacionada a sua fusão. A fusão é uma propriedade dos polímeros semicristalinos. Polímeros amorfos não apresentam pico de fusão quando submetidos ao aquecimento em análises DSC, apresentam temperatura de transição vítrea (T_g), na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica, o que não corresponde a uma transição termodinâmica de fase, mas sim uma transição do tipo relaxação. A propriedade térmica básica na determinação da T_g é a capacidade calorífica do polímero. É uma transição de segunda ordem, ou seja, não envolve variação de entalpia. Essa transição térmica é acompanhada de variação da capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas, mas não apresentam variações de entalpia. Assim sendo, não gera picos nas curvas de DSC, manifestando-se na forma de uma alteração na linha de base (SOARES, 2001).

Tsuji & Suzuyohi (2002) prepararam por evaporação de solvente, filmes de poliésteres alifáticos biodegradáveis, poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli(L-ácido láctico) (PLLA), os quais foram analisados por DSC antes e depois da biodegradação de 10 semanas na água do mar. Foi observado um pequeno deslocamento das temperaturas de fusão do PHB para temperaturas maiores após a degradação, considerando o pico de cristalização do PLLA. Após biodegradação, houve um aumento da cristalinidade do PCL, PHB e PLLA nos filmes, como sugere os resultados de microscopia polarizada, mas os resíduos cristalinos não são acumulados na superfície dos filmes, assim como não houve uma significativa alteração das curvas de distribuição de massa molar nos filmes após a biodegradação. Os valores de T_g e T_m para os filmes PCL e PHB tiveram uma alteração muito pequena. Através de medidas de DSC não foi possível observar traços de biodegradação desses polímeros alifáticos, onde o processo de degradação ocorre via mecanismos de erosão superficial (lixiviação). A temperatura de cristalização dos filmes de PLLA diminuiu durante a biodegradação, refletindo a nucleação dos cristais de PLLA durante a imersão em água do mar.

2.4.3. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por TGA

Segundo Parizze (2005), a Análise Termogravimétrica (TGA) consiste numa técnica baseada na medida da perda de massa (degradação) de uma determinada amostra em função da temperatura ou do tempo. Os gráficos, também denominados de termogramas como no DSC, bem como as curvas originadas pela primeira derivada (DTG), fornecem informações importantes sobre a estabilidade térmica do material analisado. A estabilidade térmica é definida por Spider (2005) como a capacidade da substância ou do material em manter suas propriedades o mais próximo possível de suas características iniciais, necessitando ser considerada em termos de ambiente imposto ao material e as funções que este deve executar.

Uma análise TGA fornece temperatura de início de degradação (T_{onset}) e temperatura máxima de degradação (T_{peak}), onde é possível avaliar a degradação térmica e a perda de massa em materiais como, por exemplo, polímeros, copolímeros e blendas poliméricas. Esse processo de variação contínua de massa da amostra está relacionado com as transformações físicas ocorridas, tais como sublimação, evaporação, condensação, ou transformações químicas, como degradação, decomposição, oxidação, com todos esses fenômenos ocorrendo em função da temperatura (MOTHÉ, 2002; SPIDER, 2005).

Segundo Soares (2001), os polímeros quando submetidos a um tratamento térmico podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias principal e lateral. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molar com evolução de produtos voláteis.

Vogelsanger JR et al. (2004) analisaram por Termogravimetria, blendas de poli(3-hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona) (P3HB/PCL), cuja as análises evidenciaram uma diminuição da estabilidade térmica tanto para o P3HB quanto para as blendas, independente da composição destas blendas, ao longo do tempo de biodegradação. A blenda P3HB/PCL na composição 20/80 mostrou que após 14 e 21 dias, a porcentagem de P3HB cai cerca de metade dos 20% contidos na blenda. Após 62 dias não se observa mais o estágio de degradação do P3HB, indicando a completa degradação deste polímero na blenda. Como a degradação inicialmente ocorre pela parte superficial do filme e é predominantemente facilitada pela região amorfa, a imiscibilidade desta blenda binária favorece a cinética de biodegradação. Isto pode ser explicado através da blenda P3HB/PCL 80/20, que apresentou taxa de

degradação mais rápida. Neste sistema, a degradação da blenda inicia-se pela matriz, constituída de P3HB e após algum tempo de degradação em solo, ocorre o aparecimento de trincas e rachaduras, facilitando a entrada de microrganismos.

2.4.4. Caracterização de poliésteres biodegradáveis por MEV

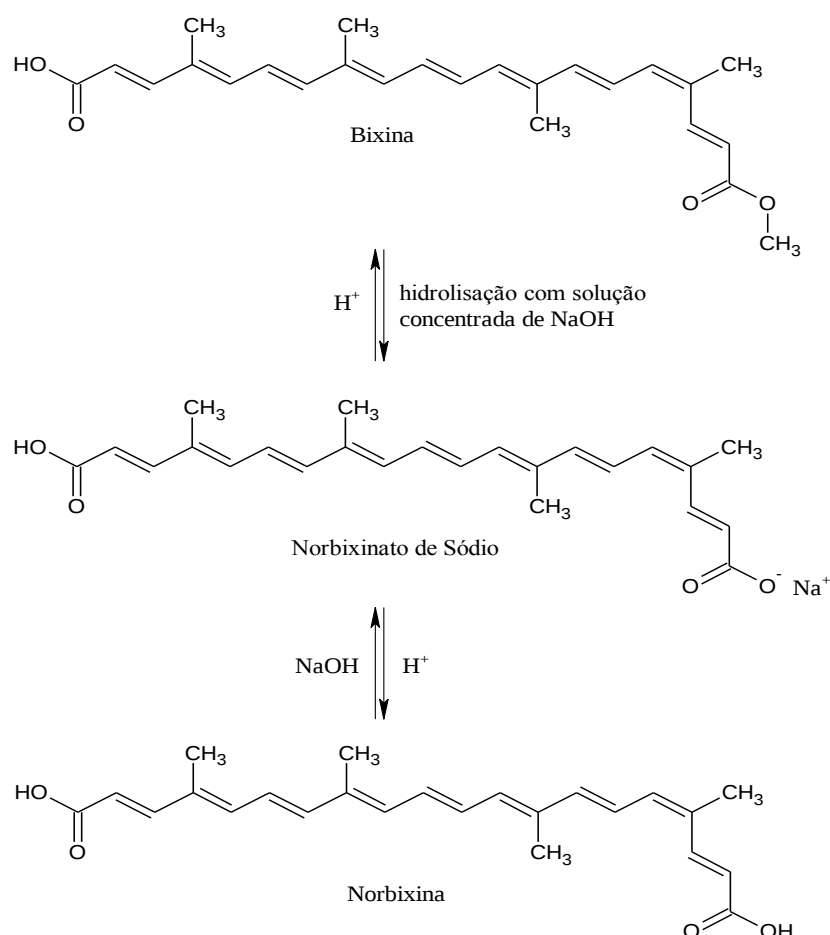
A técnica MEV é realizada por meio de um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, sendo um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de materiais sólidos. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da sua grande profundidade de campo (DEDAVID et al., 2007).

Segundo Kaczmarek (1996) as técnicas de microscopia como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), têm sido utilizadas na investigação da morfologia dos polímeros, auxiliando na compreensão das propriedades e do comportamento dos materiais poliméricos. Quando aplicadas a polímeros, mudanças superficiais tais como, furos, rachaduras, rugosidade são sinais significativos para elucidar os processos de biodegradação da superfície polimérica (SHAH et al., 2008).

Gonçalves et al. (2011) investigaram a biodegradação de filmes do poliéster PCL através de morfologias obtidas por MEV. Nesse estudo, observaram que ocorreram mudanças na superfície dos filmes de PCL ocasionadas pela ação de microrganismos. Segundo os autores, inicialmente a superfície dos filmes poliméricos era lisa e uniforme e com o tempo de tratamento microbiológico, as mudanças morfológicas ficaram mais evidentes. Após a exposição dos filmes por diferentes períodos de tempo ao biotratamento, as superfícies dos filmes, apresentaram crateras, fissuras e erosão atribuídas à ação dos microrganismos. Nesta mesma pesquisa, os filmes de PCL que foram tratados em solução tampão não apresentaram mudanças morfológicas em relação ao tempo de experimento. Como consequência da ação microbiológica surgem mudanças nas propriedades da superfície do poliéster, ocorrendo a biodegradação nas regiões amorfas assim como finais de cadeia da fase cristalina, tornando os filmes mais quebradiços e frágeis. Os autores deste estudo concluíram que a biodegradação dos filmes de PCL ocorreu, principalmente na fase amorfa, através de quebras das ligações ésteres da cadeia macromolecular.

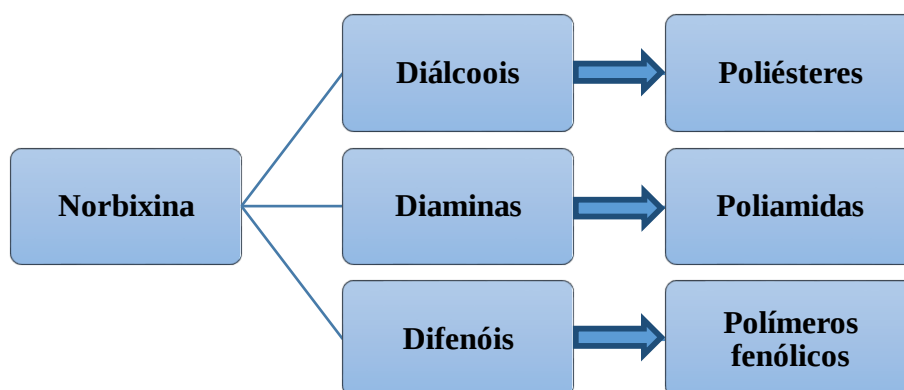
Segundo Silva et al. (2009) a norbixina, cuja estrutura está presente na Figura 5, é um carotenoide obtido a partir do processo de saponificação da bixina. A obtenção é realizada por meio de hidrolisação com soluções concentradas de bases fortes, geralmente o hidróxido de sódio, e posterior adição de um ácido também forte, onde comumente utiliza-se o ácido clorídrico. Detalhadamente, o grupo metil terminal da bixina, que está ligado ao grupamento éster, é retirado devido ao processo de hidrolisação com hidróxido de sódio, formando o intermediário norbixinato de sódio (etapa conhecida como saponificação). Posteriormente, realiza-se a etapa de protonação pela adição de excesso de ácido, convertendo o norbixinato de sódio em norbixina. Esse processo, ao final, garante a obtenção da norbixina que apresenta propriedades hidrossolúveis, pois possui em sua estrutura grupos carboxila nas extremidades que interagem facilmente com moléculas de água. A Figura 5 representa o processo simplificado de obtenção da norbixina a partir da bixina, bem como as estruturas das substâncias e as etapas envolvidas.

Figura 5. Esquema reacional de obtenção da Norbixina a partir da Bixina.



Estruturalmente, a norbixina apresenta instaurações ao longo de sua cadeia principal, com alternâncias entre ligações simples e duplas (sistema conjugado) e em suas extremidades estão presentes grupos carboxila ($-\text{COOH}$). Essa característica de apresentar grupos carboxila em suas extremidades, confere a norbixina um grande potencial reacional com outros compostos, tais como diálcoois, diaminas ou difenóis, empregados em diversos processos de síntese orgânica. Assim, possibilita-se a obtenção de diferentes classes poliméricas, como poliésteres, poliamidas ou polímeros fenólicos, que são produzidos, indiscutivelmente, com estudos mais específicos e metodologias adequadas para cada síntese. Observa-se, nesse contexto, que o caráter fundamental é a presença da bifuncionalidade entre os compostos utilizados na síntese, ou seja, o encadeamento polimérico ocorre nas regiões onde se encontra os grupos funcionais reativos. Baseado nessas tendências, a síntese de poliésteres torna-se mais apreciável por apresentar condições reacionais relativamente mais simples e aplicações mais variadas do material polimérico produzido. A Figura 6 resume algumas possibilidades reacionais da norbixina com outros compostos orgânicos, resultando em classes diferentes de polímeros.

Figura 6. Principais possibilidades reacionais da norbixina na síntese de polímeros.



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

Estudos que avaliaram a toxicidade do urucum em animais indicam não haver efeitos genotóxicos, teratogênicos, mutagênicos ou clastogênicos. Outros estudos *in vitro* atribuíram à norbixina propriedades antioxidantes por diminuir o efeito mutagênico do peróxido de hidrogênio na molécula de DNA, além de possuir ação antimicrobiana frente à bactéria *Staphylococcus aureus* (GALINDO-CUSPINEIRA & RANKIN, 2005; LIMA et al., 2003; SILVA JUNIOR et al., 2005).

Fernandes et al. (2002) investigaram a toxicidade da norbixina pura e do extrato de urucum contendo 50% de norbixina, administrando em ratos e camundongos diferentes doses destes substratos. Após 21 dias de ingestão, o resultado da bioquímica do plasma desses animais não apresentou nenhum sinal de toxicidade, não foram detectados sinais toxicológicos na análise histopatológica do fígado e de danos ao DNA no fígado ou nos rins dos ratos. Nessa investigação também foi notada uma indução da atividade da alanina-aminotransferase e foi verificado que tanto a norbixina pura como o extrato do urucum induziram uma diminuição dos níveis séricos de proteínas totais e globulinas. A norbixina alterou a glicemia de ambas as espécies. Nos ratos houve indução de hiperglicemia, enquanto nos camundongos houve uma indução de hipoglicemia em relação ao grupo controle, porém os níveis de insulina nestes animais indicaram que as células betas do pâncreas eram funcionais.

Estudos de carcinogênese e anticarcinogênese realizados em fígado de ratos Wistar, nos quais foram introduzidos urucum em sua dieta, mostraram que o urucum não apresentou nem caráter genotóxico, nem carcinogênico na concentração mais elevada testada de 1000 ppm de bixina a 5%. Não foram observados também os efeitos protetores de lesão ao DNA, o que leva a concluir que nessas circunstâncias experimentais, o urucum não mostrou efeito hepatocarcinogênico ou potencial de modificar os danos induzidos por dietilnitrosamina (DEN) ao DNA e pré-neoplásicos no fígado de rato (AGNER et al., 2004).

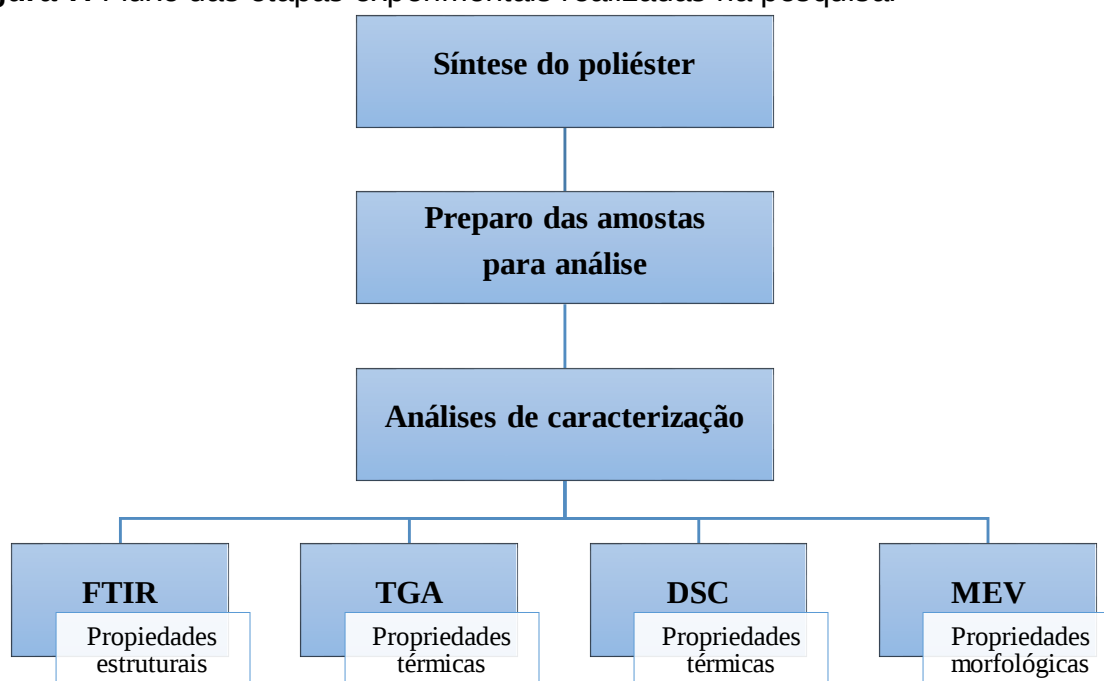
Lima et al. (2003) fizeram a administração oral de urucum em pó, contendo 30% de bixina em ratos Swiss machos, a qual não foi capaz de induzir mutagenicidade e antimutagenicidade nas células da medula óssea desses animais. Na maior dose testada (0,46 g de bixina/kg do animal) houve maior frequência de reticulócitos na medula óssea dos ratos, em relação as menores doses testadas de urucum com o indutor de ciclofosfamida.

Nesse contexto, 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. Incorporando-se o caráter de estrutura amorfa desses poliésteres, além da biocompatibilidade, espera-se que as suturas feitas desses polímeros apresentem características de biodegradabilidade, com grande potencial de serem absorvidas pelo organismo, sem precisar, necessariamente, serem retiradas, o que minimizaria a possibilidade de ocasionar mais traumas aos tecidos. Assim, a busca de materiais biocompatíveis tem despertando 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.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais de síntese do poliéster foram realizados nos laboratórios de Físico-Química e Produtos Naturais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. As análises de caracterização foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais desta mesma instituição de ensino. Na Figura 7, encontra-se o esquema geral das atividades experimentais realizados neste trabalho.

Figura 7. Fluxo das etapas experimentais realizadas na pesquisa.



3.1. Síntese do polinorbixinato de propileno (PNP)

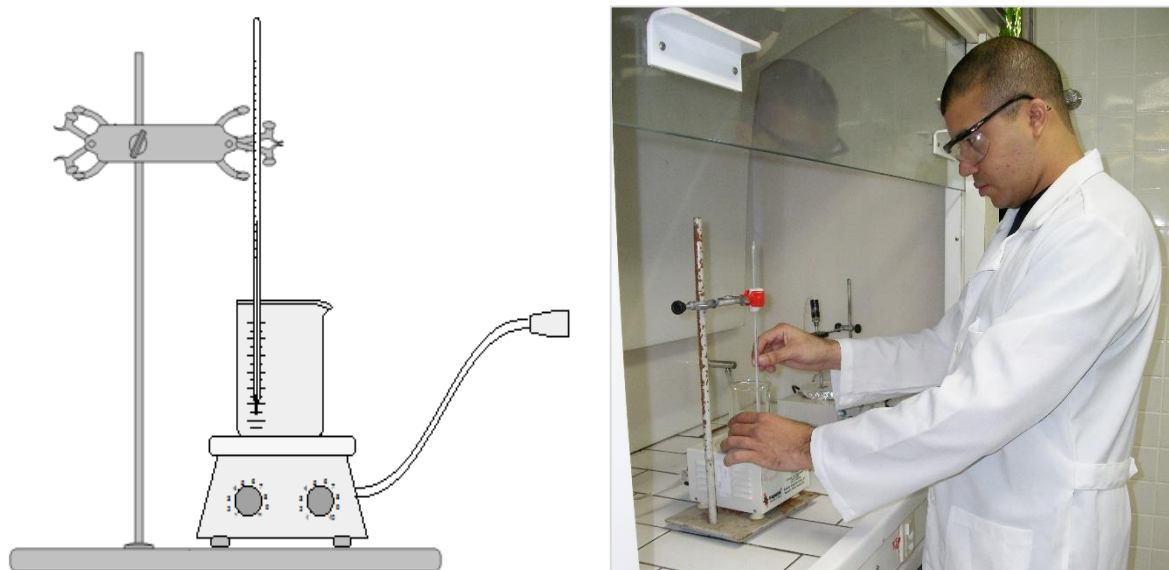
A Tabela 2 apresenta a relação de reagentes utilizados na síntese do PNP e algumas propriedades físicas.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese do PNP.

Reagente	Origem/Marca	M.M. (g mol ⁻¹)	Grau de Pureza
Norbixina	Extração realizada no laboratório do IFPI	380,48	Não determinado
Propileno glicol	Dinâmica	76,10	99,5%
Acetato de cobalto	Synth	249,08	99,5%

Na reação de síntese do poliéster realizada a partir do produto natural norbixina com propileno glicol, utilizou-se um béquer de 250 mL e um aquecedor/agitador magnético, no qual acoplou-se um termômetro para acompanhamento e controle da temperatura. A Figura 8 mostra os equipamentos e procedimentos realizados para a realização da síntese do polímero.

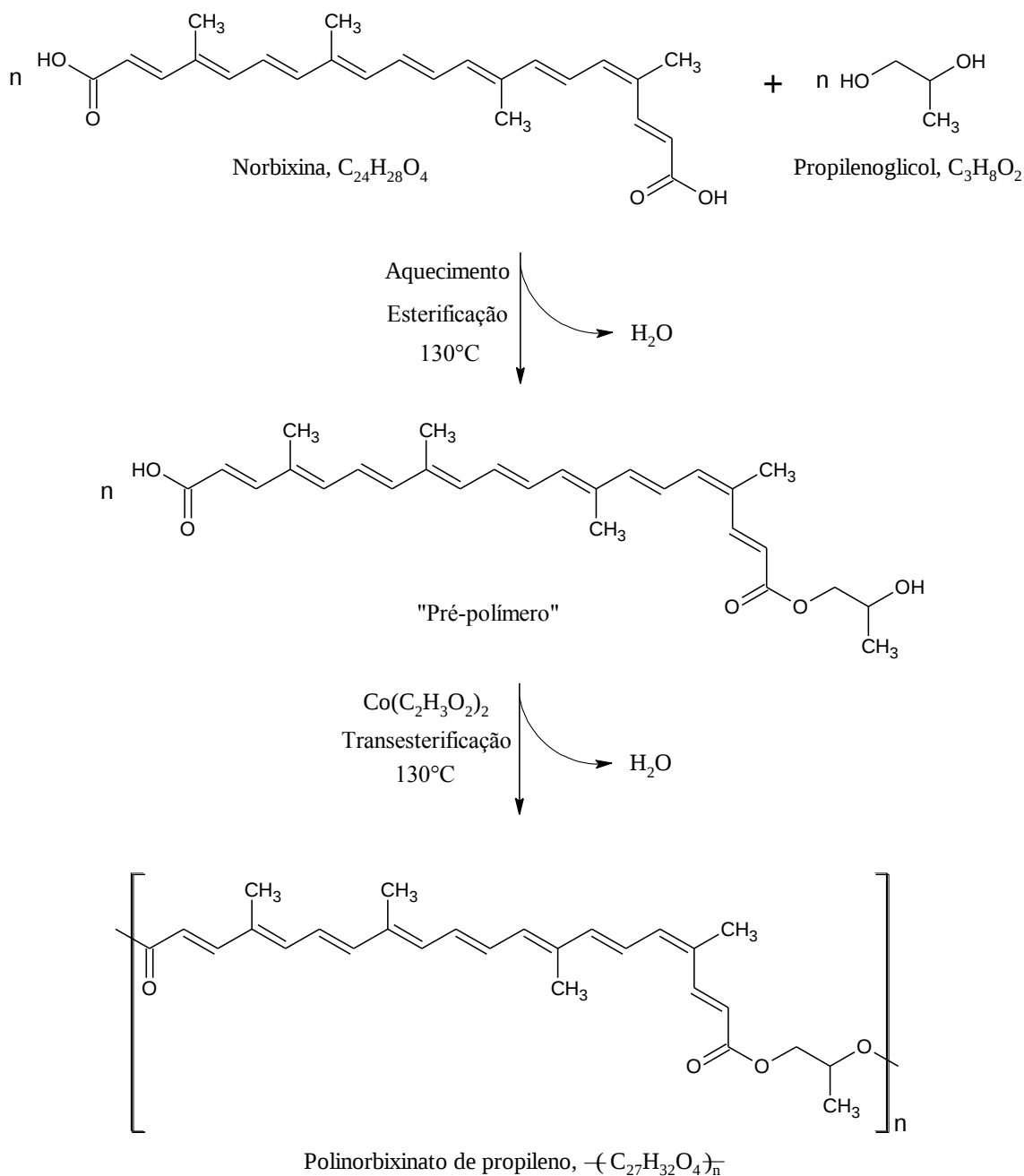
Figura 8. Modelo esquemático do sistema montado em laboratório e procedimentos realizados para a reação de polimerização.



Fonte: Cruz (2015)

A reação de polimerização foi executada na capela, em sistema aberto, sob pressão ambiente, utilizando-se 2,0 g de norbixina ($380,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, grau de pureza não determinado) e 15 mL de propileno glicol ($76,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, padrão analítico, T. E. de $188,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A mistura dos monômeros (norbixina e propileno glicol) foi aquecida gradativamente até a temperatura de $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$, onde se manteve durante todo o processo reacional. Decorridos 50 minutos, adicionou-se o catalisador acetato de cobalto e em cerca de 10 minutos após a adição do catalisador, o sistema começou a mudar de fase, apresentando aspecto plástico com certo grau de viscosidade. O sistema ainda continuou a ser aquecido por mais alguns minutos até que o processo de agitação ficou impossibilitado de ocorrer, devido ao aumento do caráter plástico do material polimérico sintetizado. A Figura 9 apresenta o esquema reacional de síntese do poliéster.

Figura 9. Esquema representativo da rota de síntese do polinorbixinato de propileno.



Completada a polimerização, o aquecimento foi cessado e o resfriamento foi natural até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o polímero obtido foi cuidadosamente raspado do fundo do béquer e os fragmentos foram colocados em estufa sob temperatura de $70^\circ C$ durante 60 minutos. Em seguida, foi deixado num dessecador por 24 horas. As amostras foram adequadamente preparadas para as análises de acordo com as técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa.

3.2. Caracterização do polinorbixinato de propileno (PNP) e da Norbixina

Tanto a norbixina como o poliéster sintetizado foram preparados adequadamente e submetido às técnicas de caracterização Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas técnicas visam oferecer subsídios necessários para elucidar a estrutura e algumas propriedades do novo material polimérico sintetizado, dando consistência aos resultados teoricamente esperados.

3.2.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

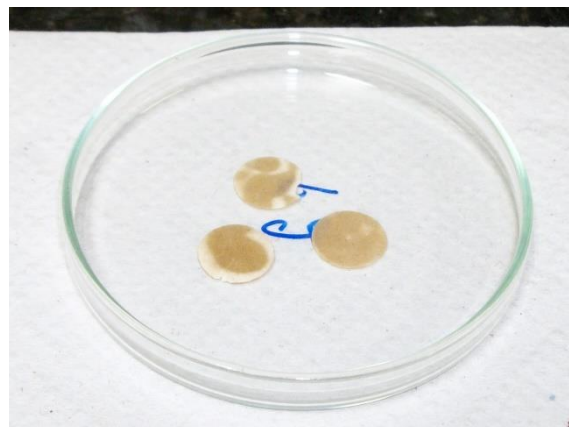
Segundo Santana (2009) as amostras para uma análise de infravermelho podem estar na forma sólida, líquida ou gasosa. Os polímeros frequentemente contêm aditivos que, em muitos casos, estão dentro dos objetivos da análise. É importante e necessária a preparação adequada da amostra. Para a obtenção de espectros FTIR nas análises de polímeros são empregados métodos de transmissão e reflexão. Pelo método de transmissão, utiliza-se filmes poliméricos sólidos ou líquidos, pastilhas de amostras de KBr, soluções poliméricas, amostras pulverizadas ou amostras pirolisadas. Já o método de reflexão, corresponde a uma análise não destrutiva usada em ATR (refletância total atenuada), cujas amostras podem ser revestimentos, laminados ou filmes em multicamadas. Nesta pesquisa, utilizou-se o método por transmissão de amostras em pastilhas de KBr.

Preparou-se 5 (cinco) amostras do material polimérico para análise do infravermelho. As amostras foram trituradas em partículas pequenas (~10 µm) e misturadas com o padrão de referência brometo de potássio (KBr), contendo cerca de 1% do material polimérico. Em seguida foram comprimidas e prensadas, formando um disco de cerca de 13 mm de diâmetro e espessura variável entre 0,3 e 1 mm em função das quantidades de material em análise. O mesmo procedimento foi aplicado no preparo das amostras de norbixina. A figura 10 mostra a prensa e as pastilhas utilizadas na análise de FTIR.

Figura 10. Prensa (a) utilizada no preparo das partilhas de KBr (b) na análise FTIR.



(a)

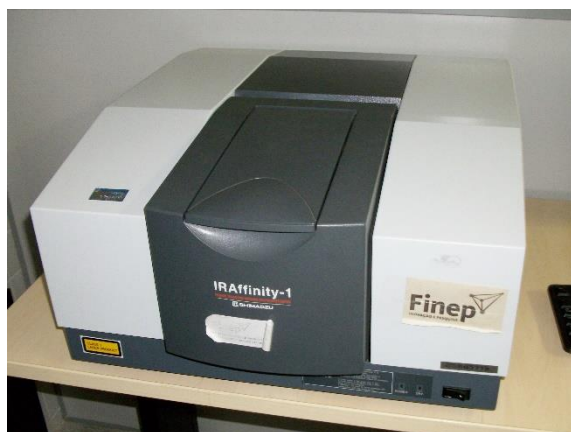


(b)

Fonte: Cruz (2015)

O equipamento utilizado na análise foi o FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROPHOTOMETER IR Affinity-1 da marca SHIMADZU. A Figura 11 mostra o aparelho de infravermelho utilizado na pesquisa.

Figura 11. Aparelhagem utilizada na análise de FTIR.



Fonte: Cruz (2015)

3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

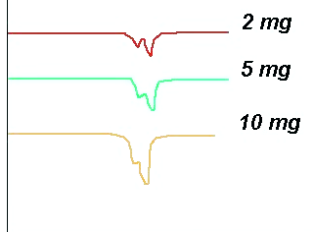
Segundo Jahno (2005) uma análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) consiste na avaliação da quantidade de calor absorvida ou liberada por uma amostra, o que caracteriza a ocorrência de eventos térmicos. Entende-se por evento térmico, as transformações físicas, químicas ou físico-químicas na amostra quando

esta é submetida a uma progressiva variação de temperatura. Pode-se citar, para materiais poliméricos, os seguintes eventos térmicos:

- *Temperatura de transição vítrea, T_g* é a temperatura abaixo da qual as cadeias poliméricas não possuem mobilidade;
- *Temperatura de fusão, T_m* só ocorre em polímeros com certo grau de cristalinidade. Polímeros totalmente amorfos não apresentam T_m .
- *Percentual de cristalização, X_c* relaciona a proporção entre as fases cristalina e amorfa de uma amostra polimérica. O percentual de cristalização afeta consideravelmente propriedades físicas como dureza, resistência mecânica e densidade do material polimérico.

Para o preparo de mostras em análises de comportamento térmico DSC, Santana (2009) elenca procedimentos gerais de acordo com a massa ou forma que o material polimérico apresenta. Estão descritos no Quadro 3 os procedimentos, fatores e variáveis que influenciam na análise bem como os efeitos esperados.

Quadro 3. Procedimentos gerais para uma análise de DSC (SANTANA, 2009).

Fator	Variáveis	Características/Procedimentos	Efeito
Massa	Pequena	Melhora a resolução de picos muito próximos. É possível combina com taxas de aquecimento mais altas.	
	Grande	Picos maiores têm baixa resolução. Deslocamento dos picos para temperaturas mais altas.	
Forma	Corpo único	Continuidade da transmissão de calor. Se possível, cortar em formato de disco ou cortar superfície plana na parte inferior para aumentar o contato com a cápsula.	Menor superfície de amostra favorece a sensibilidade na detecção de eventos fracos.
	Pó	Descontinuidade eleva a temperatura do evento térmico. Deve ser compactada dentro da cápsula para aumentar o contato.	Maior superfície total da amostra (muitos fragmentos) aumenta a resolução dos picos.
	Fibras	Cortar em pedaços, comprimir dentro da cápsula ou enrolar em folha de Al.	Melhora o contato com a cápsula e o sensor. Aumenta a sensibilidade.
	Pasta	Espalhar uniformemente no fundo da cápsula.	Aumenta a resolução.

Nesta pesquisa, para as análises de comportamento térmico DSC, foram preparadas 5 (cinco) amostras sob a forma de pó para material polimérico, previamente dessecadas e maceradas. Para o preparo de cada amostra, utilizou-se, aproximadamente, uma massa de 8,0 mg do material polimérico, que foi introduzida num porta amostra de alumínio (panelinha), depois foi devidamente compactada e encapsulada. Em seguida, as amostras foram colocadas no aparelho para análise. O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras em pó de norbixina.

No que diz respeito a instrumentação, a análise DSC foi realizada no aparelho TA INSTRUMENTS modelo DSC-60 PLUS DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER da marca SHIMADZU, operando na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). A Figura 12 mostra o aparelho de DSC utilizado na pesquisa.

Figura 12. Aparelhagem utilizada na análise de DSC.



Fonte: Cruz (2015)

3.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Segundo Lili (2007) a análise termogravimétrica (TGA) consiste numa técnica de análise térmica na qual a variação de massa da amostra (degradação) é avaliada em função da temperatura e/ou tempo de aquecimento, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Uma análise TGA pode ser usada para monitorar qualquer evento térmico que envolva uma fase de gás como a oxidação ou desidratação, o que possibilita a determinação da temperatura de decomposição e a detecção de alterações química

na faixa de temperatura definida, bem como os estudos das reações de decomposição. Esse método também é útil para determinar a pureza do material, detectar a presença de água na amostra, conteúdos de carbonetos e agregados orgânicos (LILI, 2007).

O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, com velocidade na faixa de 5 a 10 °C/min. O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho (HAINES, 1999).

Nas análises de TGA desta pesquisa, foram utilizadas 5 (cinco) amostras, contendo cerca de 8 mg de fragmentos do material polimérico. As amostras foram colocadas na termobalança do aparelho e submetidas a um aquecimento progressivo, na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C com velocidade de 10°C/min e resolução de 5,0 %/min. O mesmo procedimento foi realizado para as 5 (cinco) amostras de norbixina, sob a forma de pó.

O equipamento utilizado foi o TGA 51 THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER da marca SHIMADZU, operando em atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL/min). A Figura 13 mostra o aparelho de TGA utilizado na pesquisa.

Figura 13. Aparelhagem utilizada na análise de TGA.



Fonte: Cruz (2015)

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras. Seu funcionamento consiste basicamente de um feixe de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra e interage com os átomos da amostra. Esse feixe perde energia ao atravessar o material em análise. Tal energia é então liberada pela amostra sob diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre os elétrons primários e os átomos da amostra. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados ou ainda, nessa interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários (ABARCA, 2010).

Neste trabalho, a análise da morfologia da norbixina e do material polimérico foi executada por MEV, utilizando-se amostras em pó para a norbixina e fragmentos para o polímero, cujas superfícies dessas amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro (metalizador). O alvo metálico foi bombardeado por átomos de gás argônio, utilizando um SPUTTER COATER, da marca BALZERS, modelo SCD 50. O aparelho utilizado foi um microscópio computadorizado de nome SUPERSCAN SCANNING ELECTRON MICROSCOPE da marca SHIMADZU, Modelo SS X-550, com aceleração de voltagem de 10 e 20 kV. A Figura 14 mostra o aparelho de MEV utilizado na pesquisa.

Figura 14. Aparelhagem utilizada na análise de MEV



Fonte: Cruz (2015)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese do polinorbixinato de propileno (PNP)

Completada todas as etapas reacionais de síntese do PNP e posterior processo de estufagem e dessecação, o material polimérico exibiu uma coloração escuro-avermelhada com discreto brilho, além de um aspecto enrijecido e quebradiço. A Figura 15 mostra os fragmentos de PNP obtidos na síntese.

Figura 15. Fragmentos de polinorbixinato de propileno (PNP).



Fonte: Cruz (2015)

Em um novo aquecimento para fins de testes qualitativos, o PNP apresentou gradativamente um aumento do grau de amolecimento até voltar novamente a fase líquida, retornando ao seu aspecto inicial após o resfriamento, o que evidencia uma tendência termoplástica. Spinace (2005) descreve que os polímeros termoplásticos são materiais que, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, quando aquecidos acima da temperatura de "amolecimento" tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão.

Esse comportamento está associado à sua cadeia polimérica linear, estilo "cabeça-calda", com poucas possibilidades de formações de ligações cruzadas e tampouco formação de rede reticulada. As interações entre as cadeias ocorrem por ligações químicas fracas (van der Waals), o que garante a mobilidade dessas cadeias

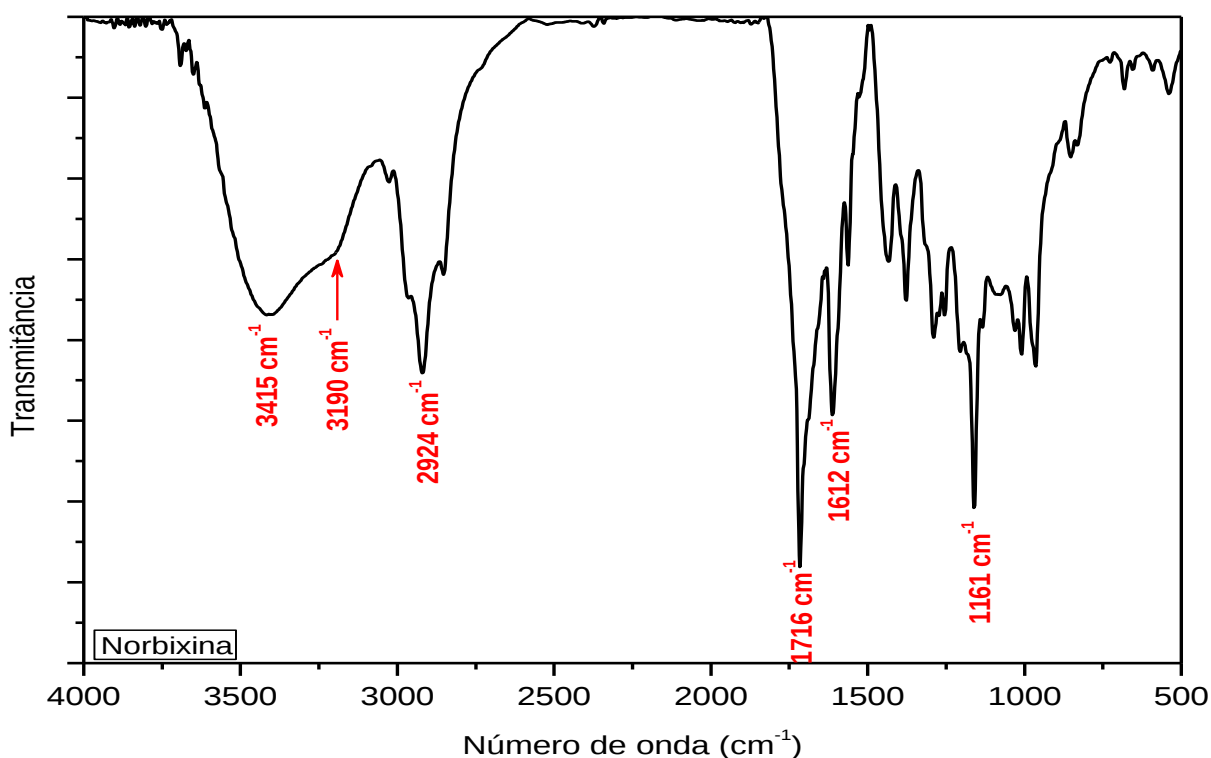
frente ao aumento da temperatura. Santos (2005) afirma que os polímeros termoplásticos são caracterizados por possuir essas ligações químicas fracas entre as cadeias que, assim, podem ser facilmente rompidas com a introdução de energia, ocasionada pelo aquecimento do material. Dessa forma, essas ligações são quebradas permitindo uma maior facilidade para a movimentação de cadeias poliméricas umas em relação às outras.

4.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Amostras de norbixina, propileno glicol e polinorbixinato de propileno (PNP) foram submetidas a uma varredura espectral na região do infravermelho, com número de onda compreendido entre 4000 e 500 cm^{-1} . As respostas das absorbâncias e transmitâncias das amostras supracitadas estão representadas em seus respectivos espectros discutidos adiante.

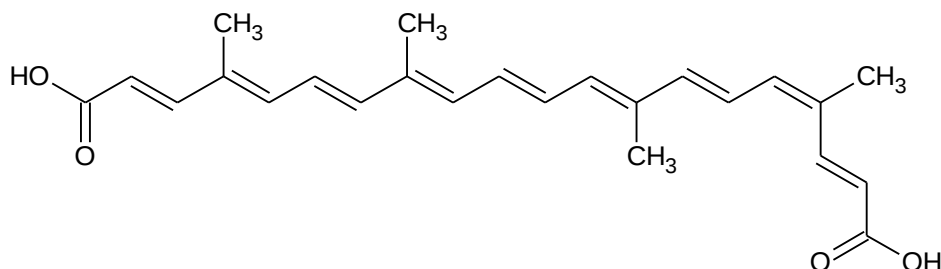
A Figura 16 mostra o comportamento da norbixina frente a análise de espectroscopia no infravermelho.

Figura 16. Espectro de absorção no infravermelho da norbixina.



Para uma melhor compreensão da discussão, a estrutura da norbixina é exibida na Figura 17.

Figura 17. Fórmula estrutural da norbixina.



Observa-se no espectro da norbixina que se destacam bandas de absorção de média e forte intensidade, sendo essas bandas as principais para esta discussão. Verifica-se uma região de banda larga e de intensidade média compreendida entre 3600 a 3200 cm^{-1} associada ao estiramento de grupos O–H (COLE, et al., 2002), provavelmente oriundo de moléculas de água intrínsecas no material, uma vez que a norbixina apresenta características hidrossolúveis. Tal característica origina-se quando a bixina, ao ser saponificada, resulta no corante hidrossolúvel constituído pelo sal de norbixina que se converte em norbixina, com seus grupos carboxila terminais (LIMA et al., 2001).

Outra banda importante aparece na faixa espectral entre 3300 e 2500 cm^{-1} , que também está relacionado a existência de grupos hidroxila, só que nesta situação, corresponde ao estiramento O–H de ácidos carboxílicos (MEDEIROS, 2009), presentes nas extremidades da cadeia da norbixina. Essa banda tem sua intensidade atenuada em cerca de 3190 cm^{-1} , não aparecendo de forma tão evidente devido a sobreposição com os estiramentos O–H associados às já citadas possíveis moléculas de água presentes na norbixina. Observa-se, também, bandas de absorção compreendidas entre 2970 a 2850 cm^{-1} , cujo pico de maior intensidade aparece em 2924 cm^{-1} , com formação de um ombro em 2852 cm^{-1} , evidenciando o perfil espectral da ligação C–H. Esses valores estão dentro da faixa encontrados por Camelo (2010) e por Popescu et al. (2004) ao analisarem moléculas orgânicas que possuíam esse mesmo tipo de ligação.

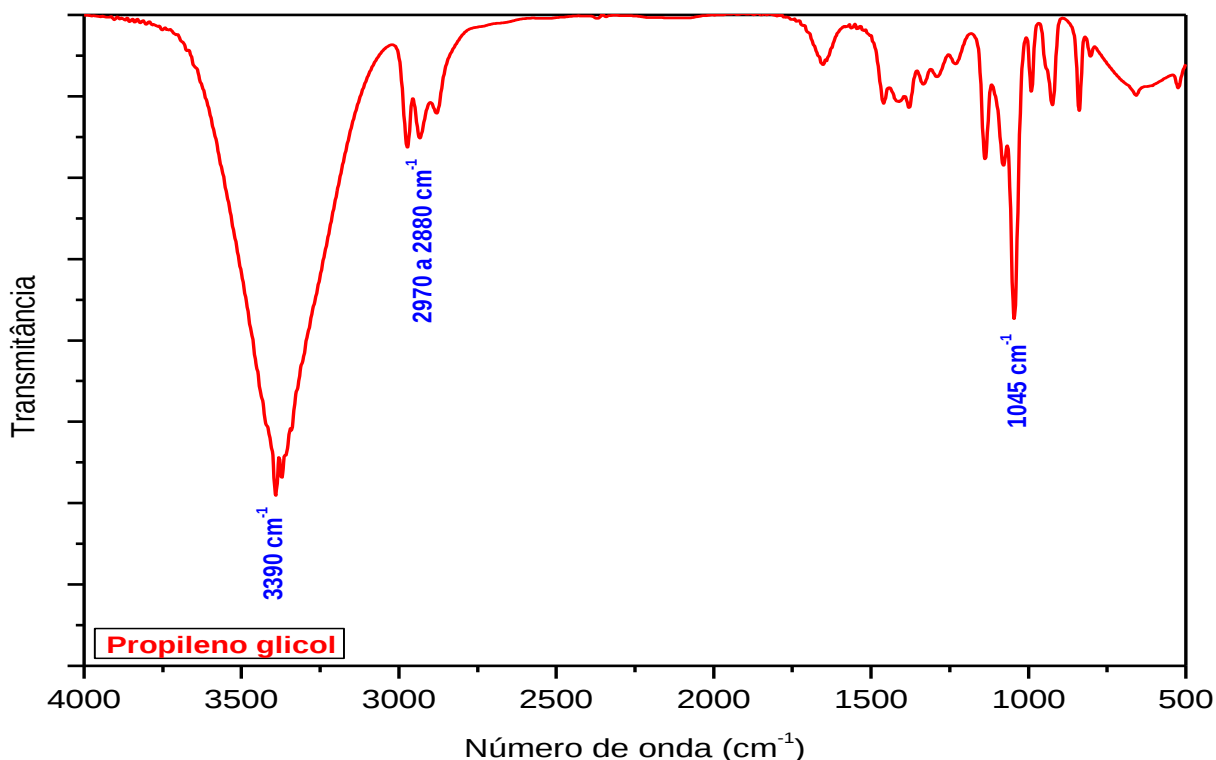
Um pico forte e característico aparece em, aproximadamente, 1716 cm^{-1} , resultante do estiramento C=O de ácidos carboxílicos que, neste caso, proporcionam interações diméricas entre as moléculas. Resultados semelhantes foram encontrados

por Costa (2005) para os estiramentos carbonila da norbixina, com intensidade bem pronunciada em 1717 cm^{-1} .

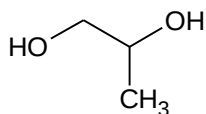
Devido a exibição de um pico em, aproximadamente, 1612 cm^{-1} , outro fato importante comprova-se na estrutura da norbixina: a existência de um sistema de ligações duplas conjugadas. Medeiros et al. (2009) encontraram em suas análises valores na faixa de 1675 a 1600 cm^{-1} para essas vibrações $\text{C}=\text{C}$. A região de imbróglio espectral, compreendida entre 1490 e 1370 cm^{-1} , onde se percebe a presença de picos relativamente próximos, pode ser atribuída à deformação planar das ligações $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, previstos na literatura (SILVERSTEIN, 2006). Por fim, ocorre outra banda de intensidade relativamente forte em cerca de 1161 cm^{-1} , associado ao estiramento das ligações $\text{C}-\text{O}$ também presentes nos grupamentos carboxila. Jahno (2005) ao sintetizar o PLLA encontrou uma banda espectral em 1160 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos $\text{C}-\text{O}$.

Fez-se a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o propileno glicol, cujo comportamento espectral é apresentado na Figura 18.

Figura 18. Espectro de absorção no infravermelho do propilenoglicol.

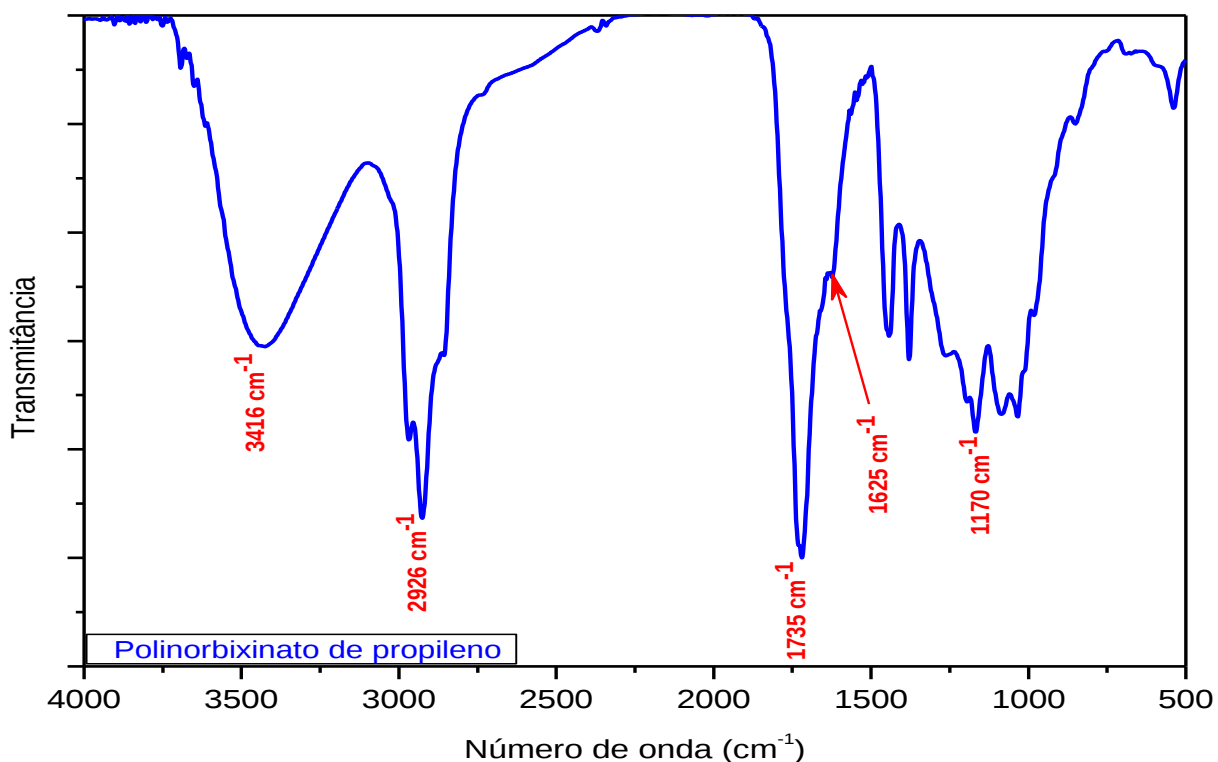


Para uma melhor compreensão da discussão, a estrutura do propileno glicol é exibida na Figura 19.

Figura 19. Fórmula estrutural do propilenoglicol

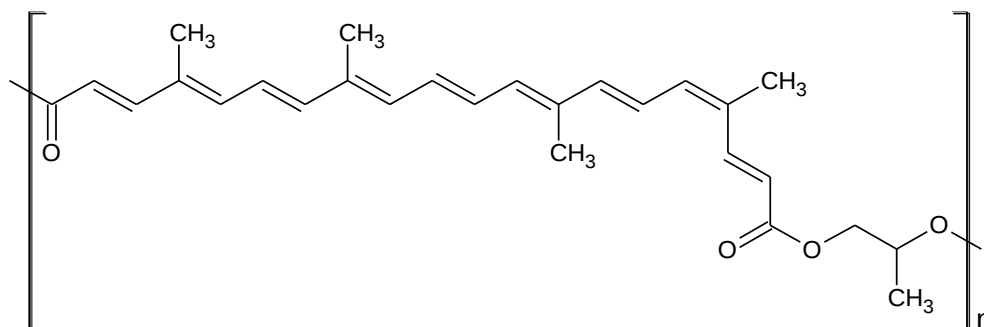
O espectro FTIR da Figura 18 mostra um pico bem pronunciado na região de 3390 cm^{-1} , caracterizando a presença do grupo hidroxila proveniente de álcoois. Observa-se, também, duas bandas de absorção de baixa intensidade compreendidas entre 2970 a 2880 cm^{-1} evidenciando o perfil espectral da ligação C–H e um outro pico de intensa absorção na região de 1045 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação C–O oriundo de álcoois. Estes dados mostraram-se compatíveis com os resultados obtidos por Camelo (2010) para o propileno glicol.

No tocante ao polinorbixinato de propileno, o seu espectro de absorção da região do infravermelho é apresentado na Figura 20.

Figura 20. Espectro de absorção no infravermelho do polinorbixinato de propileno (PNP).

Para uma melhor compreensão da discussão, a estrutura polimérica do PNP é exibida na Figura 21.

Figura 21. Fórmula estrutural do polinorbixinato de propileno (PNP).



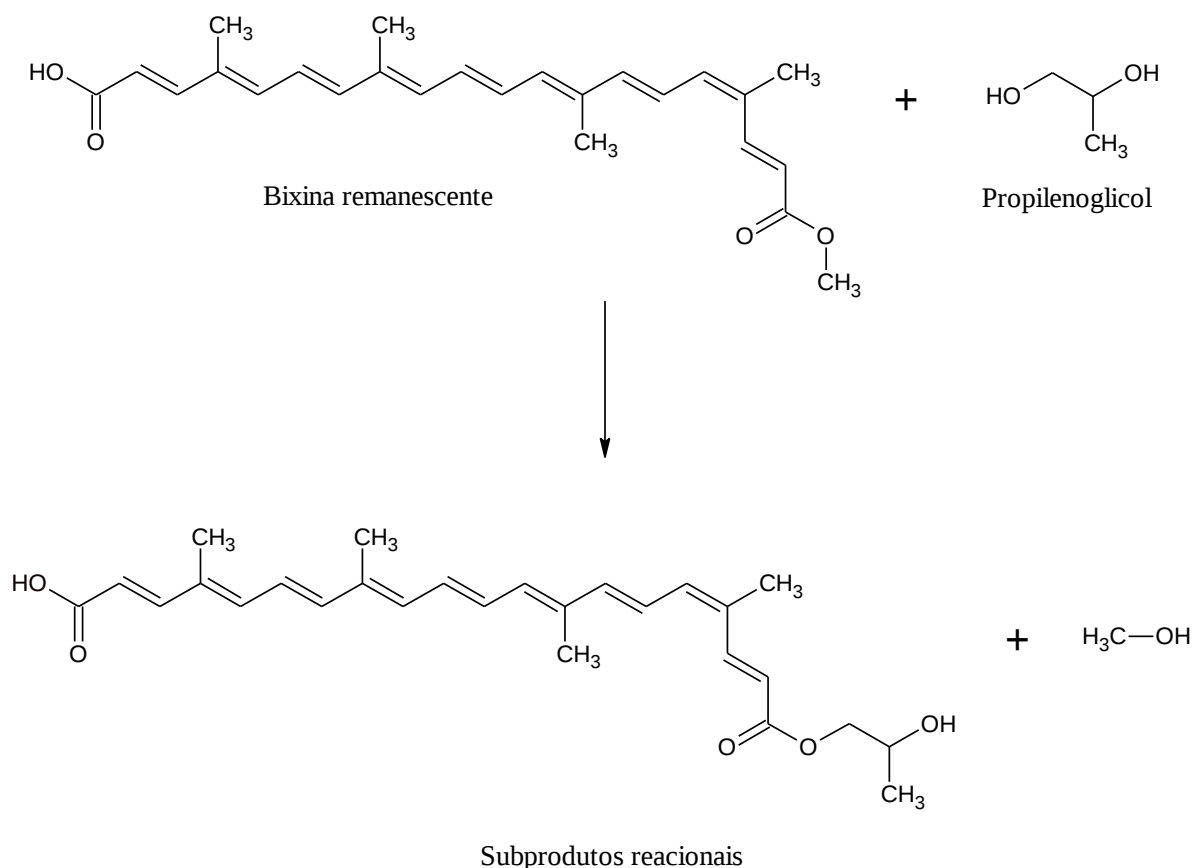
O espectro FTIR do PNP mostra bandas de absorção correspondentes à formação de grupamentos éster, caracterizados pelos estiramentos C=O em aproximadamente 1735 cm^{-1} e pelas ligações C–O, que exibiram um pico compreendido na região de cerca de 1170 cm^{-1} . Bin Wu & Lenz (1998) sintetizaram copolímeros de cadeia com unidades de ésteres e encontraram no perfil espectral desses copolímeros um pico em 1738 cm^{-1} característico da vibração da carbonila (C=O) de grupo éster. Ao analisar o espectro FTIR do poliéster PLLA, Jahno (2005) atribuiu o pico 1185 cm^{-1} ao estiramento C–O de éster. A correlação destes resultados evidencia que houve a formação do poliéster.

Observa-se também a presença de uma banda atribuída as ligações C=C, compreendidas na região de absorção entre 1675 a 1600 cm^{-1} (MEDEIROS; et al., 2009), uma vez que o polímero apresenta em sua estrutura um sistema de ligações conjugadas. Ressalva-se que essa banda não apresentou sinal acentuado, aparecendo discretamente em 1625 cm^{-1} sob a forma de um “ombro”, devido a sobreposição com o pico característico da ligação C=O de éster. A continuidade do perfil espectral C=C evidencia que o processo de polimerização não ocorreu com a destruição destas ligações conjugadas, uma vez que essa característica já está presente na estrutura da norbixina. Miranda (2015) observou a permanência desse sistema de ligações conjugadas ao analisar o perfil FTIR do poliéster PNE.

Outro evento a ser destacado sobre o espectro FTIR do PNP é a existência de uma banda larga e de média intensidade na faixa de 3600 a 3200 cm^{-1} , ainda resultante da presença de grupos hidroxila (COLE; et al., 2002). Essa banda pode ser

explicada pela provável ocorrência de uma reação paralela entre moléculas de bixina remanescentes do processo de obtenção da norbixina com o propileno glicol, ocasionando a formação de subprodutos conforme mostra a Figura 22.

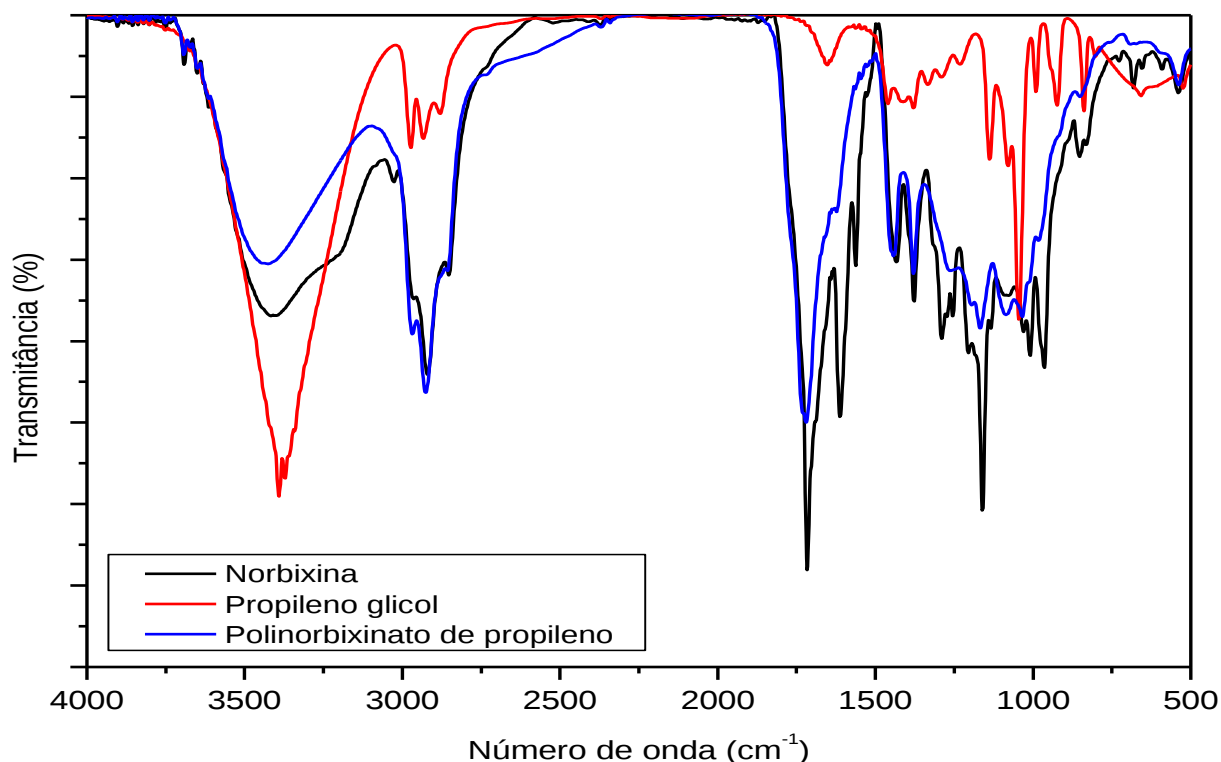
Figura 22. Esquema de possível reação paralela ocorrida durante o processo de polimerização com seus subprodutos.



Outra justificativa para o surgimento dessa banda pode estar associada, segundo Miranda (2015), às moléculas de norbixina que não reagiram ou, ainda, pelas extremidades da cadeia polimérica que apresentam grupos O—H, tornando o polímero obtido um material higroscópico.

A Figura 23 apresenta uma superposição de espectros FTIR, confrontando o comportamento do PNP diante de seus monômeros formadores.

Figura 23. Superposição de espectros FTIR do PNP e de seus monômeros formadores.



Observa-se que as diferenças nos espectros entre o PNP e o propileno glicol são bem mais acentuadas quando comparados à norbixina. Esse fato relaciona-se a estrutura molecular do PNP ser mais próxima da norbixina, verificada pela permanência dos picos correspondentes aos estiramentos C–H característicos de grupos alquila em cerca de 2926 cm^{-1} para a norbixina e 2924 cm^{-1} para o PNP, com uma intensidade ligeiramente mais forte para o PNP devido ao aumento de mais um grupo $-\text{CH}_3$ na estrutura. Semelhanças também são observadas nas absorções das ligações duplas C=C de sistemas conjugados na região compreendida entre 1675 e 1600 cm^{-1} (MEDEIROS; et al., 2009).

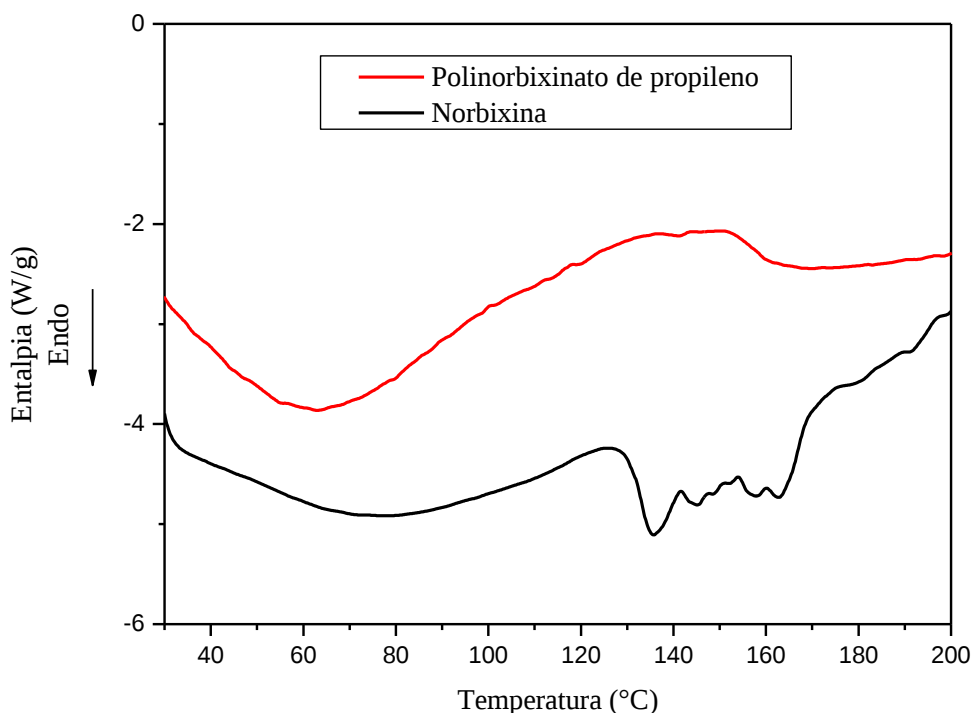
Nota-se um discreto deslocamento da absorção de 1716 cm^{-1} para 1735 cm^{-1} , referente à ligação C=O, e outro na região de 1161 cm^{-1} para 1170 cm^{-1} , referente à ligação C–O, justificadas pela “saída” dos grupos funcionais carboxílicos da norbixina em decorrência do aparecimento dos grupamentos ésteres do PNP. Esse aspecto de mudança de grupo funcional de ácido carboxílico (presente na norbixina) para éster (presente no PNP), foi também constatado por Miranda (2015) ao comparar a norbixina com o poliéster PNE, cujos os picos apresentaram um deslocamento de 1716 para 1734 cm^{-1} para as vibrações C=O.

Outro evento relevante, onde as diferenciações entre o PNP e seus monômeros formadores são bem visualizáveis, aparece na região compreendida entre 3600 e 3200 cm^{-1} que é atribuída por Cole et al. (2002) aos estiramentos O–H dos grupamentos hidroxila. Observa-se que a absorção do PNP na referida região é relativamente menor quando comparada às bandas do propileno e da norbixina, o que notabiliza uma diminuição do caráter de estiramentos O–H em virtude da eliminação das hidroxilas durante o processo de poliesterificação. Contudo, essa banda ainda se encontra presente, mesmo que de maneira menos intensa, podendo sua existência ser explicada pela formação dos subprodutos reacionais mostrados anteriormente na Figura 22, pela existência de moléculas de norbixina que não reagiram ou, ainda, pelos grupos OH terminais da cadeia polimérica do PNP.

4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para efeitos de estudos comparativos, um termograma de DSC é apresentado na Figura 24, no qual estão representadas as curvas tanto para a norbixina quanto para o polímero polinorbixinato de propileno.

Figura 24. Curvas DSC para a norbixina e para o polímero PNP.



No termograma apresentado na Figura 24, visualiza-se discrepâncias bem acentuadas nas regiões endo e exotérmica do polímero PNP em relação a norbixina. Observa-se que, para o polímero PNP, ocorre de forma praticamente contínua um evento endotérmico seguido de um exotérmico. Meng & Simon (2005) afirmam que transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas pelos picos da curva, em que a área do pico sob/sobre a curva é proporcional à entalpia envolvida no processo endotérmico/exotérmico.

Na curva do PNP, no intervalo de temperatura compreendido do início até cerca de 105°C, verifica-se um evento endotérmico que é justificado, provavelmente, pela remoção de água residual durante a evaporação. Já na região de ocorrência do fenômeno exotérmico, nas temperaturas de 120 a 165°C, pode ser atribuído ao início do processo de degradação do polímero PNP e posterior formação de substâncias oriundas desse processo de decomposição ocasionada pela análise.

Situação correlata ocorreu nos estudos de Medeiros et al. (2009) ao submeterem o POLFUM, um poliéster obtido partir da reação do glicerol com ácido fumárico, à análise de DSC, observaram a existência de um evento endotérmico (25 a 130°C), que foi atribuído a evaporação da água, e outro exotérmico (300 a 450°C) devido a degradação do poliéster seguido da formação de substâncias decorrentes dessa decomposição. Entretanto, observa-se que houve uma discrepância bem acentuada entre o PNP e o POLFUM no que se refere aos intervalos de temperatura de degradação desses materiais, justificadas por diferentes estabilidades térmicas.

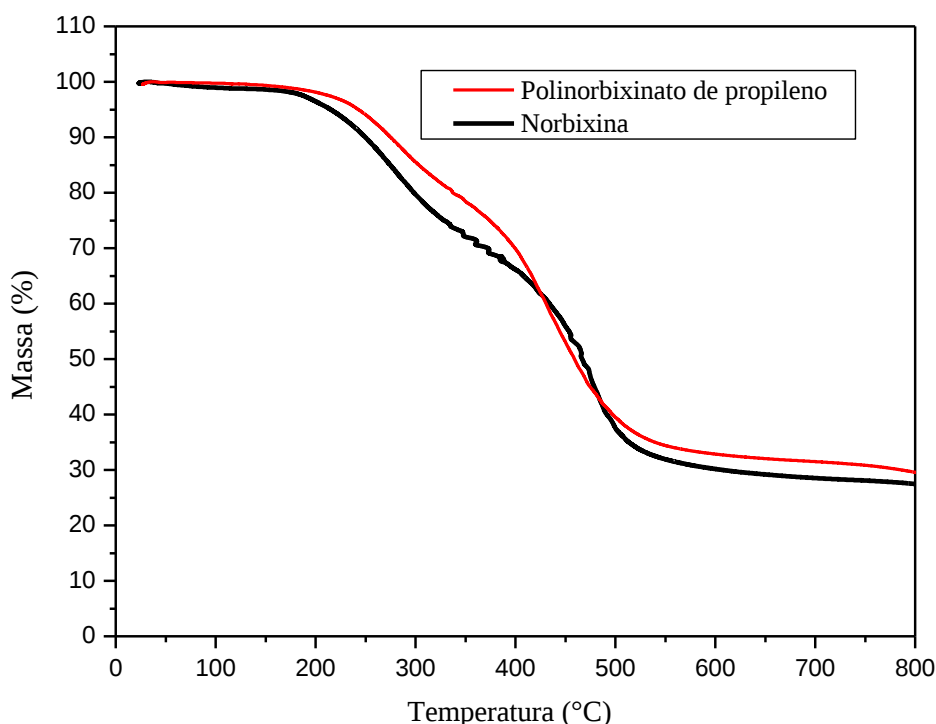
O processo de degradação/decomposição do PNP deve-se ao mecanismo de rompimento das ligações dos grupamentos éster e da formação de possíveis oligômeros com liberação dos monômeros da norbixina propileno glicol, ocasionada pelo aquecimento da amostra, resultado equivalente foi obtido por Miranda (2015) ao sintetizar o poliéster PNE. Os resultados encontrados por Miranda (2015) e Medeiros et al. (2009) assemelham-se, em grande parte, aos resultados obtidos nesta pesquisa, devido, provavelmente, aos princípios reacionais de síntese serem equivalentes bem como as estruturas dos monômeros utilizados.

Ainda na Figura 24 é possível observar que o PNP não apresenta um pico de fusão (T_m) evidente, o que remete, segundo Klein (2009), a um comportamento de polímero amorfo. Na literatura este fato é bastante discutido, onde cadeias alifáticas, como é o caso da cadeia do PNP, dificultam a regularidade da estrutura polimérica, produzindo um polímero com baixo grau de cristalinidade (SANCHEZ,1998).

4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Com a finalidade de contrastar a estabilidade térmica entre a norbixina e o material polimérico sintetizado, amostras desses materiais foram analisados e caracterizadas por Termogravimetria, onde acompanhou-se a perda massa dessas amostras em função da temperatura. Os resultados obtidos, no que diz respeito à norbixina e o polímero PNP, são apresentados sob a forma de curvas de TGA, ilustradas na Figura 25.

Figura 25 Curvas de TGA da norbixina e do poliéster PNP.



Observa-se que as estabilidades térmicas da norbixina e do PNP são praticamente iguais até aproximadamente 165 °C. Até esta temperatura, ocorrem eventos térmicos relacionados à perda de água por evaporação (uma perda de massa de cerca de 2% para ambos os materiais). Para a norbixina, essa água residual pode estar associada ao seu caráter higroscópico (LIMA et al., 2001), enquanto que para o PNP esse comportamento pode estar, segundo Lili (2007), relacionado à perda de moléculas de água (desidratação) oriundas do processo de policondensação.

A partir de 165 °C, nota-se uma estabilidade térmica ligeiramente maior para o PNP, tendo em vista o início de uma degradação mais acentuada para a norbixina. 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 PNP esse mesmo processo tem início em aproximadamente 200 °C, ou seja, 30 °C a mais que a norbixina. Miranda (2015) encontrou uma diferença de aproximadamente 10 °C entre o poliéster PNE e a norbixina, o que sugere, uma melhor estabilidade térmica do PNP em relação ao PNE.

No primeiro processo de decomposição da norbixina, o percentual de massa remanescente cai para cerca de 75% 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. Segundo Scotter (1995) 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.

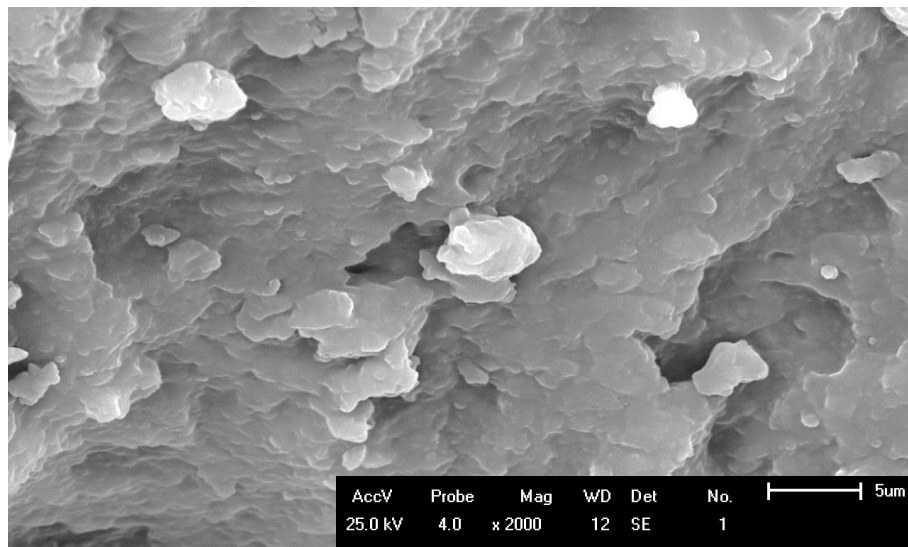
Na curva do PNP, observa-se uma diminuição mais acentuada da massa a partir de 200 °C, caracterizada por uma suave inflexão da curva. Esse primeiro processo de degradação, que ocorre até cerca de 310 °C com massa remanescente de aproximadamente 83%, pode ser atribuído inicialmente a mudanças na estrutura do polímero seguido do processo de decomposição propriamente dito, provocado pela ruptura das ligações éster do PNP e dos possíveis oligômeros presentes, liberando os monômeros norbixina e propileno glicol (MIRANDA, 2015).

Todo o processo culmina com a formação de substâncias decorrentes da degradação/decomposição total do PNP, cujo evento térmico é observado nos intervalos de 310 °C até cerca 550 °C e massa remanescente de aproximadamente 35%. Essas substâncias podem ser semelhantes às substâncias resultantes da degradação da norbixina, elencadas por Scotter (1995) e citadas anteriormente. Um evento térmico equivalente, ocorrido no intervalo de temperatura entre 320 e 500 °C, foi relatado por Medeiros (2009) ao submeter o poliéster POLFUM à técnica de TGA. Tal evento foi associado à decomposição do polímero. Os resultados obtidos na análise TGA estão em consonância com os resultados discutidos na técnica de DSC.

4.5. Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

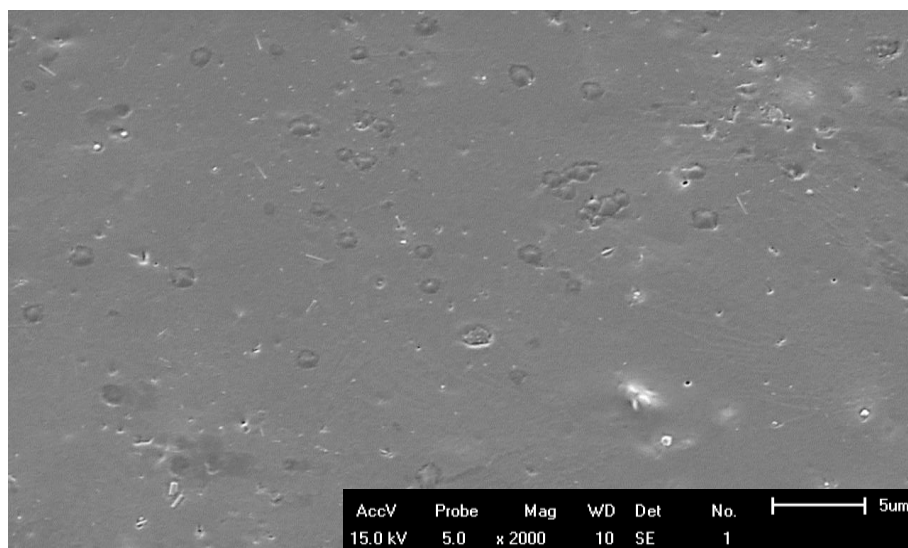
As análises utilizando MEV realizadas para a norbixina e o poliéster PNP são apresentadas sob a forma de micrografias conforme mostra as Figuras 26 e 27.

Figura 26. Micrografia eletrônica de varredura das amostras de norbixina, 2000X de aumento.



Fonte: Cruz (2015)

Figura 27. Micrografia eletrônica de varredura das amostras de PNP, 2000X de aumento.



Fonte: Cruz (2015)

A micrografia da norbixina ilustrada na Figura 26 mostra um material que não apresenta regularidade em sua superfície, onde se destaca a presença de agregados, sulcos e lamelas. Segundo Miranda (2015), essas características podem estar associadas ao estado de agregação da norbixina, que foi analisada sob a forma de pó. Entretanto, tal perfil micrográfico não representa um padrão para o carotenoide norbixina, uma vez que diferenças morfológicas podem acontecer, devido ao conjunto de solventes utilizados no processo de extração da bixina (RIOS, 2004).

Diferentemente, a micrografia do PNP exibida na Figura 27 apresenta um material de superfície mais regular e homogênea, caracterizado pela formação de uma matriz polimérica plana. O poliéster POLFUM sintetizado por Medeiros et al. (2009) na proporção 1:1 (ácido fumárico:glicerol) apresentou micrografia semelhante, com morfologia lisa. Entretanto, percebe-se na imagem do PNP estruturas que podem ser atribuídas a formação de pequenos blocos de oligômeros resultantes do processo inicial de polimerização que, por condições reacionais, não tiveram a “oportunidade” de aumentar sua massa molar para converter-se em matriz polimérica. Essa característica pode ainda ser atribuída à norbixina não reagida, uma vez que Medeiros et al. (2009) observou a formação de pequenos aglomerados, ao aumentar a concentração de ácido fumárico na síntese do poliéster POLFUM (proporção 1:1,5), sendo os aglomerados, neste caso, atribuídos ao ácido fumárico não reagido.

O caráter enrijecido e quebradiço do PNP está associado ao seu estado vítreo de sólido desordenado e à sua fragilidade, verificada pela presença das superfícies homogêneas com baixa rugosidade (LILI, 2007). Na micrografia do PNP, observa-se características que evidenciam uma estrutura predominantemente amorfa, condizente com cadeiras poliméricas dispostas aleatoriamente, sem qualquer ordem aparente (YAMAKI et al., 2002). Segundo Dadavid (2007), uma fase amorfa em materiais poliméricos pode ser identificada nas micrografias pelos contrastes mais escuros, pois esta fase apresenta menor densidade eletrônica em relação à fase cristalina. Nesse sentido, os resultados obtidos por MEV mostram-se consonantes com as análises térmicas de TGA e DSC, principalmente no que diz respeito a presença da baixa cristalinidade apresentada pelo PNP.

5. CONCLUSÃO

A síntese do PNP a partir da reação de policondensação entre a norbixina e o propileno glicol mostrou-se viável. Essa reação originou um homopolímero de característica semissintéticas e estrutura química de poliéster. O encadeamento dos meros se deu por uma sequência estilo cabeça-cauda, apresentando uma conformação predominantemente *trans* para a cadeia polimérica, sendo esta linear com poucas ramificações e sem a presença de ligações cruzadas.

As bandas de Espectroscopia FTIR evidenciaram uma diminuição nos picos de hidroxila, eliminados no processo de policondensação ocorrido entre os monômeros norbixina e propileno glicol, bem como o surgimento de picos característicos da carbonila de éster, presentes no PNP, diferenciando da carbonila de ácido carboxílico, exibido na estrutura da norbixina. Este resultado revela, de forma qualitativa, mudanças estruturais relacionados à “substituição” de grupos funcionais de ácido dicarboxílico (norbixina) pelo grupamento éster (polinorbixinato de propileno).

As análises térmicas TGA e DSC revelaram que o comportamento do poliéster PNP é, de maneira geral, semelhante aos demais materiais poliméricos, especialmente os polímeros termoplásticos, com relativa melhora na estabilidade térmica quando comparado à norbixina. Essas análises não evidenciaram a presença de temperatura de fusão (T_m) para o poliéster PNP, o que denota seu baixo teor de cristalinidade. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram micrografias bem diferenciadas entre a norbixina e o PNP, onde este apresentou fortes tendências de estrutura amorfa consonantes com os resultados obtidos nos termogramas de TGA e DSC.

As técnicas de caracterização supracitadas forneceram uma variedade de parâmetros de análises que possibilitaram a efetivação do método de síntese do novo material polimérico, o polinorbixinato de propileno (PNP) e diante dos resultados obtidos, notabiliza-se 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.

Ademais, o PNP configura como um poliéster de grande potencial para o uso como biomaterial por conta da sua possível biocompatibilidade com o tecido humano, uma vez que o referido poliéster tem origem a partir da norbixina, um produto natural que possui, segundo a literatura pesquisada, características atóxicas, antioxidantes e antimicrobianas. Esse potencial é reforçado pelas possibilidades de biodegradação relacionadas ao seu caráter predominantemente amorfo corroboradas nas análises, bem como por suas tendências termoplásticas, o que facilita a confecção de fibras ou membranas. Podendo, assim, ser possivelmente usado em suturas cirúrgicas.

Diante do contexto da pesquisa, cujo foco esteve voltado somente para a síntese e caracterização do poliéster, pode-se realizar em trabalhos futuros, ensaios de biocompatibilidade e biodegradabilidade de fibras ou membranas confeccionadas a partir do PNP, uma vez que o referido poliéster tem origem em um produto natural e apresenta estrutura predominantemente amorfa com tendências termoplásticas. São pertinentes, também, análises de condutividade elétrica e fenômenos de eletroluminescência, já que o material polimérico sintetizado apresenta setores de ligações conjugadas, vislumbrando seu uso como corante fluorescente em eletroforese. Tais estudos darão mais suporte às aplicabilidades desse novo material polimérico.

6. REFERÊNCIAS

- ABARCA, Silvia Adriana Collins. **Obtenção de poliestireno expansível com retardância à chama via produção in situ**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- ABUKAWA, H.; SHIN, M.; WILLIAMS, W.B.; VACANTI, J.P.; KABAN, L.B.; TROULIS, M.J.J. **A novel fused interconnected scaffold for bone tissue engineering**. Oral Maxillofac.Surg., 2004, v. 62, p. 36.
- AGNER, A.R.; BARBISAN, L.; SCOLASTICI, C. & SALVADORI, D.M.F. **Absence of carcinogenic and anticarcinogenic effects of annatto in the rat liver medium-term assay**. Food and Chemical Toxicology 42: 1687-1693, 2004.
- AMASS, W.; Amass, A.; Tighe, B.; **Polym. Int.** 1998, 47, 89.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises diferenciais – DSC**. Química Nova, v. 25, p. 849-855, 2002.
- Bin Wu, Robert W. Lenz, **Journal of Polymers and the Environment**, v. 6, n. 1, p. 23-29, 1998.
- CAMELO, Sarah Regina Pereira. **Estudos de pré-formulação e formulação de vismia guianensis (aubl.) choisy**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará, 2010.
- CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos polímeros**. Artliber, São Paulo, 2002.
- CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2007.
- COSTA NETO, C. **Análise Orgânica: métodos e procedimentos para a caracterização de organoquímicos**, Vol 2, Editora UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- COSTA, Charllyton Luis S. da; CHAVES, Mariana H. **Extração de pigmentos das sementes de Bixa orellana L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica**. Quím. Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 149-152, 2005.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- EDWAB, R.R. **Choosing suture materials and needles**. Dent Econ, Tulsa, p. 78-79, Aug. 1995.

FERNANDES, A.C.S.; ALMEIDA, C.A.; ALBANO, F.; LARANJA, G.A.T.; FELZENSZWALB, I.; LAGE, C.L.S.; DE SÁ, C.C.N.F.; MOURA, A.S. & KOVARY, K. **Norbixin ingestion did not induce any detectable DNA breakage in liver and kidney but caused a considerable impairment in plasma glucose levels of rats and mice.** *The Journal of Nutritional Biochemistry* 13: 411-420, 2002.

FERNANDES, Fabiano A.N.; LONA, Liliane M.F. **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização.** São Carlos, Editora Booklink, 2004.

FLEMMING, H. C.; **Polym. Degrad, Stab.** 1998, 59, 309.

FRADET, A., TESSIER, M. **Synthetic methods in Step-Growth Polymers, Chapter 2: Polyesters**, M. E. Rogers and T.E. Long Eds, Wiley-Interscience, 2003. 17-132p.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. **Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.** *Quím. Nova* [online]. 2006, vol.29, n.4, pp. 811-816. ISSN 1678-7064.

GALINDO-CUSPINERA, V; RANKIN, SA. **Bioautography and chemical characterization of antimicrobial compound(s) in commercial water-soluble annatto extracts.** *Journal. Agriculture Food Chemical*, v. 53, p. 2524-2529, 2005.

GONÇALVES, Suely P. C.; CAMPOS, Adriana de; MARTINS-FRANCHETTI, Sandra M.. **Influência da geometria e umidade de colunas de solo na biodegradação de filmes de PCL.** *Polímeros*, São Carlos, v. 21, n. 2, p. 107-110, 2011.

GOODGER, N.M; WANG, J; SMAGALSKI, G.W; HEPWORTH, B. **Methylmethacrylate as a space maintainer in mandibular reconstruction.** *Journal of Oral e Maxilofacial Surgery*, Canterbury, v. 63, p. 1048-1051, march 2005.

HAINES, P.J. **Thermal Methods of Analysis, Principles, Applications and Problems.** 1a ed. Chapman & hall, 1999.

HUANG, S. J.; EDELMAN, P. G.; **Degradable polymers: principles and applications**, Scott, G.; Gilead, D., eds.; Chapman & Hall: London, 1995.

JAHNO, Vanusca Dalosto. **Síntese e caracterização do poli(L-ácido láctico) para uso como biomaterial.** Porto Alegre, 2005. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

KACZMAREK, H. **Changes of polymer morphology caused by U.V. irradiation: surface damage polymer.** *Polymer Degradation Stability*, Londres, v. 37, p. 189-194, 1996.

KLEIN, Cátia Dulcinéia Francisco. **Síntese e caracterização de poliésteres termoplásticos.** Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

LILI, Zhao. **Síntese e caracterização do copolímero tribloco anfifílico biodegradável poli(L,L-lactídeo-stat- ϵ -caprolactona)-bloco-poli(óxido de etileno)-bloco-poli(L,L-lactídeo-stat- ϵ -caprolactona)**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2007.

LIMA, C. **Manual de Polímeros e Materiais Poliméricos**, Universidade do Porto. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1mero%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>>. Acesso em junho de 2015.

LIMA, L. R. P. et al. **Bixina, norbixina e quercetina e seus efeitos no metabolismo lipídico de coelhos**. Brazilian Journal Veterinary Research and Animal Science, v. 38, n. 4, p. 196-200, 2001.

LIMA, ROA; AZEVEDO, L.; RIBEIRO, LR; SALVADORI, DMF. **Study on themutagenicity and antimutagenicity of a natural food colour (annatto) in mouse bone marrow cells**. *Food and Chemical Toxicology*, v. 41, p. 189–192, 2003.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2a. edição, Edgard Blucher, 1999.

MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G. & MENGES, G.; Jonh Wiley & Sons. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York, Vol.12, 1985. p.217-256.

MARLETTA, A., **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos – USP, 2001.

MEDEIROS, M. A. O.; BRIOUDE, Michel de Meireles; Agrela, S. P.; ROSA, L. O. O. S.; PRADO, L. A. S. A.; JOSÉ, Nadia Mamede. **Síntese e caracterização de poliésteres insaturados a partir da reação do glicerol com ácido fumárico**. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - 10ºCBPOL, 2009, Foz do Iguaçu. Anais do 10ºCBPOL, 2009.

MENG, Y; SIMON, S.L. *Thermochim Acta*, 437, 179 (2005).

MIRANDA, Francisco Alberto Alencar. **Síntese e caracterização de poliéster de norbixina e etileno glicol**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. Teresina, 2015.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. Rio de Janeiro, Escola de Química, UFRJ, 2002.

NELSON, J.; **Current Opinion in Solid State and Materials**, Science 2002, 6, 87.

PARIZE, A. L. **Microesferas de quitosana contendo corante urucum preparadas pelas técnicas de coacervação, impregnação e spray drying**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PETRIE, E. M. **Synthetically designed hot melt adhesives – polyamides and polyesters**, 2007.

PEZZIN, A.P.T. **Obtenção e caracterização de blendas de poli(dioxanona)/poli(L-ácido láctico) (PPD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco reabsorvível**. Dissertação de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 2001.

POPESCU, M.C, Vasile, C., Filip, D., Macocinschi, D., Singurel, Gh. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 94, p. 1156-1163, 2004.

RIOS, A. O.; MERCADANTE, A. Z. **Otimização das condições para obtenção de padrão de bixina e das etapas de extração e saponificação para quantificação de bixina em “snacks” extrusados por CLAE**. Alimentos e Nutrição, Araraquara, v. 15, n. 3, p. 203-213, 2004.

SANCHEZ, E.M.S., ANGELINI, J.M.G., **Degradação térmica do PBT: alterações na cristalinidade e na resistência ao impacto**, Anais da 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, v.1, QM 87, 1998.

SANTANA, Ruth Campomanes. **Análise instrumental aplicada a polímeros: material de apoio à disciplina de análise instrumental aplicada a polímeros**. Projeto UFRGS EAD (2009). Disponível em: <https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/index.html> (acesso: setembro/2015)

SANTOS, S. F. **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM**. Rio de Janeiro, 2005. 70p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

SCOTTER, M. J. Food Chemistry. 53: 177-185, 1995.

SHAH, A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. **Biological degradation of plastics: a comprehensive review**. Biotechnology Advances, Nova Iorque, v. 26, p. 246-265, 2008.

SILVA JÚNIOR, C.T.S; ASAD, L.B.M.O; OLIVEIRA, E.B. Antigenotoxic and antimutagenic potential of an annatto pigment (norbixin) against oxidative stress. **Genetic Molecular Research**. v.4, n. 1, p. 94-98, 2005.

SILVA, P.I.; NACHTIGALL, AM; STRINGHETA, PC. **Fatores que influenciam a reação de saponificação dos carotenóides presentes no urucum (Bixa orellana L.)**, Ciências Agrotécnicas Lavras, v. 33, Ed. Especial, p. 1892-1897, 2009.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 7^a. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2006.

SKEIST, I. Ed. **Handbook of adhesives**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 478-498 p.

SOARES, B.G.; Lucas, E.F.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro, epapers, 2001.

SPIER, Vivian Cristina. **Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copoliésteres biodegradáveis**. Dissertação de mestrado. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2005.

SPINACE, Márcia Aparecida da Silva; DE PAOLI, Marco Aurelio. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Quím. Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

TSUJI, H., SUZUYOSHI, K., **Polymer Degradation and Stability**, vol. 75, p. 347-355, 2002.

UFMG. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/Rodrigo/dentalmat.htm>> Acesso em 15/06/2015.

VOGELSANGER JR., N.; FURLAN, S.A.; SCHNEIDER A.L.S.; PIRES, A.T.N.; PEZZIN, S.H.; PEZZIN, A.P.T. **Revista Matéria**, vol. 9, n. 4, p. 370-377, 2004.

YAMAKI, Sahori B.; PEDROSO, Andréa G.; ATVARIS, Teresa D. Z.. **O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química)**. Quím. Nova, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 330-334, 2002.