

Universidade de Brasília - UnB
Instituto de Química
Laboratório de Pesquisa em Polímeros



**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE PS/ β -CAROTENO E PS/ÁCIDO
OLÉICO COM PS/ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS
PS/ÓLEO DE AÇAÍ (*Euterpe oleraceae* Mart)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
NIZAMARA SIMENREMIS PEREIRA

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Brasília - 2008

Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química
Laboratório de Pesquisa em Polímeros

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE PS/ β -CAROTENO E PS/ÁCIDO
OLÉICO COM PS/ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa*) E
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS
PS/ÓLEO DE AÇAÍ (*Euterpe oleraceae* Mart)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
NIZAMARA SIMENREMIS PEREIRA

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Brasília - 2008

*A Deus, por ser a minha força todas as vezes em que penso em desistir....
A minha mãe Glória Moreira (in memoriam), pelo exemplo de vida que deixou e
por tudo que me ensinou em pouco tempo.
Aos meus irmãos Nanderson e Nayhara pelo incentivo nesta caminhada e por
estarem sempre por perto.*

AGRADECIMENTOS

À professora Maria José pela orientação, paciência e amizade nestes dois anos de trabalho.

À Roseany pela convivência, amizade e disponibilidade para diversas discussões, sendo sempre prestativa em todos os momentos.

À Jussara pela amizade e discussões sobre diversos assuntos.

À Viviane pela convivência e momentos de descontração no LabPol.

À Marina pela simplicidade e idéias que muito contribuíram para este trabalho.

À Adriana, Felipe, Gabriel, Robson, Pámela, Érica e Dani pela companhia e amizade.

À professora Edi Mendes e ao Wagner Martins pela aquisição dos difratogramas de raio X.

Aos funcionários do Instituto de Química em especial ao Júnior, Jean e ao Thiago pelo apoio e assistência.

Ao Faustino pelo apoio e pela disposição de sempre nos auxiliar no LabPol.

Ao professor Ádamo Ferreira do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia e ao professor Paulo César de Moraes do Instituto de Física da Universidade de Brasília pela aquisição dos espectros de fotoluminescência.

Ao professor Aderbal Carlos de Oliveira do Instituto de Física da Universidade de Brasília pela obtenção do espectro de fotoacústica.

À Ana Cristina da EMBRAPA pela aquisição das micrografias de MEV.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

Materiais poliméricos são usados em muitos segmentos da vida e por isso o interesse dos pesquisadores na produção de novos polímeros com novas aplicações. Dentre os polímeros mais utilizados, está o poliestireno (PS) que é uma resina termoplástica. Apesar de oferecer muitas propriedades que justificam o seu uso, o PS não possui propriedades ópticas. A adição de óleos vegetais como óleo de buriti e açaí promove o surgimento de propriedades ópticas no PS. O objetivo geral deste trabalho é adicionar β -caroteno e ácido oléico, principais componentes do óleo de buriti, ao PS nas concentrações 2, 5, 8, 15 e 45 % e investigar os materiais obtidos, comparando-os com PS/óleo de buriti. Além disso, o trabalho se propõe ao estudo do PS modificado com o óleo de açaí. Os materiais foram preparados e caracterizados por análise térmica (TG/DTG, DSC e TMA), DRX, MEV, PL. Os materiais PS/óleo de açaí foram analisados, além dessas técnicas, por PAS. Os resultados indicaram que β -caroteno e ácido oléico diminuem a estabilidade térmica do PS e são responsáveis pela redução na T_g do PS. Análises de DRX não detectaram mudanças nas regiões amorfas do polímero. Já, as micrografias revelaram diferenças entre as superfícies das misturas e do PS. O β -caroteno mostrou maior dispersão no PS e o ácido oléico encontra-se encapsulado na matriz polimérica, a semelhança do óleo de buriti. Os materiais PS/ β -caroteno 15 e 45 % apresentaram PL entre 550 e 950 nm, enquanto que, as amostras com 2, 5 e 8 % de β -caroteno e PS/ácido oléico não exibiram PL nesta região do espectro. A modificação do PS com óleo de açaí resultou em materiais mais quebradiços com T_g inferior à do PS e com maior estabilidade térmica. O óleo de açaí e a Chl apresentaram espectros de PL similares com emissão nas regiões de 670 a 675 nm e 715 a 730 nm. Os materiais de PS/óleo de açaí exibiram as mesmas emissões, comprovando a incorporação do óleo na matriz do PS. As análises por PAS de PS/óleo de açaí revelaram bandas de absorção de baixa intensidade, sendo estas contribuições da Chl presente no óleo vegetal. Contudo, foi observado que a Chl sofre um processo de degradação na matriz polimérica, promovendo mudança de cor do material e redução em suas propriedades ópticas.

ABSTRACT

Polymeric materials are used in many segments of life and therefore the interest of researchers in the production of new polymers with new applications. Among the most widely used polymers, it is the polystyrene (PS) a thermoplastic resin. Despite of to offer many properties that justify its use, the PS does not have optical properties. The addition of vegetable oils such as buriti and acai oil promoter the appearance of optical properties in the PS. The main objective of this work is to add β -carotene and oleic acid, main constituents of buriti oil in the PS at concentrations 2, 5, 8, 15 and 45 % followed by the of investigation the materials by comparing of with PS/buriti oil. In addition, work is proposed to study the PS modified with acai oil. All materials were prepared and characterized by thermal analysis (TG/DTG, DSC and TMA), DRX, SEM, PL. The PS/acai oil materials were also analyzed by PAS. The results indicated that β -carotene and oleic acid reduce the thermal stability of the PS and are responsible for the decrease in T_g of the PS. DRX analysis not detected changes in the amorphous regions of the polymer. On the other hand, the micrographs revealed differences between the surfaces of mixtures and the PS. The β -carotene showed greater dispersion in PS while oleic acid is encapsulated in polymeric matrix, as the buriti oil. The materials PS/ β -carotene 15 and 45 % were PL between 550 and 950 nm, while the samples with 2, 5 and 8% of β -carotene and PS/oleic acid did not exhibited PL in this region of the spectrum. The modification of the PS with acai oil resulted in materials less flexibles with T_g below of the PS and greater thermal stability. The acai oil and the Chl showed similar spectra of PL with emission in the region of 670 to 675 nm and 715 to 730nm. The materials of PS/acai oil exhibited the same emission, proving the incorporation of oil in the matrix of the PS. Analyses by PAS, of the PS/acai oil revealed absorption of low intensity, and these are contributions of Chl present in the vegetable oil. However, it was observed that the Chl undergoes a process of degradation in the polymeric matrix, promoting change in the color and material reduction in their optical properties.

ÍNDICE

	Página
Lista de Esquemas	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	xiv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.1 Contextualização do Trabalho	2
1.2 Objetivos do Trabalho.....	3
1.2.1 Objetivo Geral	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 Estruturação do Trabalho	4
2. REVISÃO TEÓRICA	6
2.1 Polímeros.....	6
2.2 Um breve Histórico	6
2.3 O Poliestireno	7
2.3.1 Degradação do PS.....	8
2.4 Óleos Vegetais	10
2.4.1 Óleo de Buriti	12
2.4.2 Óleo de Açaí	15
2.5 A Clorofila e seus Derivados.....	18
2.6 A Estabilidade dos Óleos Vegetais.....	22
2.7 Propriedades de Absorção e Fotoluminescente de Óleos Vegetais	24
2.7.1 O que acontece quando uma molécula absorve luz?	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Materiais	29
3.2 Instrumentação Utilizada	29
3.3.1 Preparação dos Materiais PS/óleo de buriti, PS/ácido oléico, PS/ β -caroteno e PS/óleo de açaí.....	29
3.3.2 Extração da clorofila.....	31
3.4 Caracterização do Óleo de Açaí e dos Materiais Obtidos.....	31
3.4.1 Transesterificação dos triacilgliceróis.....	31
3.4.1 Termogravimetria (TG).....	32

3.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
3.4.3	Análise Termomecânica (TMA)	32
3.4.4	Microscopia Eletrônica (MEV)	33
3.4.5	Difração de Raios X (DRX)	33
3.4.6	Fotoluminescência (PL).....	33
3.4.7	Fotoacústica (PAS)	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	Caracterização dos materiais PS/óleo de buriti, PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico.	37
4.1.1	Análise Térmica	37
4.1.1.1	Termogravimetria (TG)/Termogravimetria derivada (DTG).....	37
4.1.1.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
4.1.1.3	Análise Termomecânica (TMA)	47
4.1.2	Difração de Raios X (DRX)	53
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.1.4	Fotoluminescência (PL).....	62
4.2	Caracterização do Óleo de Açaí e dos Materiais PS/óleo de açaí.....	65
4.2.1	Caracterização do Óleo de Açaí.	65
4.2.1.1	Cromatografia em Fase Gasosa e Espectrometria de Massa (CG-MS) do Óleo de Açaí.....	65
4.2.1.2	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).	65
4.2.1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	66
4.2.1.4	Fotoluminescência do Óleo de Açaí.	67
4.2.2	Caracterização dos Materiais de PS/óleo de Açaí	69
4.2.2.1	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).	70
4.2.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	72
4.2.2.3	Difração de Raios X (DRX).....	73
4.2.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
4.2.2.5	Fotoluminescência (PL)	76
4.2.2.6	Espectroscopia de Fotoacústica (PAS)	80
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	83
5.1	Conclusões	83
5.2	Perspectivas	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formação do poliestireno a partir do estireno.	7
Esquema 2. Fotodegradação do PS na presença de ar, formando macrorradicais peróxidos e depois hidroperóxidos.....	8
Esquema 3. Deslocamento de elétrons π em radicais de polienos.....	9
Esquema 4. Formação de quinometanos no PS, provocando amarelamento do polímero.	9
Esquema 5. Caminhos da degradação da Chl nos alimentos.	22
Esquema 6. Processo de formação do estado tripleto da Chl ou da Bchl e processo de <i>quenching</i> da Chl e <i>scavenging</i> do oxigênio singlete.	23
Esquema 7. Seqüência da preparação dos materiais estudados.....	30
Esquema 8. Estruturas primárias e catabólitos finais da Chl a de acordo com a degradação enzimática do feoforbídeo a oxigenase.	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes tipos estruturais de lipídeos.	10
Figura 2. Buritizeiro – Família das palmáceas.....	12
Figura 3. Estrutura molecular do β -caroteno.	14
Figura 4. Estrutura molecular da vitamina A.....	14
Figura 5. Açazeiro – Família das palmáceas.....	16
Figura 6. Estrutura das ACNs – Cátion flavilium.	17
Figura 7. Estruturas da glicose, rutinose e sambubiose.	17
Figura 8. Estrutura da Chl <i>a</i>	19
Figura 9. Cadeia fitol da Chl.	20
Figura 10. Estrutura da (a) Chl <i>a</i> e (b) Chl <i>b</i>	21
Figura 11. Estrutura e obtenção da feofitina <i>a</i> , a partir da Chl <i>a</i>	21
Figura 12. Diagrama simplificado de Jablonski.	25
Figura 13. Espectro eletrônico da Chl <i>a</i> e feofitina <i>a</i> , $7,5 \times 10^{-6}$ mol. L ⁻¹ , a 30 °C, em acetona.....	27
Figura 14. Imagens digitais dos materiais (a) PS puro; e PS/óleo de buriti: (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45%.	36
Figura 15. Imagens digitais dos materiais de PS/ β -caroteno: (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 15 e (e) 45%.	36
Figura 16. Imagens digitais dos materiais de PS/ácido oléico: (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 15 e (e) 45%.	37
Figura 17. Curvas TG para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	38
Figura 18. Curvas TG para o ácido oléico, vitamina E (comercial) e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	38
Figura 19. Curvas DTG para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	39
Figura 20. Curvas TG para os materiais PS, PS/ β -caroteno e β -caroteno. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	40
Figura 21. Curvas DTG para os materiais PS, PS/ β -caroteno e β -caroteno. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	41

Figura 22. Curvas de TG para o PS, PS/ácido oléico e ácido oléico puro. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	42
Figura 23. Curvas de DTG do PS, PS/ácido oléico e ácido oléico puro. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	43
Figura 24. Curvas de DSC para o PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	44
Figura 25. Curvas de DSC dos materiais PS e PS/β-caroteno. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	45
Figura 26. Curvas DSC para os materiais PS e PS/ácido oléico. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	46
Figura 27. Triplicata das curvas de TMA para: (a) PS; PS/óleo de buriti (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45 %. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	48
Figura 28. Dados de TMA para PS e PS/óleo de buriti no modo penetração. .	49
Figura 29. Triplicata das curvas de TMA para: (a) PS; PS/β-caroteno (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45 %. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	50
Figura 30. Dados de TMA para PS e PS/β-caroteno no modo penetração.....	51
Figura 31. Triplicata das curvas de TMA para: (a) PS; PS/ácido oléico (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45 %. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	52
Figura 32. Dados de TMA para PS e PS/ácido oléico no modo penetração.	53
Figura 33. Difratomogramas de raios X para o PS e os materiais PS/óleo de buriti.....	54
Figura 34. Difratomogramas de raios X para o PS, PS/β-caroteno e β-caroteno puro.....	55
Figura 35. Difrátograma de raios X da fita de dupla face.	55
Figura 36. Difratomogramas de raios X para o PS e os materiais PS/ácido oléico.....	56
Figura 37. Micrografias por MEV do PS puro (a) x 1000 e (b) x 3000.....	57
Figura 38. Micrografias por MEV de PS/β-caroteno 8 % (c) x 3000 e (d) x 5000.....	58
Figura 39. Micrografias por MEV de PS/β-caroteno 45 % (e) x 3000 e (f) x 5000.....	59
Figura 40. Micrografias por MEV de PS/ácido oléico 8 (g) x 1000 e (h) x 3000.....	60
Figura 41. Micrografias por MEV de PS/ácido oléico 45 % (i) x 150	

e (j) x 1000.	61
Figura 42. Espectros de fotoluminescência dos materiais de PS/ β -caroteno...	63
Figura 43. Curvas TG/DTG para o óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	66
Figura 44. Curva de DSC para o óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	67
Figura 45. Espectro de PL do óleo de açaí.	68
Figura 46. Espectro de PL da clorofila.	68
Figura 47. Imagens digitais dos materiais PS/óleo de açaí (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 15 e (e) 45%.	69
Figura 48. Imagens digitais de PS/óleo de açaí 45 %, (a) após 8 dias e (b) após 9 meses de produzido.	70
Figura 49. Curvas TG para PS, PS/óleo de açaí e óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	70
Figura 50. Curvas DTG para PS, PS/óleo de açaí e óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	71
Figura 51. Curvas de DSC para PS, PS/óleo de açaí e óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	72
Figura 52. Difrátogramas de DRX para o PS e PS/óleo de açaí.	73
Figura 53. Micrografias por MEV dos materiais PS/óleo de açaí 8 % (a) x 500 e (b) x 3000.	74
Figura 54. Micrografias por MEV dos materiais PS/óleo de açaí 45 % (a) x 500 e (b) x 100.	75
Figura 55. Espectros de PL para os materiais PS/óleo de açaí, óleo de açaí e Chl.	76
Figura 56. Espectros de PL para os materiais PS/óleo de açaí, após 13 meses de produzidos, óleo de açaí e Chl.	78
Figura 57. Espectros de PAS para o PS e PS/óleo de açaí.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Símbolos e estruturas dos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.	11
Tabela 2. Concentração de carotenóides encontrados no óleo de buriti.....	13
Tabela 3. Principais ácidos graxos encontrados no óleo de buriti.....	13
Tabela 4. Estruturas químicas de antocianinas no açaí congelado.....	17
Tabela 5. Composição de ácidos graxos na polpa do açaí.	18
Tabela 6. Valores de T_d e perda de massa para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti.	39
Tabela 7. Valores de T_{onset} , T_d e perda de massa para os materiais PS e PS/ β -caroteno.	41
Tabela 8. Valores de T_{onset} , T_d e perda de massa para os materiais PS, PS/ácido oléico e ácido oléico.....	43
Tabela 9. Valores de T_g e das temperaturas de transição de fase (T_{FO}) dos materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti.	45
Tabela 10. Valores de T_g para o PS e PS/ β -caroteno.	46
Tabela 11. Valores de T_g para o PS e PS/ácido oléico.	47
Tabela 12. Valores da T_a para PS e PS/óleo de buriti.....	49
Tabela 13. Valores da T_a para PS e PS/ β -caroteno.	51
Tabela 14. Valores da T_a para PS e PS/ácido oléico.	53
Tabela 15. Composição de ácidos graxos saturados e insaturados do óleo de açaí.	65
Tabela 16. Valores de T_{onset} , T_d e perda de massa para o PS, PS/óleo de açaí e óleo de açaí.....	71
Tabela 17. Valores de T_g para o PS e PS/óleo de açaí.....	72
Tabela 18. Valores dos $\lambda_{máx}$ de emissão para os materiais PS/óleo de açaí, óleo de açaí e Chl.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ACNs	Antocianinas
AO	Ácido Oléico
AT	α -tocoferol
AP	Ácido Palmítico
BC	β -caroteno
Chl	Clorofila
CI	Conversão Interna
CIS	Cruzamento Intersistema
CG-MS	Cromatografia Gasosa-Espectroscopia de Massa
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
FTD	Terapia Foto-Dinâmica
FCCs	Catabólitos de clorofila fluorescentes
GPC	Cromatografia de Fase Gasosa
HLPC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NDR	Resistência Diferencial Negativa
NC	Nitrocelulose
NCCs	Catabólitos de Clorofila não Fluorescentes
OLEDs	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz
PL	Fotoluminescência
PAS	Espectroscopia de Fotoacústica
PS	Poliestireno
PMMA	Poli(metacrilato metila)
PVA	Poli(vinil álcool)
RCCs	Catabólitos de Clorofila Vermelhos
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TMA	Análise Termomecânica
THF	Tetrahidrofurano

T_a	Temperatura de amolecimento
T_d	Temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima
T_g	Temperatura de transição vítrea

**Capítulo
1
Introdução e Objetivos**

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Contextualização do Trabalho

Os polímeros fazem parte do cotidiano desde épocas remotas. Antes da segunda guerra mundial, os polímeros naturais eram mais utilizados. A partir desse período, a produção de polímeros sintéticos se desenvolveu bastante, na tentativa de procurar substituintes para os materiais de origem natural e desenvolver novos materiais para diversas aplicações tecnológicas.

A importância dos polímeros na vida atual é incontestável. Hoje, a maior parte dos materiais que utilizamos são polímeros. Os plásticos, por exemplo, são polímeros que possuem propriedades, que dificilmente outros materiais apresentam, além de terem uma diversidade de aplicações.

Entretanto, esses materiais não possuem propriedades como luminescência e condutividade elétrica. O desenvolvimento de materiais poliméricos que atendam a esta nova expectativa tem despertado a atenção de vários pesquisadores e está se tornando uma área de grande investimento financeiro e intelectual nos últimos tempos. A idéia é produzir materiais poliméricos com características não usuais aos polímeros em geral, como luminescência, condutividade elétrica e memória. Estas propriedades na maioria das vezes não são obtidas a partir da síntese de novos polímeros, mas simplesmente promovendo modificações em polímeros já sintetizados.

A utilização de materiais orgânicos em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos é objeto de pesquisas há quase 20 anos. Esses novos materiais receberam o nome de *organic light-emitting diodes* (OLEDs), ou diodos orgânicos emissores de luz, e encontram-se nas telas de telefones celulares e tocadores de MP3. Excelente qualidade de imagem, alto brilho com baixo consumo de energia, leveza, respostas mais rápidas e vida útil de dezenas de milhares de horas são suas principais vantagens, em relação aos dispositivos convencionais. A aplicação destes dispositivos não se restringe aos aparelhos eletrônicos, como celulares, MP3, televisores entre outros, mas também na composição de sensores que têm a finalidade de verificar a qualidade da água com precisão, rapidez, baixo custo e simplicidade, identificando substâncias poluentes, como pesticidas e metais pesados. A edição da revista *Times* de

2002 aponta os OLEDs como uma das dez tecnologias que poderá melhorar o planeta neste século.

1.2 Objetivos do Trabalho

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a modificação de um polímero sintético, no caso, o poliestireno (PS) com o β -caroteno e o ácido oléico, substâncias presentes no óleo de buriti, e no óleo de açai (*Euterpe oleracea Mart*).

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- incorporar β -caroteno e ácido oléico na matriz de PS, produzindo, respectivamente, os materiais PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico;
- avaliar a incorporação do β -caroteno e do ácido oléico no PS por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais obtidos por fluorescência nas regiões do visível;
- comparar as propriedades térmicas, morfológicas e ópticas dos materiais de PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico com os materiais PS/óleo de buriti estudados anteriormente;
- incorporar óleo de açai na matriz de PS, produzindo os materiais PS/óleo de açai, em diversas concentrações;
- avaliar a incorporação do óleo de açai por análise térmica (TG e DSC) e por MEV;
- investigar as propriedades ópticas dos materiais na região por espectroscopia de fotoacústica (PAS) e espectroscopia de fotoluminescência (PL);
- propor aplicações tecnológicas para os materiais produzidos.

1.3 Estruturação do Trabalho

Esta dissertação é constituída de cinco capítulos. O primeiro de caráter introdutório, apresenta a contextualização geral do trabalho, assim como os objetivos gerais e específicos.

O segundo capítulo é uma breve revisão teórica que engloba definição de polímeros, processos de degradação do PS, características gerais dos óleos vegetais, bem como suas composições químicas e propriedades ópticas. Como o óleo de açaí é um material pouco estudado, este capítulo relata alguns componentes existentes na polpa do fruto como as antocianinas e a presença de clorofila nesse óleo vegetal. Também são discutidas as propriedades de absorção e fotoluminescência do β -caroteno e da clorofila, pigmentos encontrados em grande quantidade, respectivamente, no óleo de buriti e de açaí.

No terceiro capítulo, estão descritas as metodologias adotadas para a incorporação do óleo de buriti, β -caroteno, ácido oléico e óleo de açaí na matriz polimérica de PS, como também para a caracterização dos materiais obtidos.

Os resultados e discussões são apresentados no quarto capítulo, enquanto que as conclusões finais da pesquisa, assim como as sugestões para trabalhos futuros constituem o quinto capítulo.

Capítulo
2
Revisão Teórica

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros

A palavra polímero é originada do grego e significa muitas partes e foi designada por Berzelius, em 1832, para nomear compostos com pesos moleculares múltiplos. Um polímero é uma macromolécula caracterizada pelo seu tamanho, suas interações intra e intermoleculares e por sua estrutura química. Possuem unidades repetidas ligadas por ligações covalentes ao longo da cadeia principal. Pode-se dizer que todo polímero é uma macromolécula, mas nem toda macromolécula é um polímero. Há semelhança entre os dois conceitos, no entanto, macromoléculas podem ser definidas como sendo moléculas grandes, de alto peso molecular que podem ou não ter unidades químicas repetidas.¹

2.2 Um breve Histórico

A partir do século XIX, existem vários registros sobre descobertas de muitos polímeros. Em 1845, Friedrich Schonbein estava fazendo experimentos com misturas de ácido nítrico e sulfúrico, quando, acidentalmente, derramou essa mistura de ácidos no chão e limpou com um avental de algodão. Em seguida, colocou o avental para secar em cima do fogão e, depois de um tempo, o avental explodiu. Schonbein descobriu então a nitrocelulose que foi utilizada em explosivos naturais.

Posteriormente, com o controle do processo de nitrção, foram obtidas diferentes nitroceluloses, desde as que possuíam maior conteúdo de nitrato aos materiais colódio e celulóide de baixo conteúdo de nitrato. O colóide, uma mistura de nitrocelulose, água e etanol, foi amplamente utilizado no início da fotografia, enquanto que a celulóide (nitrocelulose e cânfora) foi um dos primeiros plásticos de sucesso utilizado como filme cinematográfico.²

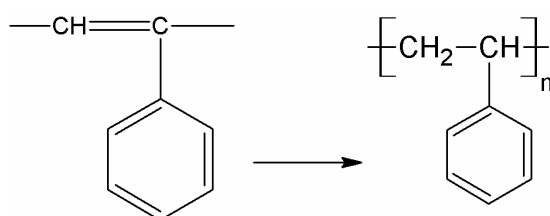
Mas, o sucesso dos polímeros e o que realmente mudou a história da humanidade veio com a descoberta do norte-americano Charles Goodyear, em 1839, quando misturou enxofre em pó como agente secante da borracha natural, obtendo desta forma, uma borracha rígida, estável e elástica. Este processo ficou conhecido como vulcanização.²

Em 1907, Leo Baeleland na tentativa de criar uma versão sintética da laca, material utilizado como conservante de madeira, produziu a *bakelite* ou baquelita, um material termofixo, ou seja, quando moldado sua forma é fixa, ao contrário dos materiais termoplásticos que podem ser fundidos e moldados quase que indefinidamente.² Já durante a segunda guerra mundial, muitos produtos naturais tiveram pouca demanda e provocaram um aumento de esforço para produzir novos materiais.²

Hoje os materiais poliméricos são usados em quase todos os segmentos da vida e as pesquisas para produção de novos polímeros são intensas e despertam interesses de grandes indústrias mundiais.

2.3 O Poliestireno

O poliestireno (PS) teve grande importância no início da segunda guerra mundial e na década de 90, graças às suas propriedades, como baixa condutibilidade elétrica, transparência, baixo custo e resistência a alguns ácidos fortes, e foi um dos termoplásticos mais consumidos.³ O PS é obtido através da polimerização do estireno (Esquema 1). O monômero de baixo peso molecular tem a composição de C_8H_8 e o n é o número das suas unidades repetidas no polímero.



Esquema 1. Formação do poliestireno a partir do estireno.

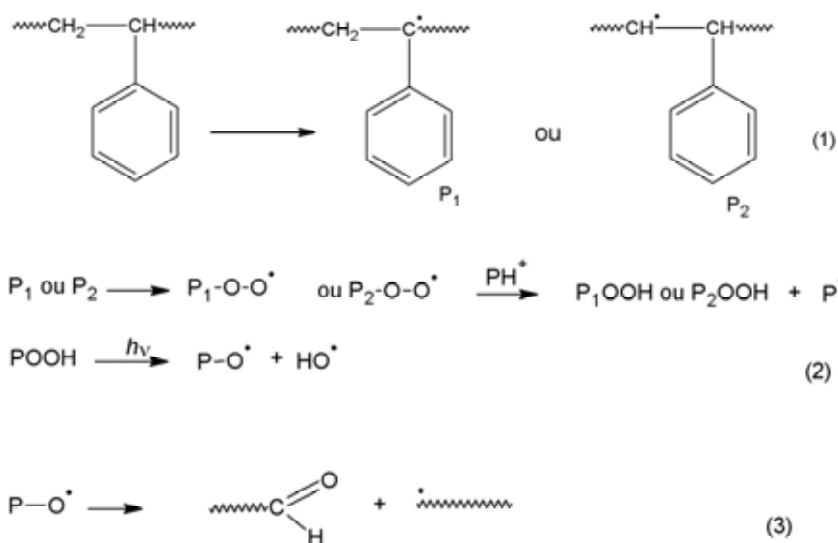
A polimerização do estireno pode ocorrer em suspensão ou em massa. No primeiro caso, o monômero é suspenso em água com um iniciador solúvel em estireno, produzindo pequenas gotas por agitação mecânica, estabilizadas por materiais que possuem solubilidade em água, sendo removidas por lavagem ou filtração.³ A polimerização em massa é realizada na presença de iniciadores em um reator, chegando a um rendimento de conversão acima de 80%.³

2.3.1 Degradação do PS

O resultado de interações complexas do efeito de radiação, temperatura, umidade e outros fatores do ambiente é conhecido como degradação.⁴ Os polímeros sofrem degradação, tendo sua vida útil limitada, dependendo da agressão sofrida pelo ambiente. Essa degradação pode envolver reações fotoquímicas, onde fótons de radiação ultravioleta solar e oxigênio promovem a quebra das cadeias moleculares.⁴

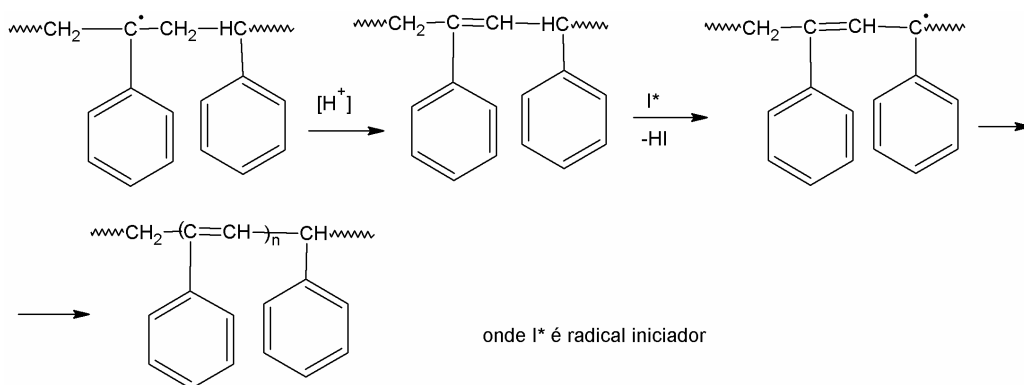
A fotólise do PS no estado sólido depende da mobilidade dos radicais livres dentro da matriz e de sua recombinação bimolecular.⁵ O PS absorve fortemente na região abaixo de 280 nm e esta absorção é atribuída aos anéis aromáticos enquanto que as outras partes do polímero (CH-, CH₂) não absorvem luz na região de 200 a 280 nm. As reações que envolvem irradiação ultravioleta ocorrem via absorção direta de fótons pelo PS, para gerar estados excitados com energia suficiente para produzir a cisão homolítica de algumas ligações da cadeia polimérica. Isto resulta na produção de radical fenil e átomos de hidrogênio que poderão aumentar a quebra da cadeia principal.⁵

Os macroradicais formados como resultados da fotodegradação na presença de ar reagem com o oxigênio, produzindo macroperoxiradicais e posteriormente hidroperóxidos. Depois de suas dissociações em radicais alcoxi e hidroxí, os grupos C=O e OH são criados na cadeia polimérica (Esquema 2).⁶



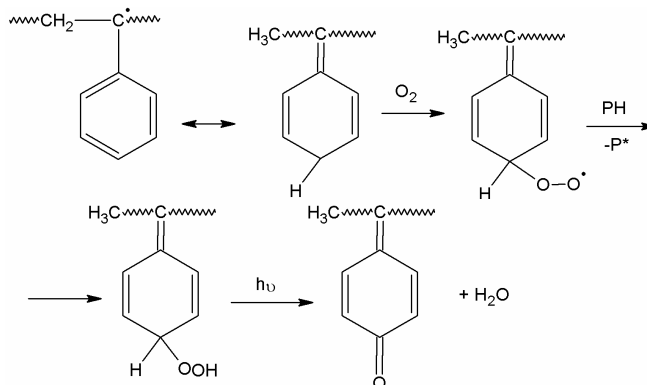
Esquema 2. Fotodegradação do PS na presença de ar, formando macroradicais peróxidos e depois hidroperóxidos.

Considerando as reações anteriores, ligações duplas aparecem no PS durante a sua exposição à radiação UV. Neste primeiro passo de degradação radicais macroalil são originados de radicais alkyl e obtém-se uma seqüência de polienos com números de ligações duplas variadas nas reações da cadeia. Os radicais de polienos são mais estáveis termicamente, devido à deslocalização dos elétrons π (Esquema 3).⁶



Esquema 3. Deslocamento de elétrons π em radicais de polienos.

Esta seqüência de polienos gera um aumento na absorbância, em regiões do UV-Vis, e um deslocamento da banda de absorção do PS degradado para comprimentos de onda maiores. Este deslocamento batocrômico aumenta a sensibilidade do polímero na região da luz visível. Esta reação pode ser observada visualmente pelo amarelamento da amostra. Outra explicação para o amarelamento da amostra é a formação de grupos quinometanos no PS iluminado com radiação UV, como pode ser visto pelo esquema 4.⁶



Esquema 4. Formação de quinometanos no PS, provocando amarelamento do polímero.

Apesar do PS sofrer fotodegradação sua aplicabilidade é imensa. Ele é utilizado em artigos industriais como peças de máquinas, caixas de rádio, veículos, ventiladores, refrigeradores, motores elétricos, peças para aparelhos eletrônicos e de telecomunicações, saltos e solas de sapato. Outras aplicações de grande valor que podem ser citadas são: caixas, tampas, embalagens de proteção contra choque, copos, talheres, réguas, estojos, brinquedos e artigos descartáveis como garrafa de refrigerantes, escova dental, entre outros.³

Tentar mudar as propriedades térmicas ou fotoluminescentes deste polímero, utilizando óleos da Amazônia é ao mesmo tempo propor uma ampliação de sua aplicabilidade no mercado bem como divulgar as riquezas que podem ser obtidas na floresta amazônica. No entanto, é bom frisar a necessidade de um desenvolvimento sustentável, com o objetivo de retirar da natureza somente aquilo que ela consegue repor, permitindo desta forma viver em harmonia com meio ambiente, sem que ocorra a sua depreciação e nem exploração das comunidades que habitam a região.

2.4 Óleos Vegetais

Os lipídeos são compostos produzidos por sistemas biológicos que se dissolvem em solventes apolares. Diferentemente das proteínas e carboidratos, eles podem assumir diversos tipos estruturais, como ilustrado na Figura 1.⁷

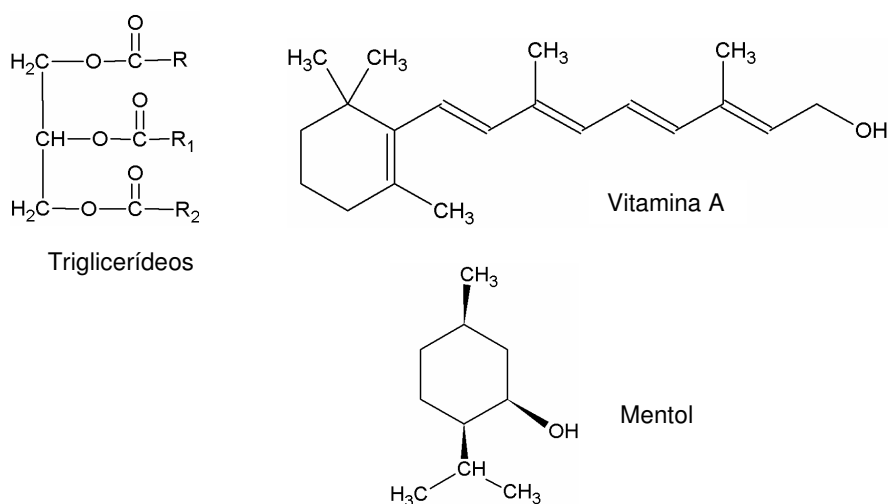
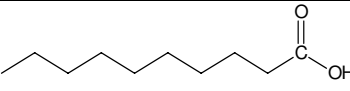
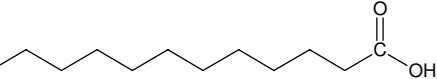
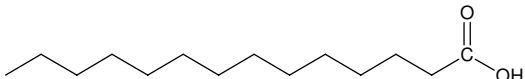
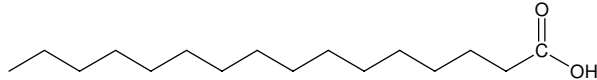
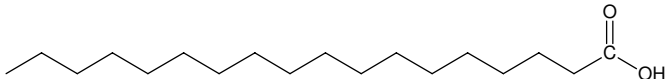
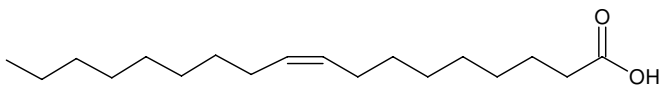
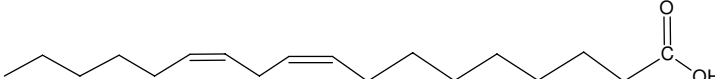
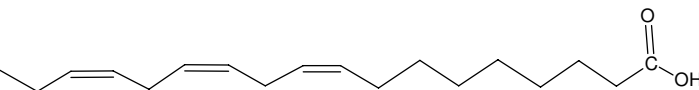


Figura 1. Diferentes tipos estruturais de lipídeos.

No entanto, uma pequena parcela de lipídeos extraída por solventes apolares é formada por ácido carboxílico de cadeia longa. A maioria desses ácidos, de origem biológica, encontra-se na forma de triacilgliceróis ou ésteres de glicerol. Os triacilgliceróis líquidos são chamados de óleos enquanto que o sólido é conhecido como gordura.⁷ Normalmente, os ácidos graxos naturais não têm cadeia ramificada e possuem um número par de átomos de carbonos. Alguns apresentam cadeia insaturada e, neste caso, as posições das duplas ligações estão geralmente na configuração *cis* e ocorrem comumente entre os átomos C₉-C₁₀, C₁₂ ou C₁₅, enquanto que, ligações triplas em ácidos graxos são extremamente raras.⁷ A Tabela 1 apresenta os principais ácidos graxos encontrados nos óleos e gordura.

Tabela 1. Símbolos e estruturas dos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.^{7,10}

Ácido	Símbolo	Fórmula Estrutural
Cáprico	C10:0	
Láurico	C12:0	
Mirístico	C14:0	
Palmítico	C16:0	
Esteárico	C18:0	
Oléico	C18:1	
Linoléico	C18:2	
Linolênico	C18:3	

Na representação desses compostos o primeiro número indica o tamanho da cadeia carbônica e segundo o número de insaturações, separados

por dois pontos. Por exemplo, o ácido oléico tem dezoito átomos de carbono e uma dupla ligação, portanto sua representação é C18:1.⁸

Os ácidos graxos saturados possuem interações van der Waals, do tipo forças de London, mais fortes o que lhes confere pontos de ebulição elevados e, além do disso, se organizam facilmente na forma de cristais. Os ácidos graxos insaturados, no entanto, devido à configuração *cis* das duplas ligações que impõe uma rigidez na cadeia carbônica interferindo na organização cristalina e diminuindo as interações van der Waals entre as moléculas, apresentam um menor ponto de ebulição que os ácidos graxos saturados.⁷

Dentre os ácidos graxos insaturados, o ácido oléico é um dos ácidos mais importantes encontrados nas gorduras. Sua quantidade percentual pode ser superior a 50% dos ácidos totais de uma gordura e ainda é encontrado na gordura de todos os vegetais e animais. É insolúvel em água, bastante solúvel em etanol e éter sulfúrico e solúvel em benzeno e clorofórmio. O seu ponto de fusão (p.f) é em torno de 4 °C e o de ebulição (p.e) próximo a 286 °C.⁹

2.4.1 Óleo de Buriti

O buriti (*Mauritia flexuosa* L.) é uma palmeira (Figura 2) presente em maior proporção na região Amazônica no Brasil que fornece materiais para uma variedade de aplicações, como frutos para produzir licores, vinhos e até raízes para uso medicinal.¹⁰



Figura 2. Buritizeiro – Família das palmáceas.

O óleo extraído do fruto é de grande interesse, devido suas propriedades físicas e químicas. O óleo de buriti extraído da polpa do fruto com CO₂ supercrítico revela uma alta concentração de tocoferóis e carotenóides.¹¹ Dentre os carotenóides, o β-caroteno é o que se encontra em maior quantidade (Tabela 2), sendo o responsável pela cor alaranjada do óleo.¹⁰⁻¹² Além disso, o óleo de buriti possui em sua composição química alta concentração de ácido oléico (Tabela 3) e este por sua vez encontra-se em maior parte sob a forma de triglicerídeos.^{10,12}

Tabela 2. Concentração de carotenóides encontrados no óleo de buriti.^{10,12}

Carotenóide	Concentração (ppm)
Fitoflueno	150 ± 8
α-caroteno	61±7
13-cis-β-caroteno	359 ± 27
<i>trans</i> - β-caroteno	672 ±10
9-cis- β-caroteno	150 ±18
ξ-caroteno	39 ± 3
β-zeacaroteno	38 ±1
δ-caroteno	11 ± 1
Mutacromo	45 ±1
β-10-apo-caroteno	70 ± 3
γ-caroteno	13 ±1
Zeaxantina	98 ± 4
Carotenóides totais	1.706 ± 54

Tabela 3. Principais ácidos graxos encontrados no óleo de buriti.¹³

Ácido	Quantidade (%)
Ácido palmítico	16,99
Ácido oléico	76,08
Ácido linoléico	2,33
Ácido esteárico	2,59

Os carotenóides encontrados no óleo de buriti fazem parte da classe de pigmentos encontrados em gorduras animais e vegetais. São divididos em duas famílias: os carotenos formados apenas por carbono e hidrogênio e as xantofilas, carotenos que possuem em sua estrutura átomos de oxigênio.^{9,14}

Os carotenóides possuem em sua estrutura oito unidades isoprênicas, onde a ligação isoprênica sofre uma reversão no centro da molécula e, conseqüentemente, dois grupos metílicos ficam separados por três átomos de carbono. São chamados de substâncias tetraterpênicas.⁹

A estrutura do β -caroteno possui 40 átomos de carbono com 11 ligações duplas conjugadas (Figura 3). É a partir do β -caroteno, pigmento encontrado na cenoura, na manga, no mamão, etc, que se obtém a vitamina A (Figura 4), essencial ao organismo humano.¹⁵

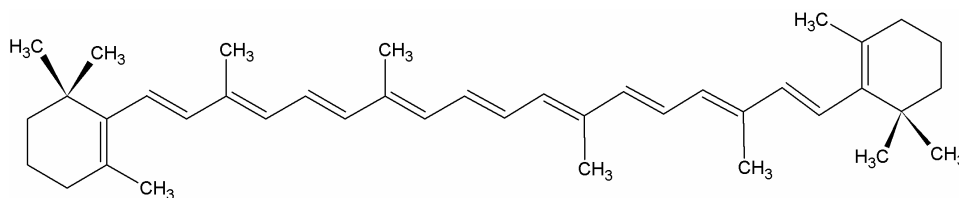


Figura 3. Estrutura molecular do β -caroteno.

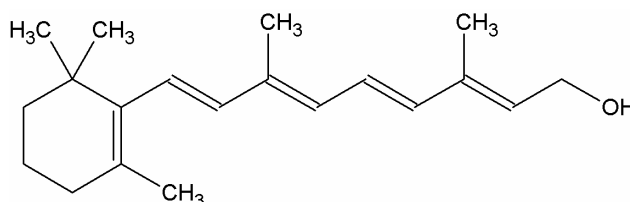


Figura 4. Estrutura molecular da vitamina A.

As ligações duplas dos carotenóides podem ocorrer na configuração *cis* ou *trans*, embora tenha uma ocorrência maior na natureza de carotenóides com ligações duplas na configuração *trans*.⁹

As propriedades anti-oxidantes dos carotenóides têm sido estudadas exhaustivamente. Nos últimos anos, pesquisas sobre os carotenóides revelaram que eles são responsáveis por evitar a peroxidação de lipídeos por sufocamento (*quenching*) do oxigênio singlete. A habilidade do *quenching* dos carotenóides depende de suas diferenças estruturais, como o número de ligações duplas; o tipo de cadeia final, acíclica (licopeno) ou cíclica (β -caroteno), e no caso dos carotenos que possuem anéis, dos substituintes

desses anéis. No entanto, o β -caroteno também pode provocar um aumento na quantidade de radicais livres e por isso, tem sido discutida a existência de propriedade pró-oxidantes desses compostos.^{16,17} Este efeito aumenta com a diminuição do potencial de oxidação dos carotenóides e com uma redução na taxa de varredura de radicais livres, uma vez que os carotenóides servem como varredores (*scavenging*) efetivos de tais radicais.¹⁷ Polyakov *et al*¹⁷ estudaram a participação de carotenóides em um ciclo de reação com o íon ferro e verificaram um aumento do rendimento de radicais totais. Na presença de Fe^{2+} , o efeito pró-oxidante, causado pelo carotenóide, aumenta com a redução do seu potencial de oxidação e de sua atividade *scavenging*.

Os óleos vegetais, em geral, são formados de uma mistura “infinita” de substâncias, cada qual, com suas propriedades peculiares que os tornam importantes para a nutrição humana. Por outro lado, a extração do óleo pode ter um aspecto sócio-econômico relevante no cenário político da região. O óleo de buriti é uma importante fonte de vitaminas e energia, principalmente, para as populações ribeirinhas da região Norte do Brasil, onde a produção é intensa e está disponível para a comunidade. Atualmente, este óleo vem sendo utilizado como biocombustível, o que fornece uma grande oportunidade para as comunidades extrativistas que vivem nas remotas regiões do Estado do Amazonas.¹⁸

2.4.2 Óleo de Açaí

A *Euterpe oleracea Mart* é uma palmeira que produz um fruto conhecido como açaí, facilmente encontrado no norte do Brasil. É nativa da Amazônia brasileira e o Estado do Pará é a principal região de distribuição natural da palmeira.¹⁹ Um extrato escuro é retirado de seus pequenos frutos negros que, quando misturados com água, resultam em uma bebida energética altamente consumida no Brasil.¹⁸⁻²⁰

O açaizeiro (Figura 5) fornece diversos recursos vegetais para as populações locais, além de produzir matéria prima para a agroindústria de palmito do Brasil.¹⁸ Habitualmente, é consumido com carne, camarão, peixe e farinha de mandioca, sendo alimento básico para as populações ribeirinhas. Além da bebida energética, são produzidos do açaí: sorvetes, geléias, doces, licores e do seu caroço, que corresponde a 85% do seu peso, obtém-se uma

borra que é utilizada na produção de cosméticos e fibras para móveis. A polpa, que corresponde a apenas 15% do peso do açaí, é aproveitada para consumo alimentar.¹⁸



Figura 5. Açazeiro – Família das palmáceas.

No entanto, há outro fator que permite fazer do açazeiro uma planta de valor econômico inestimável. Nos últimos anos, pesquisas para o desenvolvimento de corantes naturais têm aumentado, não somente devido à preferência dos consumidores por esse tipo de corante, mas também por questões de benefícios para a saúde com suas propriedades nutricionais.¹⁹ O fruto produzido pelo açazeiro é rico em antocianinas (ACNs), substâncias da família dos flavonóides, que são responsáveis pela cor violácea à roxa do açaí.¹⁹⁻²¹ Além de responsáveis pela cor do açaí, as ACNs proporciona cor atrativa e brilhante de frutas, flores e folhas que variam do vermelho ao violeta e azul.^{10,22,23}

As ACNs são substituintes viáveis dos corantes sintéticos por causa de sua cor viva e solubilidade em água, permitindo sua incorporação em sistemas alimentícios dos mais variados. Todavia, sua aplicação comercial ainda é limitada devido à instabilidade de sua estrutura química que é afetada por fatores ambientais.²³

Existem vários tipos de ACNs e a cor do fruto é determinada pelo flavonóide predominante. A ACN encontrada em maior quantidade no açaí e no hibiscus é cianidina-3-glucosídica, enquanto que a malvidina-3-glucosídica é predominante na uva roxa.²³ Schauss *et al*²⁴ encontraram cianidina-3-glicosídica e cianidina-3-rutinosídica como ACNs predominantes no açaí

congelado, enquanto que cianidinas-3-sambubiosídica, feonidina-3-glicosídica e feonidina-3-rutinosídica foram as ACNs encontradas em menor quantidade.

O conhecimento sobre a composição fitoquímica e nutricional do açaí é ainda pouco conhecido, o que coloca em questão seu possível papel de “alimento funcional”.²⁴ A estrutura das ACNs está apresentada na Figura 6, onde R₁ e R₂ podem ser vistos na Tabela 4 e suas estruturas na Figura 7.

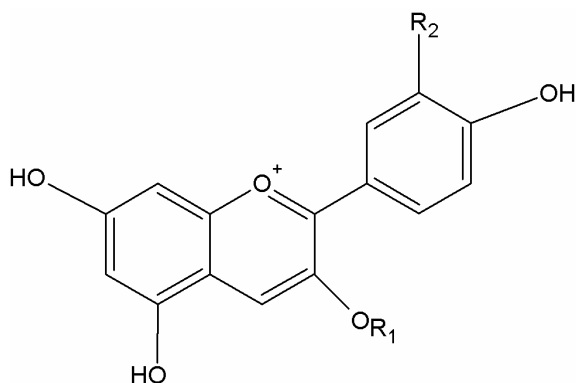


Figura 6. Estrutura das ACNs – Cátion flavilium.

Tabela 4. Estruturas químicas de antocianinas no açaí congelado.²¹

Antocianinas	R ₁	R ₂
Cianidina-3-sambubiosídica	Sambubiose	OH
Cianidina-3-glicosídica	Glicose	OH
Cianidina-3-rutinosídica	Rutinose	OH
Feonidina-3-glicosídica	Glicose	OMe
Feonidina-3-rutinosídica	Rutinose	OMe

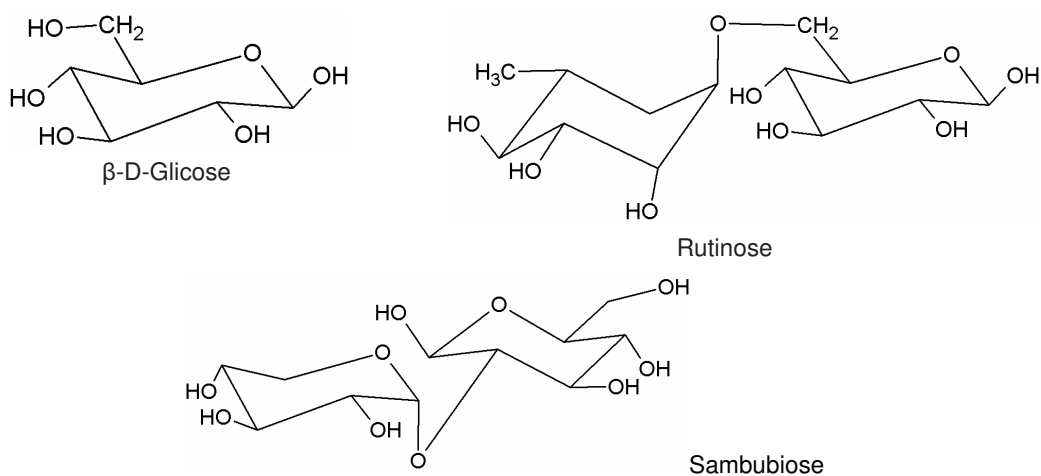


Figura 7. Estruturas da glicose, rutinose e sambubiose.

No processo de extração do óleo de açaí, as ACNs ficam retidas na polpa, obtendo-se um óleo de coloração verde escura.²⁴ O óleo de açaí ainda é um material pouco estudado, entretanto, acredita-se que nele haja uma enorme quantidade de clorofila, por dois motivos: em primeiro lugar, esta hipótese justificaria a cor verde escura do óleo; em segundo, espectros de absorção e fluorescência do açaí são semelhantes ao da clorofila.²⁵ Estudos utilizando cromatografia em fase gasosa (CPG) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) realizados por Lubrano *et al*²⁶ para a polpa do fruto, revelaram que o ácido graxo encontrado em maior quantidade é o ácido oléico, correspondendo a 60% dos ácidos graxos totais. De acordo com Lubrano,²⁶ 31% desses ácidos graxos encontram-se na forma de triglicerídeos. Em relação aos ácidos graxos saturados, o palmítico é o predominante (22%). A composição química da polpa do fruto pode ser analisada observando a Tabela 5.

Tabela 5. Composição de ácidos graxos na polpa do açaí.

Ácidos graxos	(%)
C16:0 (Palmítico)	22
C16:1 (Palmitoléico)	2
C18:0 (Esteárico)	2
C18:1 (Oléico)	60
C18:2 (Linoléico)	12
C18:3 (Linolênico)	<0,5

2.5 A Clorofila e seus Derivados

Pigmento de plantas é uma expressão usada para um grande número de moléculas que podem ser divididas em cinco famílias: tetrapirrólícos (clorofila); carotenóides (β -caroteno); flavonóides (ACNs) e compostos N-heterocíclicos (betalaínas). A clorofila (Chl) e os carotenóides são componentes orgânicos presentes nos alimentos e encontrados naturalmente nas plantas. *In vivo* eles são responsáveis pela fotossíntese. Ambos os pigmentos não podem ser sintetizados pelo tecido animal, mas podem ser modificados quimicamente para suas assimilações. Por exemplo, o íon Mg^{2+} da clorofila pode ser substituído pelo íon Cu^{2+} , antes de ser adicionada aos alimentos, conferindo-

lhe maior estabilidade^{9,15} e sendo o Cu^{2+} não absorvido pelo organismo na forma complexada.⁹

O nome clorofila foi proposto por Pelletier e Caventou, em 1818, para designar substância verde extraída das folhas com o auxílio de álcool. Mas, quimicamente a Chl é um complexo de derivados de porfirina, tendo como átomo central o magnésio (Figura 8).^{15,27}

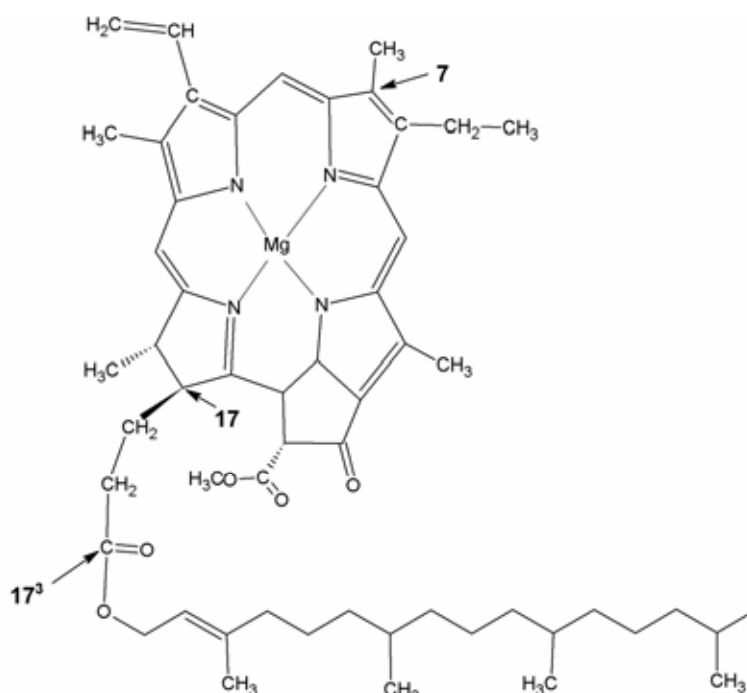


Figura 8. Estrutura da Chl a.

A estrutura macrocíclica assimétrica da Chl é totalmente insaturada e constituída por quatro anéis pirrólicos que são numerados de 1 a 4 ou de “a” a “d”, conforme o sistema de numeração de Fisher.²⁷ Outra característica importante na estrutura química da Chl é a presença de um quinto anel, anexo ao macrociclo porfirínico. Este anel com cinco átomos de carbono possui o grupo carbonílico cetona e a presença deste grupo é suficiente para caracterizar o composto como sendo uma Chl, independente do seu estado de oxidação e de suas cadeias laterais (Figura 8).^{27,28}

Em todas as clorofilas de ocorrência natural há um resíduo de ácido propiônico na posição 17. A posição 17 é esterificada com um álcool de cadeia

longa, conhecido como fitol, que após a esterificação recebe o nome de cadeia fitil (Figura 9).¹⁴

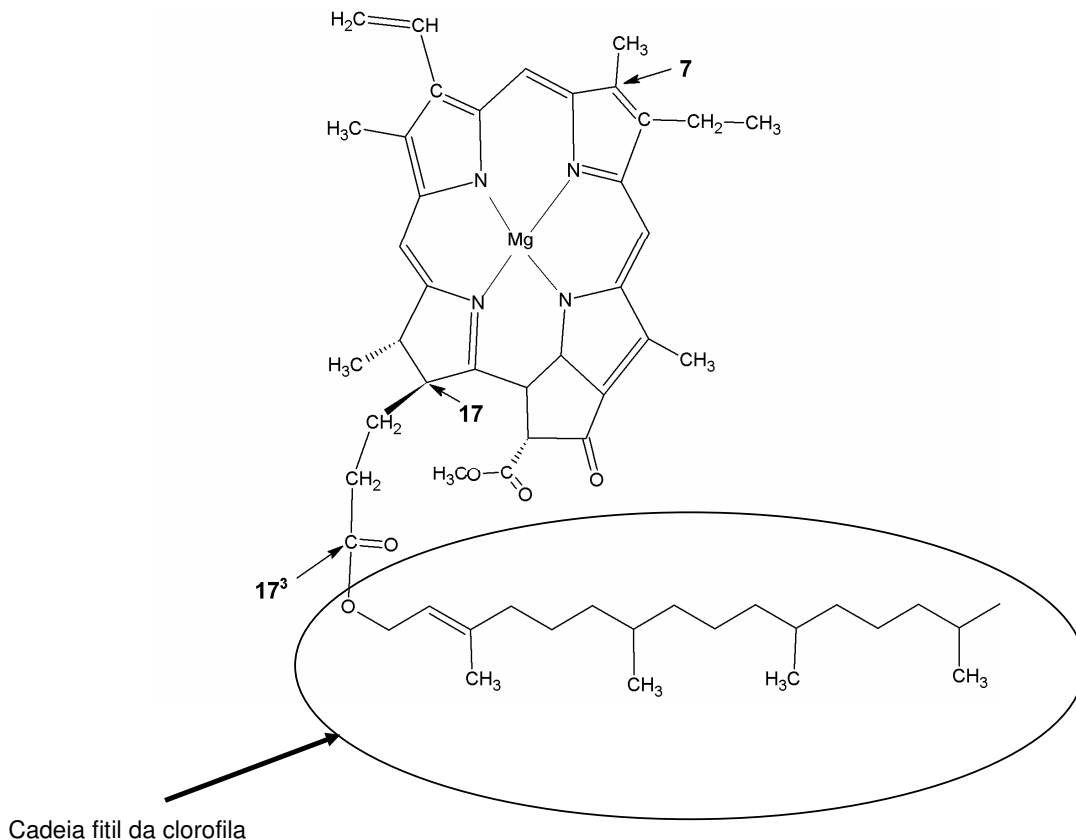


Figura 9. Cadeia fitil da Chl.

Desde as pesquisas iniciais sobre Chl, mais de 50 tipos desta substância já foram identificadas.¹⁴ Contudo, as mais conhecidas são Chl *a*, *b*, *c* e *d*. A clorofila *a* encontra-se em todos os organismos que realizam fotossíntese oxigênica. No entanto, é bom frisar que as bactérias fotossintetizantes não possuem Chl *a*. Em seu lugar, encontra-se a bacterioclorofila (Bchl) como o pigmento responsável pela fotossíntese.²⁹ Por sua vez, a Chl *b* está presente em vegetais superiores e algas verdes, enquanto, a Chl *c* é encontrada em feófitas e diatomáceas e a Chl *d* em algas vermelhas.²⁹ A Chl *a* difere da Chl *b* pela presença de um grupo metila em vez de um grupo aldeído na posição 7 (Figura 10).^{14, 30}

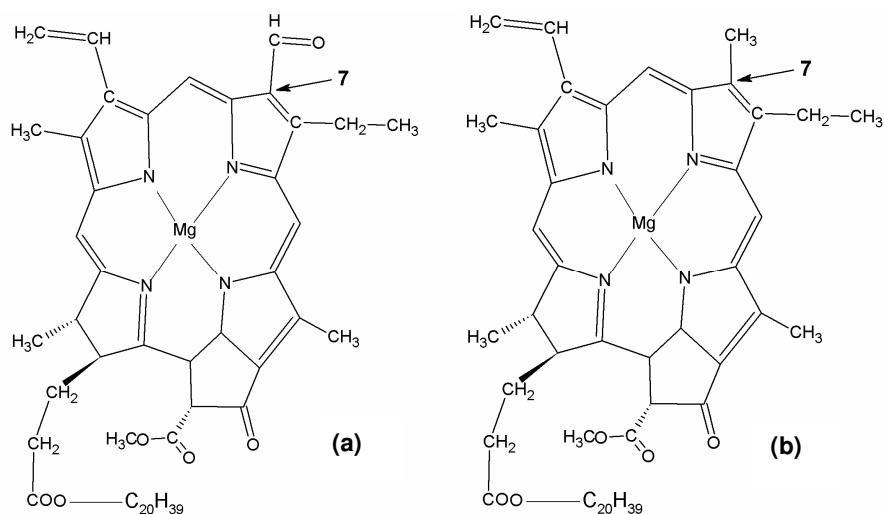


Figura 10. Estrutura da (a) Chl *a* e (b) Chl *b*.

A Chl *a* é menos estável do que a Chl *b* e a estabilidade da Chl *b* deve-se ao grupo aldeído o qual promove um efeito atrator de elétrons.^{14,30}

A Chl *a* pode ser modificada para sua versão sem o íon Mg^{2+} , em um processo conhecido como feofitinação, originando um de seus derivados: feofitina *a* (Figura 11). Neste processo o íon metálico Mg^{2+} é substituído por dois átomos de hidrogênio e este derivado pode ser obtido através da reação de hidrólise ácida.^{29,30} Da mesma forma, é possível obter o derivado da Chl *b*, a feofitina *b*.

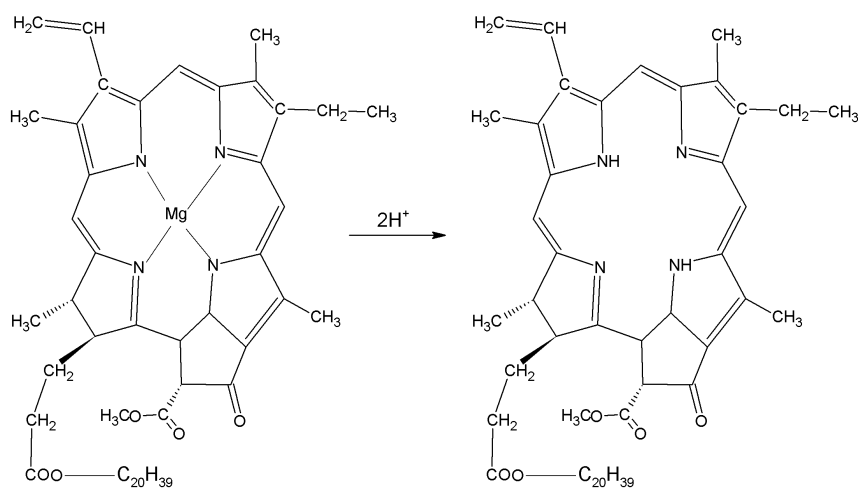
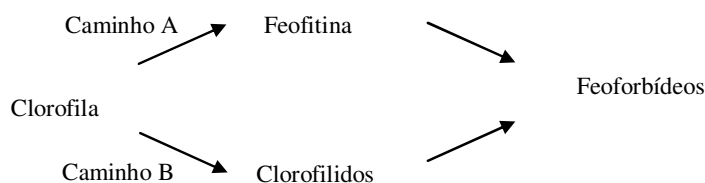


Figura 11. Estrutura e obtenção da feofitina *a*, a partir da Chl *a*.

A conversão da Chl *a* para feofitinas e feoforbídeos (outro produto de degradação da Chl) ocasiona uma mudança de um verde brilhante para um verde escuro ou amarelado.³⁰ Análises do óleo de oliva virgem, com um curto período entre a produção e a estocagem, não revelaram indícios de produtos de degradação ou então foram encontrados em quantidades insignificantes. No entanto, amostras analisadas perto da data de expiração, revelaram níveis significativos de feofitina *a*. Uma das condições que favorece a sua formação é a estocagem no escuro, uma vez que a feofitina *a* perde a cor, quando exposta a luz.³¹

Heaton *et al*³² descreveram dois caminhos distintos para a degradação da Chl nos alimentos (Esquema 5). O caminho A representa a perda do íon Mg^{2+} , dando origem a feofitina com posterior quebra da cadeia fitil, para formar o feoforbídeo. O caminho B envolve clivagem da cadeia fitil formando um clorofilido e subsequente o feoforbídeo.³²



Esquema 5. Caminhos da degradação da Chl nos alimentos.³²

A remoção do íon Mg^{2+} do anel porfirínico pode ser realizada pela mudança de pH^{30,32} ou por calor.³² A clivagem da cadeia fitil pode acontecer por hidrólise química ou clivagem enzimática por clorofilase.³²

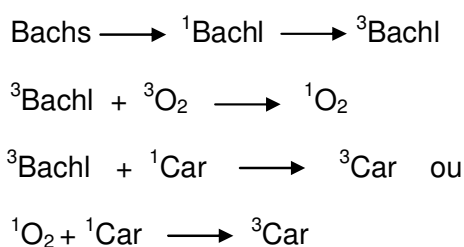
2.6 A Estabilidade dos Óleos Vegetais.

As diferentes propriedades dos óleos vegetais permitem seu emprego em diversas aplicações, como formulações de cosméticos, alimentos, produtos farmacêuticos, entre muitas outras. Além disso, os ácidos graxos encontrados nesses óleos possuem um papel importante na prevenção de muitas doenças.³³

A presença de oxigênio permite que processos como hidrólise, auto-oxidação e foto-oxidação ocorram nos óleos vegetais. Pigmentos como Chl aumentam a oxidação, enquanto que carotenóides evitam este processo por

“sufocamento” (*quenching*) da energia do estado tripleto da Chl,³³⁻³⁹ impedindo desta forma sua formação. A foto-oxidação do óleo ocorre pela interação da Chl no seu estado tripleto com moléculas vizinhas ou por combinação com o oxigênio molecular (³O₂), produzindo oxigênio singleto (¹O₂),³⁶⁻³⁹ principal agente oxidante da Chl.³⁵ A taxa de reação do oxigênio singleto com as demais substâncias encontradas nos alimentos é muito maior do que o oxigênio molecular. Ele ataca diretamente as ligações duplas dos componentes e, para se ter uma idéia, sua reatividade com ácido linoléico é 1450 vezes mais rápida do que com o oxigênio no estado tripleto (³O₂).³⁹ Enquanto isso, o β-caroteno contribui para evitar a foto-oxidação dos óleos, capturando a energia em excesso da Chl, evitando a formação do seu estado tripleto e, conseqüentemente, a produção de oxigênio no estado singleto.

No entanto, o carotenóide desempenha outro papel importante: ele varre todo ¹O₂ que existir no sistema, diminuindo a possibilidade de fotodegradação do óleo.³⁵ Desta forma, os óleos possuem substâncias naturalmente auto-oxidantes e anti-oxidantes e a estabilidade dos mesmos depende da quantidade de cada uma destas substâncias, pois, a eficiência para geração do estado tripleto aumenta as reações de degradação do óleo.³³ De acordo com You *et al*,³⁴ o processo de formação do estado tripleto da Chl ou da Bchl e a ação do β-caroteno no processo de *quenching* da Chl e *scavenging* do oxigênio singleto pode ser descrito de acordo com o Esquema 6.



Esquema 6. Processo de formação do estado tripleto da Chl ou da Bchl e processo de *quenching* da Chl e *scavenging* do oxigênio singleto.³⁴

A produção de oxigênio singleto pela Chl não é restrita a extratos aquosos de pigmentos, mas também pode ocorrer em solventes menos polares, por exemplo, óleos. Por esta razão, óleos que contém uma alta

quantidade de Chl devem ser guardados em ambientes com temperatura reduzida e protegidos de luz.¹⁴

A fotodegradação da Chl é muito estudada com relação à estrutura da porfirina (Figura 10), que é a porção mais reativa. A parte fitil da estrutura da Chl também é muito sensível a processos fotoquímicos. Rontani *et al*^{40,41} estudaram a foto-degradação da Chl em fitoplancton e propuseram que o processo fotoquímico envolvendo oxigênio singleto na oxidação da fração fitil da Chl *a* ou *b* conduz à produção de dois principais tipos de fotoprodutos, a fitona (6,10,14-trimetilhexadecan-1,2-diol) e fitodiol (3-metilideno-7,11,15-trimetilhexadecan-1,2-diol).

2.7 Propriedades de Absorção e Fotoluminescente de Óleos Vegetais

Técnicas espectroscópicas estão sendo muito utilizadas na análise de alimentos para determinação da foto-oxidação dos óleos em processos de estocagem.⁴⁰ Entretanto, outros interesses vêm surgindo com relação à obtenção de espectros de absorção e fotoluminescência dos óleos vegetais. Estudos recentes, realizados por Durães *et al*¹⁰ demonstraram que matrizes de PS ou poli(metacrilato metila) (PMMA) incorporam gotas do óleo de buriti, adicionando a essas matrizes novas propriedades físicas e importantes propriedades ópticas intrínsecas desse óleo, tais como absorção e emissão da luz. Em função dessas novas propriedades, Durães *et al*⁴² investigaram as propriedades elétricas desses materiais através de dispositivos construídos com PS/óleo de buriti. Foi observado que curvas I-V desses dispositivos apresentaram uma região de resistência diferencial negativa (NDR) e histerese.

2.7.1 O que acontece quando uma molécula absorve luz?

Quando uma molécula absorve luz há uma transição eletrônica do estado fundamental S_0 para um estado excitado vibracionalmente S_1 . Contudo, a molécula pode voltar ao seu estado fundamental por uma combinação de várias etapas que colaboram para desativação do estado excitado,⁴³ como pode ser visto pelo diagrama simplificado de Jablonski (Figura 12). O processo que geralmente ocorre depois desta primeira transição é a relaxação vibracional ao estado vibracional mais baixo de S_1 . Esta transição é não-

radiativa e a energia vibracional é transferida para outras moléculas como, por exemplo, as do solvente.^{43,44}

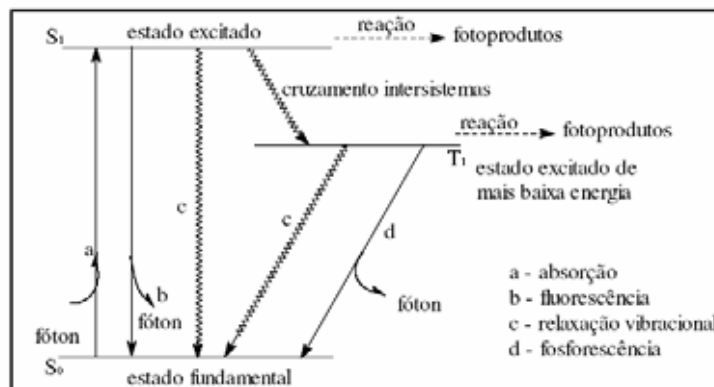


Figura 12. Diagrama simplificado de Jablonski.

No entanto, no nível S_1 podem ocorrer outros eventos. Um deles é chamado de conversão interna (CI), onde a molécula passa para um estado eletrônico de menor energia sem emitir luz. Esse processo não é bem compreendido, mas sabe-se que é eficiente, pois há poucos compostos fluorescentes. A CI parece ser eficiente, quando dois níveis eletrônicos de energia estão próximos o suficiente para uma sobreposição de níveis de energia vibracionais.⁴³ O estado excitado de uma molécula também pode ser desativado pela conversão externa, onde ocorre uma transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou outros solutos. O outro evento é a molécula passar de S_1 para um nível vibracional T_1 . Este processo é conhecido como cruzamento intersistemas (CIS). Neste processo, o *spin* de um elétron excitado é invertido resultando na mudança de multiplicidade da molécula. A probabilidade desta transição aumenta se os níveis vibracionais dos dois estados estiverem próximos. Todos esses processos não envolvem emissão de luz, são processos não radiativos onde a luz se converte em calor.^{43,44} Entretanto, a molécula pode voltar ao seu estado fundamental a partir de S_1 ou T_1 , emitindo luz. A transição radiativa T_1 para S_0 é conhecida como fosforescência e a transição S_1 para S_0 é chamada de fluorescência.

Os espectros de absorção e luminescência dos óleos vegetais dependem da composição química dos mesmos. Albuquerque *et al*¹² investigaram as propriedades de absorção e emissão do óleo de buriti e

relacionaram com seus principais componentes: β -caroteno (BC) (carotenóide presente em maior quantidade), α -tocoferol (AT), clorofila *a* (Chl), ácido oléico (AO) e ácido palmítico (AP). Ele observou que o AT, AP e AO são responsáveis pela absorção em comprimentos de onda menores, abaixo de 375 nm e que Chl e BC colaboram para a absorção do óleo na região de 400 a 500 nm. Entretanto, não há entre os compostos estudados algum que absorva significativamente em 380 nm, o que indica a contribuição de outras substâncias que não foram investigadas nesse estudo, para a absorção do óleo nessa região. Na região de 550 a 800 nm, a única banda observada está em 665 nm, contribuição atribuída à Chl.

A absorção do β -caroteno se deve à presença de ligações duplas conjugadas, onde os elétrons π estão deslocalizados. Essas ligações duplas são chamadas de cromóforos e, quando uma molécula absorve luz, os fótons são transferidos para eles.¹⁴ No caso de fluorescência, os carotenóides possuem um pico fraco, pois o principal caminho de desativação do estado excitado é a transição pelo estado tripleto, que não é fluorescente.¹⁴

Assim como β -caroteno, a Chl possui um circuito de ligações duplas conjugadas e por isso também absorve luz. O espectro da Chl *a* indica a presença de duas bandas, uma na região do vermelho correspondente ao primeiro estado de excitação e outra no azul, relacionada ao segundo estado de excitação (Figura 13). Observa-se que a ausência do metal magnésio na estrutura Chl *a* modifica o espectro. Porém, tanto a Chl como a feofitina possuem alta absorção na região de 665 nm. Contudo para a feofitina ela é menos intensa. Na região de 400 a 430 nm é observada a absorção relacionada às porfirinas e seus derivados, com máximo em 410 nm para feofitina *a* e 430 nm para Chl *a*.²⁸

Diferentemente dos carotenóides, a Chl possui fotoluminescência, mas somente para o primeiro estado excitado, pois, o estado excitado singleto de maior energia se desativa por conversão interna para o primeiro estado de excitação e este por sua vez, se desativa emitindo luz. Desta forma, o espectro de luminescência apresenta somente uma banda entre a região de 600 -700 nm.^{14,38,45-47}

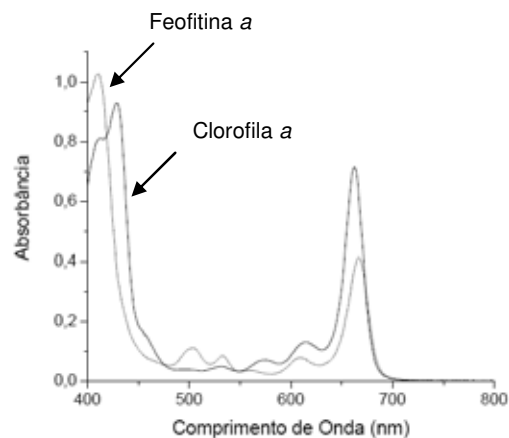


Figura 13. Espectro eletrônico da Chl a e feofitina a, $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, em acetona.²⁸

Estudos realizados por Soares,²⁸ revelaram que a Chl a e a feofitina a são grandes candidatas a serem utilizadas em tratamento de células cancerosas através de uma técnica conhecida como terapia foto-dinâmica (FTD). Na FTD, o cromóforo específico adsorvido em tecidos não saudáveis interagem com luz incidente e desencadeia processos fotoquímicos e fotofísicos, produzindo espécies reativas que destroem células e tecidos *in situ*.^{28,48}

Capítulo
3
Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Óleo de buriti, β -caroteno e óleo de açaí, foram cedidos pelo Prof. Dr. Sanclayton G. C. Moreira do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, mantidos em um ambiente desprovido de luz e sob refrigeração.

Ácido oléico (90 %, $n_D = 1,4600$, $\rho = 0,887 \text{ g cm}^{-3}$) e PS ($M = 280.000 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho = 1,047 \text{ g mL}^{-1}$) foram adquiridos da Aldrich Co.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

3.2 Instrumentação Utilizada

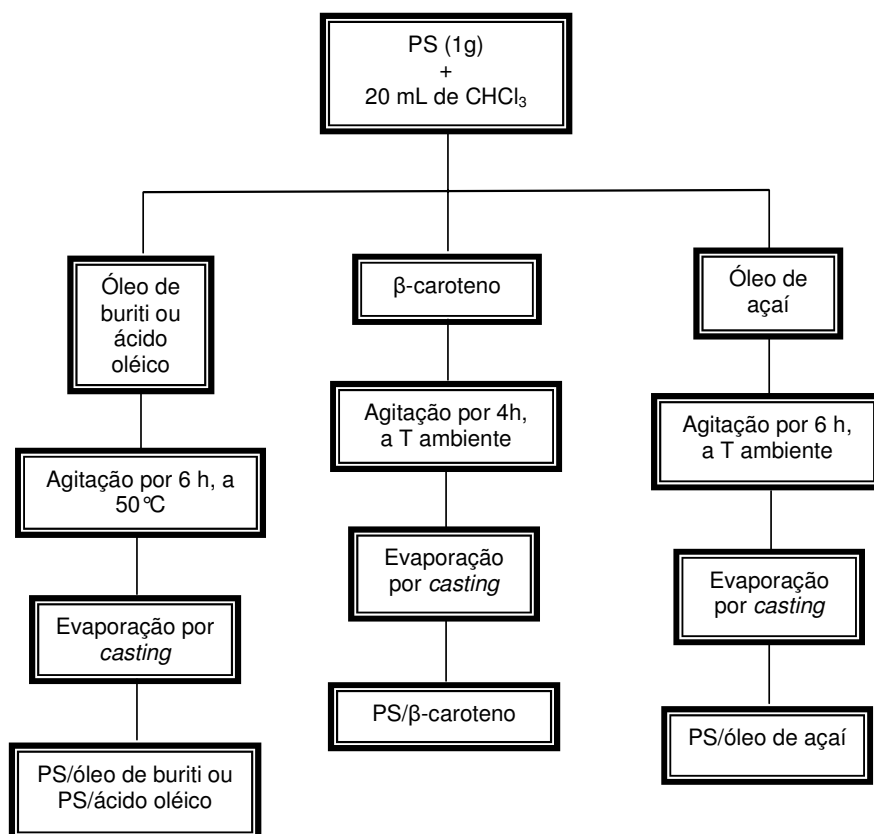
- Analisador Termogravimétrico (TGA) Shimadzu, Modelo TGA-50.
- Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) Shimadzu, Modelo DSC-50.
- Analisador Termomecânico (TMA) Shimadzu, Modelo TMA-50.
- Cromatógrafo Shimadzu GC-17, equipado com detector de ionização de chama e um espectrômetro de massa (GCMS) Shimadzu GCMS-QP5050 A, do Instituto de Química da Universidade Federal de Viçosa, MG.
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss, modelo DSM 962, do Laboratório de Microscopia Eletrônica, EMBRAPA – Recursos Genéticos e Biotecnologia.
- Difratorômetro Rigaku modelo Geiger Flex D/Max-2/C, fonte de radiação Cu-K α , do Instituto de Geociências da UnB.
- Monocromador SPEX 500M equipado com um amplificador SPEX MSD2 e *laser* de íon-argônio, com comprimento de onda de 488 nm, do Instituto de Física da UnB.
- Monocromador de feixe duplo (0,22 m), modelo Spex 1680 equipado com uma lâmpada de Xe 150 W.

3.3.1 Preparação dos Materiais PS/óleo de buriti, PS/ácido oléico, PS/ β -caroteno e PS/óleo de açaí.

Todos os materiais para análise foram produzidos nas concentrações de 2, 5, 8, 15, 45 % (p/p). Os materiais de PS/óleo de buriti e PS/ácido oléico

foram obtidos, dissolvendo-se, respectivamente, óleo de buriti e ácido oléico em PS, utilizando como solvente o clorofórmio (CHCl_3). As misturas permaneceram sob agitação mecânica por 6 horas em banho térmico a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, as misturas foram colocadas em placas de Teflon[®], protegidas da luz, para a evaporação do solvente por *casting*. Depois, para uma evaporação completa do solvente os materiais foram submetidos ao vácuo com pressão de, aproximadamente, $1,333 \times 10^2\text{ Pa}$.

O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção dos materiais PS/ β -caroteno e PS/óleo de açaí, com algumas mudanças no tempo de agitação e temperatura (T). Para o PS/ β -caroteno a agitação mecânica foi de 4 horas à temperatura ambiente, enquanto que para os materiais de PS/óleo de açaí o tempo de agitação foi de 6 horas também à temperatura ambiente. O Esquema 7 mostra a seqüência da preparação dos materiais.



Esquema 7. Seqüência da preparação dos materiais estudados.

3.3.2 Extração da clorofila

A clorofila foi extraída da grama do *campus* da Universidade de Brasília. Foi pesado 1,0 g deste material e o mesmo foi colocado sob imersão em 20 mL de dimetilformida (DMF) por 48 horas.

3.4 Caracterização do Óleo de Açaí e dos Materiais Obtidos.

3.4.1 Transesterificação dos triacilgliceróis.

Amostra de triacilgliceróis foram dissolvidas em 0,5 mL de tetrahydrofurano (THF) em um tubo de ensaio e foram adicionados 1 mL de metóxido de sódio em metanol anidros (0,5 M). A solução foi mantida a uma temperatura de 50°C por 10 minutos e posteriormente foram adicionados 50 µL de ácido acético glacial e 3 mL de água. O metil éster foi extraído com hexano por duas vezes e a fase orgânica secada com Na₂SO₄, contendo 10% de NaHCO₃. Depois da filtração, o solvente foi removido com redução da pressão e o resíduo foi dissolvido em 0,5 mL de hexano,⁴⁹ para análises de cromatografia em fase gasosa e espectroscopia de massa (GC-MS). A transesterificação e a análise por CG-MS do óleo de açaí foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Viçosa, MG.

As amostra foram analisadas em um cromatógrafo Shimadzu GC-17, equipado com detector de ionização de chama e por um cromatográfico a gás/espectrômetro de massa (GC/MS) Shimadzu GCMS-QP5050 A, com detector de aprisionamento de íons, operando no modo de impacto em 70 eV, com uma velocidade de varredura 1000 e intervalo na varredura 0,5. Os fragmentos foram escaneados entre 45 Da para 450 Da. Condições idênticas da cromatografia foram utilizadas nas duas análises: modelo de coluna SP 2330, capilaridade sílica fundida (30 m X 0,25 i. d. mm; 0,25 µm de espessura), abaixo das seguintes condições: gás de arraste N₂ (GC) ou He (CG-MS), com fluxo de 1, 33 mL min⁻¹, temperatura de injetor de 220 °C, detector de temperatura de 250 °C, temperatura da coluna programa para manter-se em 60 °C (isotérmica por 10 min), então aumenta por 10 °C min⁻¹, para 220 °C por 10 min, volume de injeção foi de 1,0 µL (1% de solução em CH₂Cl₂), em modo de

divisão, com razão de 1:10. Cada componente foi identificado por comparação de espectros de massa adquirido com dados de database disponível comercialmente (Wiley 330,000) e comparação com amostras padrão. As quantidades dos componentes químicos foram calculadas a partir da área do pico de CG-17 A e os resultados apresentados são a média de triplicata do experimento.

Os seguintes padrões foram usados: metil mirístico (C14:0), metil palmítico (C16:0), metil esteárico (18:0), metil oleático (C18:1), metil linoléico (C18:2), metil linoléico (C18:3), metil eicosonato (20:0) em solução de 1000 ppm (1 mg/mL). Estes padrões foram misturados em 100 μ L de cada solução padrão e diluídos para obter uma concentração final de 142,8 ppm. O volume injetado dos oito padrões ou amostras foi de 1 μ L.

3.4.1 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos materiais foi investigada por curvas termogravimétricas obtidas com um Analisador Termogravimétrico (TGA) Shimadzu, Modelo TGA-50. Aproximadamente 6,0 mg de cada amostra foram pesados em cela de platina e aquecidos da temperatura ambiente até 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de hélio (50 mL min⁻¹). Nas temperaturas em que a velocidade de decomposição é máxima (T_d) foram obtidas das derivadas das curvas termogravimétricas (DTG).

3.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises calorimétricas foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) Shimadzu, Modelo DSC-50. Amostras com massa de, aproximadamente, 5,5 mg foram resfriadas usando nitrogênio líquido até -110 °C e em seguida aquecidas até 200 °C, a 10 °C min⁻¹, em atmosfera de hélio (50 mL min⁻¹). Foram usados como recipiente das amostras cadinhos de alumínio e fechados. Duas varreduras foram feitas para cada amostra e a segunda curva foi escolhida para a obtenção das transições termodinâmicas.

3.4.3 Análise Termomecânica (TMA)

As curvas de TMA, no modo de penetração, foram obtidas em um Analisador Termomecânico Shimadzu, Modelo TMA-50, utilizando amostras

com espessura entre 180 a 300 μm e aquecidas da temperatura temperatura ambiente até 110 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera ambiente. Para cada amostra foram realizadas três curvas com carga de 10g (cerca de 100 mN). A temperatura de amolecimento (T_a) foi obtida a partir da tangente do primeiro caimento da curva. O valor definitivo da T_a foi dado pela média aritmética dos três valores obtidos das três curvas de cada amostra.

3.4.4 Microscopia Eletrônica (MEV)

A análise morfológica das amostras de PS, PS/ β -caroteno, PS/ácido oléico e PS/óleo de açaí foram realizados usando a técnica de microscopia eletrônica (MEV). As amostras foram fraturadas e fixadas em suporte de alumínio com adesivo de prata. Em seguida, as amostras foram recobertas com ouro ($\sim 90\text{\AA}$), utilizando-se um Sputter Coater Balzers SDC 050, nas condições de 40mV e 160s. As micrografias foram obtidas utilizando-se voltagem de 15kV e corrente de 60 μA .

3.4.5 Difração de Raios X (DRX)

Para a aquisição dos difratogramas de raios X, as amostras foram fixadas em um suporte de vidro e colocadas em um Difrátômetro Rigaku, modelo Geiger Flex D/Max-2/C, com fonte de radiação Cu- K_{α} , voltagem de 40 KV e corrente de 20mA. As análises foram realizadas com 2θ variando entre 2 e 50 $^{\circ}$, sendo a velocidade de varredura de 1 $^{\circ} \text{min}^{-1}$.

3.4.6 Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas na temperatura de 300K, usando um monocromador SPEX 500M equipado com um amplificador SPEX MSD2. As amostras foram opticamente excitadas por um uma linha de *laser* de íon-argônio, cujo comprimento de onda foi de 488 nm, utilizando para este comprimento de onda do laser um filtro e fendas do monocromador de 1 mm.

3.4.7 Fotoacústica (PAS)

As amostras foram colocadas em células fotoacústicas em pressão atmosférica, acopladas em um microfone muito sensível. O feixe de luz de uma

lâmpada de Xe (150 W) foi disperso por um duplo monocromador (0,22 m), modelo Spex 1680, usado como uma fonte de luz de comprimento de onda variável. A luz em frequências baixas de poucos *hertz* foi evitada para melhorar a razão sinal-ruído.

Capítulo
4
Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para dar uma idéia do aspecto dos materiais produzidos neste trabalho, foram feitas as imagens digitais, mostradas abaixo.

Os materiais de PS/óleo de buriti apresentaram cor amarelada, com superfície visivelmente lisa, o que esta de acordo com estudos anteriores¹⁵ (Figura 14).

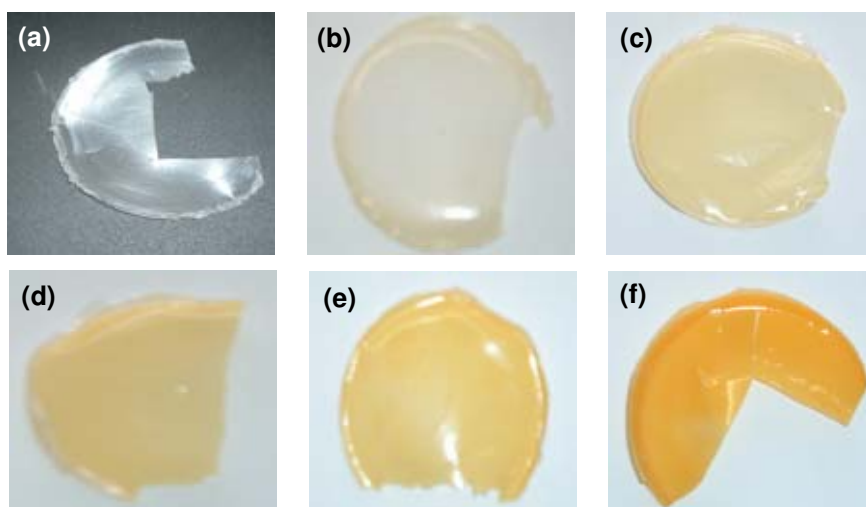


Figura 14. Imagens digitais dos materiais (a) PS puro; e PS/óleo de buriti: (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45%.

Os materiais formados por PS e β -caroteno apresentaram cor característica do β -caroteno puro, cuja intensidade varia com a quantidade do carotenóide na amostra (Figura 15).

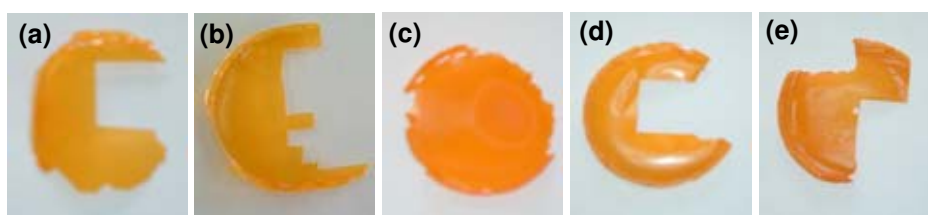


Figura 15. Imagens digitais dos materiais de PS/ β -caroteno: (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 15 e (e) 45%.

As imagens digitais dos materiais de PS/ácido oléico (Figura 16) mostram que eles apresentam cor branca e são, aparentemente, opacos.

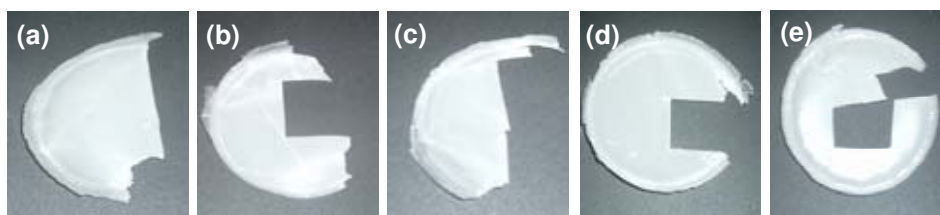


Figura 16. Imagens digitais dos materiais de PS/ácido oléico: (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 15 e (e) 45%.

4.1 Caracterização dos materiais PS/óleo de buriti, PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico.

4.1.1 Análise Térmica

A investigação das propriedades térmicas dos materiais estudados foi realizada por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termomecânica (TMA). Os resultados obtidos por esses métodos serão apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1.1 Termogravimetria (TG)/Termogravimetria derivada (DTG)

A análise térmica é um processo que envolve medida da variação da massa de uma amostra em função do tempo a uma temperatura constante ou em função da variação de temperatura. Em sistemas poliméricos, é mais comum utilizar um programa de varredura de temperatura, onde as taxas de velocidade de aquecimento mais usadas são na faixa de 5 a 10 °C min⁻¹.⁵⁰ Pela TG é possível identificar dois tipos de temperatura: a T_{onset} e T_{endset} . A primeira é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa, enquanto que, a segunda se refere à menor temperatura, na qual o processo responsável pela variação de massa termina. A variação de massa em função da temperatura (dm/dT) é a derivada da curva TG conhecida com DTG,⁵⁰ sendo bastante útil para determinação da T_d (temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima).

A Figura 17 apresenta as curvas TG para o óleo de buriti e os materiais PS/óleo de buriti. Pode-se observar que o óleo de buriti se decompõe em duas etapas. A primeira, em torno de 262 °C, está relacionada à decomposição de

ácidos graxos insaturados, por exemplo, ácido oléico, e também tocoferóis, como pode ser observado na Figura 18. A segunda etapa de degradação, próxima a 430 °C, pode ser atribuída à decomposição de ácidos graxos saturados e aos demais constituintes do óleo vegetal.

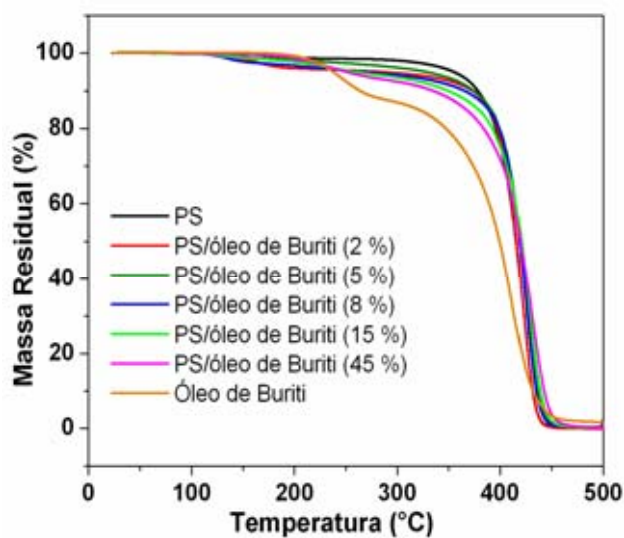


Figura 17. Curvas TG para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

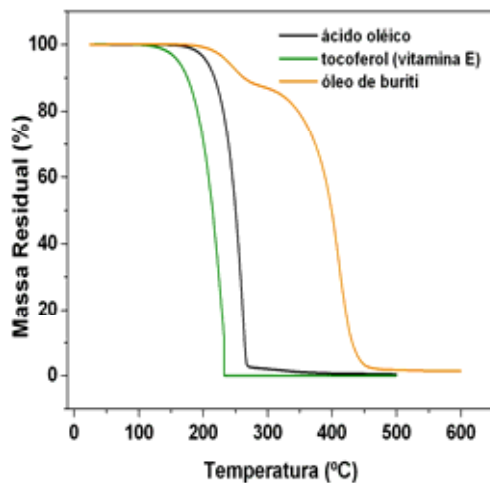


Figura 18. Curvas TG para o ácido oléico, vitamina E (comercial) e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Para os materiais PS/óleo de buriti, percebe-se um primeiro momento de sutil perda de massa, próximo a 100°C, relacionado, provavelmente, à evaporação de solvente ainda presente nas amostras. Exceto essa perda de massa, todos os materiais PS/óleo de buriti apresentaram apenas um estágio de degradação, a exemplo do PS puro, onde a sua decomposição térmica envolve formação de monômeros, dímeros e oligômeros, ocasionados pela cisão randômica que ocorre na cadeia principal.⁵¹ Os dados obtidos pelas curvas TG/DTG sugerem a incorporação do óleo de buriti na matriz de PS, confirmando dados anteriores.⁵²

Os valores de T_d e perda de massa estão apresentados na Tabela 6 e foram determinados pelas curvas DTG (Figura 19).

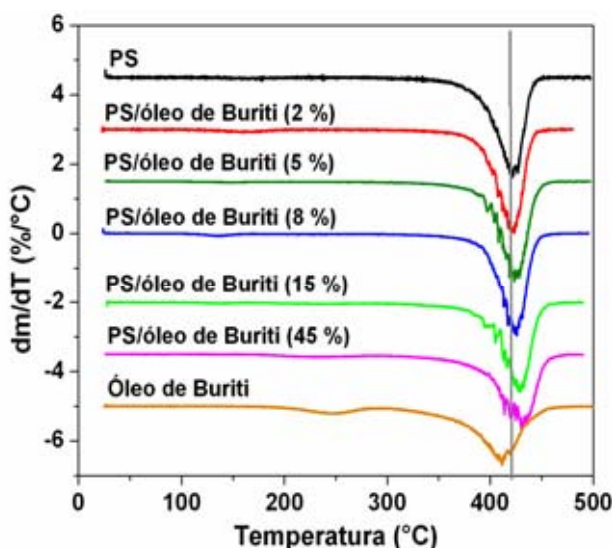


Figura 19. Curvas DTG para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Tabela 6. Valores de T_d e perda de massa para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{d1} (°C)	p.m.* (%)	T_{d2} (°C)	p.m.* (%)
PS	396	-	-	423	90
PS/óleo de buriti (2 %)	401	-	-	425	91
PS/óleo de buriti (5 %)	400	-	-	425	93
PS/óleo de buriti (8 %)	402	-	-	424	91
PS/óleo de buriti (15 %)	404	-	-	429	91
PS/óleo de buriti (45 %)	398	-	-	431	89
Óleo de buriti	200	246	13	411	86

* Perda de massa.

Os valores de T_d das amostras PS/óleo de buriti mostraram um acréscimo de 1 a 8 °C, em relação ao valor da T_d do polímero puro. Isso indica que a função do óleo de buriti como estabilizante térmico não é significativa, quando as T_d são consideradas. Para todos os materiais, é interessante observar que a perda de massa é praticamente constante.

As curvas TG para os materiais PS/ β -caroteno (Figura 20) mostraram que esses materiais se degradam em temperaturas inferiores às do PS puro, em função da instabilidade do β -caroteno. É possível observar que o aumento da concentração de β -caroteno na matriz polimérica provoca uma redução drástica na perda de massa do material e que a forma das curvas TG das misturas tendem a um formato da curva TG do β -caroteno puro. A amostra PS/ β -caroteno 8 % apresenta duas etapas de decomposição, enquanto que, as curvas TG das amostras com 15 e 45 % de β -caroteno mostram três etapas de decomposição.

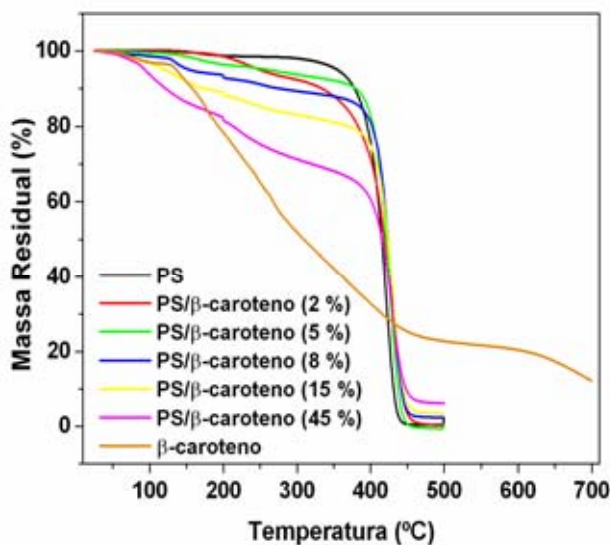


Figura 20. Curvas TG para os materiais PS, PS/ β -caroteno e β -caroteno. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

É importante verificar que o incremento de β -caroteno no polímero ocasionou um aumento na T_d , na última etapa de decomposição, de todos os materiais (Tabela 7). Isto porque, apesar da decomposição do β -caroteno iniciar em temperaturas baixas, os dados de perda de massa sugerem que os resíduos formados na decomposição do carotenóide não se volatilizam facilmente, ocasionando uma diminuição na perda de massa dos materiais PS/ β -caroteno, em relação ao polímero puro (Figuras 20 e 21). Enquanto o PS

possui uma perda de massa total de 96 % a 423 °C, o material de PS/ β -caroteno (45 %) tem á uma temperatura de 430 °C uma perda de massa total de 80 %. Na Figura 21 é possível também verificar um deslocamento nos valores das T_d dos materiais de PS/ β -caroteno para temperaturas maiores, em relação ao PS puro.

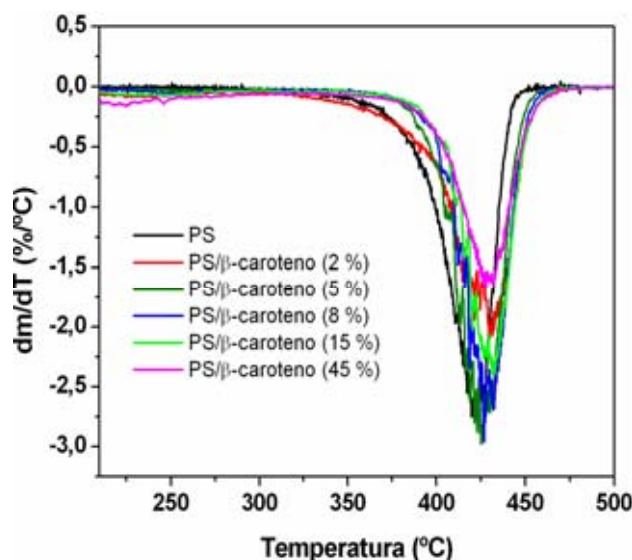


Figura 21. Curvas DTG para os materiais PS, PS/ β -caroteno e β -caroteno. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Os valores de T_{onset} bem como os valores de T_d desses materiais, para cada etapa de decomposição térmica, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de T_{onset} , T_d e perda de massa para os materiais PS e PS/ β -caroteno.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{d1} (°C)	p.m.* (%)	T_{d2} (°C)	p.m.* (%)	T_{d3} (°C)	p.m.* (%)
PS	396	-	-	-	-	423	96
PS/ β -caroteno, 2 %	201	-	-	-	-	423	94
PS/ β -caroteno, 5 %	166	-	-	-	-	426	92
PS/ β -caroteno, 8 %	124	131	3,0	-	-	428	87
PS/ β -caroteno, 15 %	108	144	7,0	237	4	431	78
PS/ β -caroteno, 45 %	74	93	9,0	223	9	430	63

* Perda de massa.

As curvas TG para os materiais de PS/ácido oléico (Figura 22) mostram que as misturas com 5, 8 e 15 % apresentaram T_{onset} próxima a 100 °C,

indicando que o início da decomposição desses materiais ocorre em temperaturas inferiores à T_{onset} da matriz polimérica (~ 400 °C) e a do ácido oléico (~ 230 °C). Por outro lado, a amostra de PS/ácido oléico 2 % apresentou T_{onset} em torno de 400 °C, enquanto o PS/ácido oléico 45 % próximo a 200 °C.

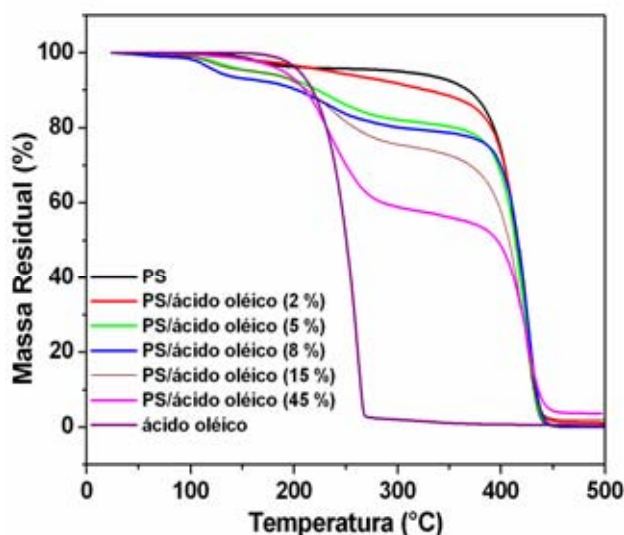


Figura 22. Curvas de TG para o PS, PS/ácido oléico e ácido oléico puro. Razão de aquecimento: 10 °C min^{-1} .

Observa-se que as amostras de 5, 8 e 15 % apresentaram dois pequenos estágios de decomposição, antes da decomposição principal, enquanto que, PS/ácido oléico 45 % mostrou dois estágios de decomposição bem definidos. Esses fatos são também visualizados nas curvas DTG desses materiais (Figura 23).

Pode-se verificar ainda pela Figura 23 e Tabela 8 que, com o incremento de ácido oléico na matriz polimérica, surge um estágio inicial de degradação na mistura, em torno de 230 °C. Esta degradação ocorre próxima à degradação do ácido oléico (263 °C), sendo um pouco deslocada para temperaturas inferiores, devido provavelmente ao seu encapsulamento na matriz de PS. Isto mostra que com aumento do teor de ácido oléico no polímero, o material passa a ter um comportamento mais próximo do ácido oléico puro.

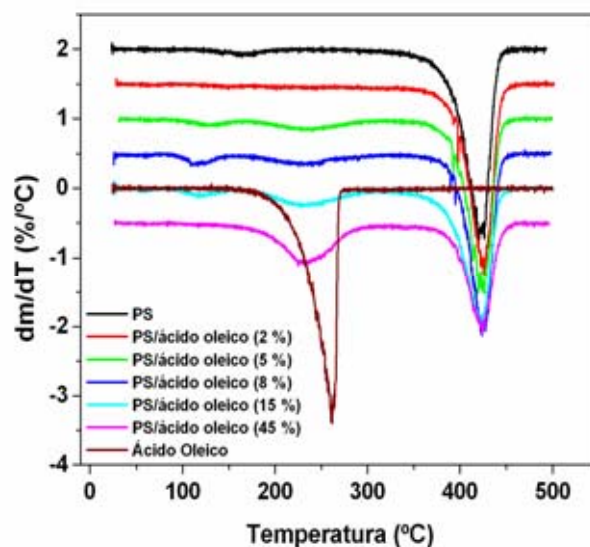


Figura 23. Curvas de DTG do PS, PS/ácido oléico e ácido oléico puro. Razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Tabela 8. Valores de Tonset, T_d e perda de massa para os materiais PS, PS/ácido oléico e ácido oléico.

Amostras	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{d1} ($^{\circ}\text{C}$)	p.m.* (%)	T_{d2} ($^{\circ}\text{C}$)	p.m.* (%)	T_{d3} ($^{\circ}\text{C}$)	p.m.* (%)
PS	396	423	96	-	-	-	-
PS/ácido oléico 2 %	399	422	86,4	-	-	-	-
PS/ácido oléico 5 %	104	127	4,0	234	11	423	79
PS/ácido oléico 8 %	99	109	6	232	8	425	77
PS/ácido oléico 15 %	99	118	4	234	19	421	72
PS/ácido oléico 45 %	199	230	38	-	-	425	52
Ácido oléico	227	263	97	-	-	-	-

• Perda de massa.

Comparando-se as curvas TG/DTG dos materiais PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico com os materiais PS/óleo de buriti, fica evidente que o β -caroteno e o ácido oléico, principais componentes do óleo de buriti, diminuem a estabilidade térmica do polímero puro. Diferentemente do que ocorre, quando o PS é misturado com o óleo, pois este aumenta a estabilidade térmica do polímero, como já discutido em trabalhos anteriores.^{15,52}

4.1.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é definida na literatura como uma técnica em que a temperatura da amostra acompanha a temperatura da referência através do

ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. Em curvas de DSC podem ser detectadas transformações endotérmicas, como ponto de fusão, e transições exotérmicas, dentre as quais podem ser citadas cristalizações e transições de segunda ordem.⁵⁰ Esta última pode ser representada pela temperatura de transição vítrea (T_g), na qual as cadeias do polímero começam a ganhar mobilidade.¹

No caso dos materiais produzidos com β -caroteno e ácido oléico, o DSC foi utilizado com o intuito de verificar a influência destes componentes do óleo de buriti na T_g do PS e compará-los com os materiais PS/óleo de buriti. A Figura 24 mostra as curvas de DSC para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti. Na curva do PS pode-se verificar uma transição em torno de 102 °C, que corresponde à T_g do polímero. Analisando as curvas dos materiais de PS/óleo de buriti, verifica-se que, à medida que aumenta a concentração do óleo na matriz polimérica, ocorre uma diminuição significativa na T_g , quando comparada à T_g do PS, conforme estudos anteriores.^{15,52}

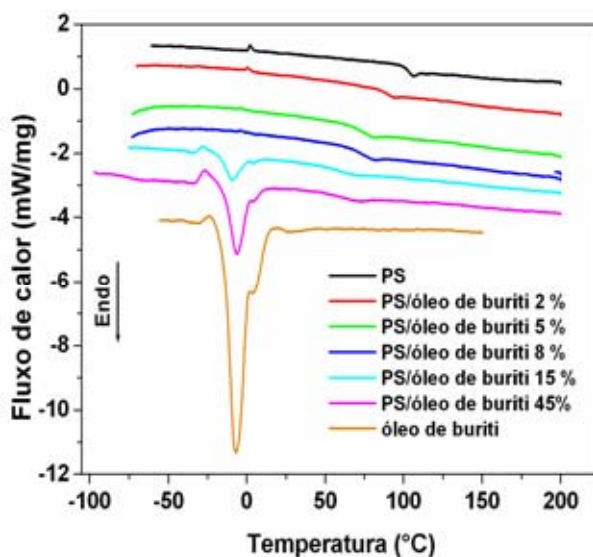


Figura 24. Curvas de DSC para o PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Um pico endotérmico mais intenso foi verificado nas amostras de PS/óleo de buriti com 15 e 45 % de óleo. Este pico está relacionado com uma transição de fase sólido-sólido, típica do ácido oléico, principal ácido graxo insaturado encontrado no óleo de buriti e determinado previamente por Garcia-Quiroz *et al*¹³ e Tandon *et al*.⁵³

Na Tabela 9, estão descritos os valores das temperaturas das transições termodinâmicas obtidos das curvas de DSC, para os materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti.

Tabela 9. Valores de T_g e das temperaturas de transição de fase (T_{FO}) dos materiais PS, PS/óleo de buriti e óleo de buriti.

Amostras	T_g (°C)	T_{FO} (°C)
PS	102	-
PS/óleo de buriti (2 %)	91	-
PS/óleo de buriti (5 %)	76	-
PS/óleo de buriti (8 %)	66	-
PS/óleo de buriti (15 %)	60	-9
PS/óleo de buriti (45 %)	59	-8
Óleo de buriti	-	-9

As curvas de DSC dos materiais PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 25 e 26. Através dessas curvas, percebe-se também que o β -caroteno e o ácido oléico, assim como o óleo de buriti, promovem uma redução na T_g do PS.

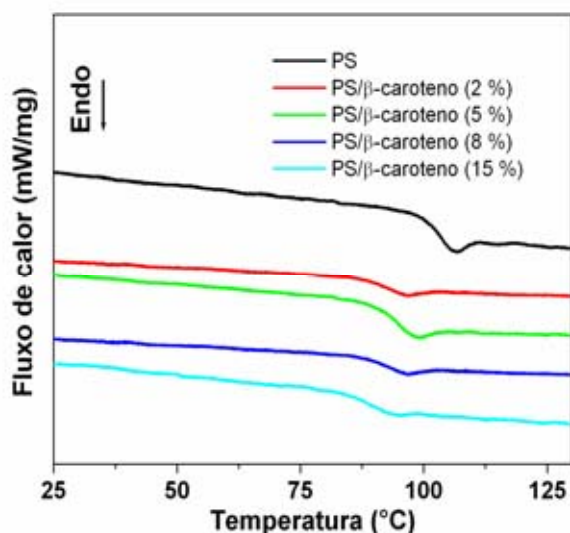


Figura 25. Curvas de DSC dos materiais PS e PS/ β -caroteno. Razão de aquecimento: 10 °C min^{-1} .

Não foi possível obter curvas de DSC para as amostras de β -caroteno puro e PS/ β -caroteno 45 %, devido à expansão do β -caroteno promovida pelo

aumento da temperatura, provocando um aumento na pressão do recipiente de alumínio (porta-amostra), ocasionando ruptura da tampa e impossibilitando o acompanhamento de uma segunda varredura. Várias tentativas foram conduzidas, no entanto, sem nenhum sucesso.

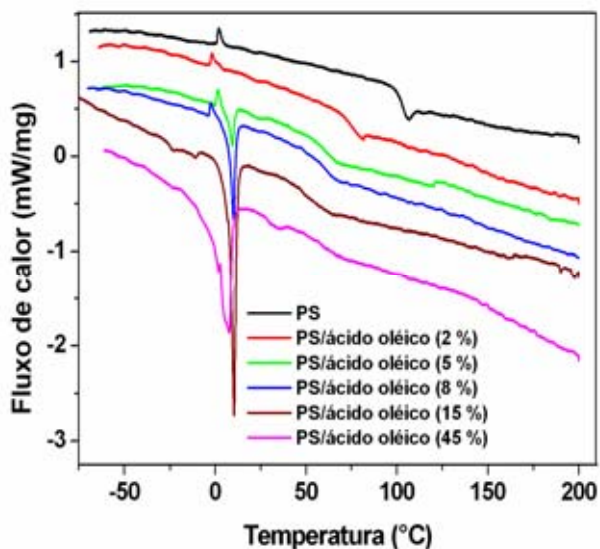


Figura 26. Curvas DSC para os materiais PS e PS/ácido oléico. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Nas Tabelas 10 e 11 estão descritos os valores das T_g para PS puro e para os materiais PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico, respectivamente. Analisando estes valores e comparando com as T_g dos materiais PS/óleo de buriti é possível verificar que o ácido oléico é o constituinte do óleo com maior influência na redução da T_g do PS. Ao contrário, o β -caroteno, tem menor influencia na diminuição da T_g do PS, quando comparado com o óleo de buriti e o ácido oléico.

Tabela 10. Valores de T_g para o PS e PS/ β -caroteno.

Amostras	T_g (°C)
PS	102
PS/ β -caroteno (2 %)	96
PS/ β -caroteno (5 %)	89
PS/ β -caroteno (8 %)	89
PS/ β -caroteno (15 %)	80
PS/ β -caroteno (45 %)	-

Tabela 11. Valores de T_g para o PS e PS/ácido oléico.

Amostras	T_g (°C)
PS	102
PS/ácido oléico (2 %)	78
PS/ ácido oléico (5 %)	62
PS/ ácido oléico (8 %)	56
PS/ ácido oléico (15 %)	60
PS/ácido oléico (45 %)	66

Apesar do óleo de buriti, β -caroteno e ácido oléico reduzirem a T_g do PS, eles não podem ser considerados como plastificantes, uma vez que os materiais resultantes, após a adição destas substâncias na matriz polimérica, são quebradiços e não flexíveis. Além disso, uma substância para ser considerada plastificante precisa atender a outros requisitos como: não alterar a cor do polímero, possuir estabilidade térmica e a luz.⁵⁴ Somadas a essas características é necessário ainda que um plastificante tenha alta permanência na matriz polimérica, ou seja, durante o processamento e/ou o uso da peça o plastificante não poderá ter susceptibilidade à migração (exsudação) na cadeia polimérica.⁵⁴

4.1.1.3 Análise Termomecânica (TMA)

As técnicas de análises termomecânicas medem deformações de uma amostra que esteja sob ação de uma carga não oscilatória em função do tempo (constante) ou da temperatura. Elas fornecem medidas das alterações dimensionais dos materiais em função da temperatura. Para realização dessas medidas há vários tipos de sonda, tais como, compressão, flexão, expansão e penetração.⁵⁰

A análise termomecânica realizada neste trabalho foi com o modo de penetração. Através do modo de penetração é possível identificar a temperatura de amolecimento (T_a) do material analisado, sendo esta uma transição caracterizada pela penetração da ponta de quartzo na amostra em função do aumento da temperatura.⁵⁰ A carga utilizada para este tipo de

análise foi de 10 mN, com a temperatura inicial equivalente à temperatura ambiente, sendo a amostra aquecida até 110 °C.

A Figura 27 apresenta as curvas de TMA, modo penetração, para o PS e PS/óleo de buriti.

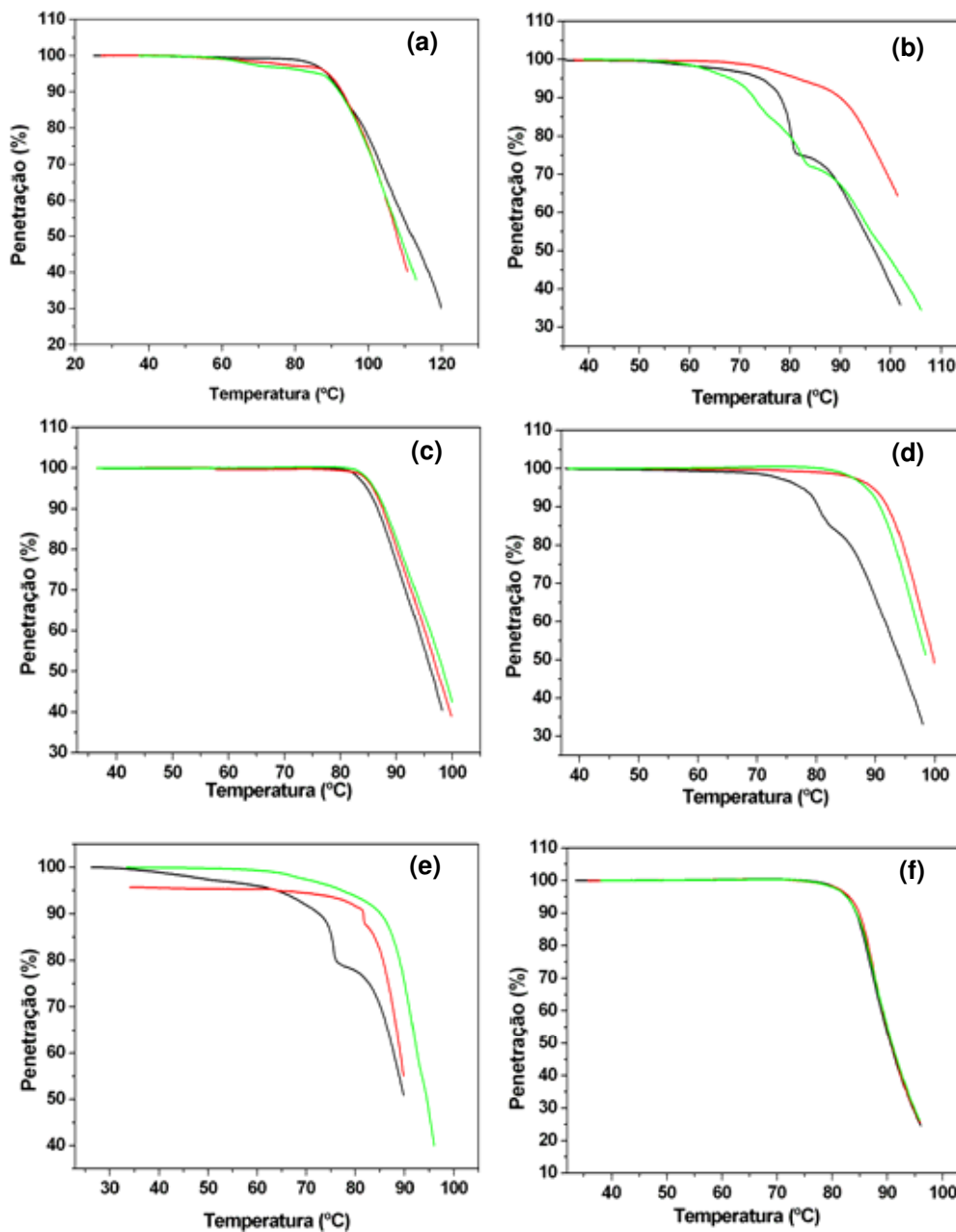


Figura 27. Triplicata das curvas de TMA para: (a) PS; PS/óleo de buriti (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45 %. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Dependendo das transições apresentadas pela amostra durante a varredura de temperatura, as curvas de TMA podem apresentar mais de um ponto de deflexão.⁵⁰ No caso do PS é possível verificar até dois pontos de deflexão, dependendo da localidade de perfuração da sonda na cadeia polimérica. Para a medida da T_a , foram realizadas três curvas para cada amostra e o valor definitivo da T_a foi dado pela média aritmética dos três valores obtidos da tangente do primeiro decaimento de cada curva. Os valores das T_a para os materiais de PS/óleo de buriti, com seus respectivos desvios, podem ser vistos na Figura 28 e na Tabela 12.

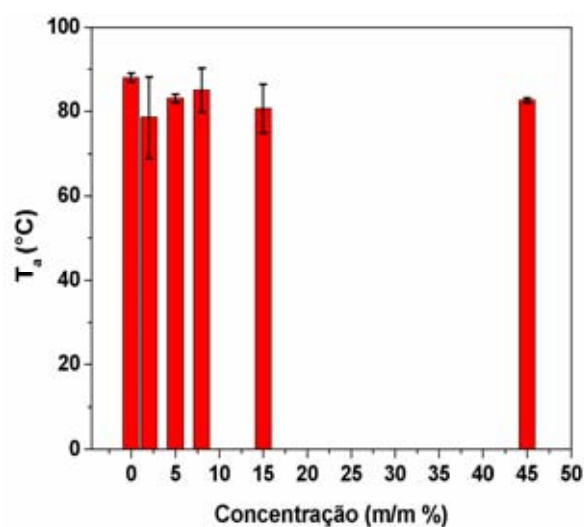


Figura 28. Dados de TMA para PS e PS/óleo de buriti no modo penetração.

Tabela 12. Valores da T_a para PS e PS/óleo de buriti.

Amostras	T_{a1} (°C)	T_{a2} (°C)	T_{a3} (°C)	T_a (°C)
PS	87,0	88,0	89,0	$88,0 \pm 1,0$
PS/óleo de buriti (2 %)	77,0	89,0	70,0	$78,6 \pm 9,6$
PS/óleo de buriti (5 %)	82,0	84,0	83,0	$83,0 \pm 1,0$
PS/óleo de buriti (8 %)	79,0	89,0	87,0	$85,0 \pm 5,2$
PS/óleo de buriti (15 %)	74,0	83,0	85,0	$80,6 \pm 5,8$
PS/óleo de buriti (45 %)	82,0	83,0	83,0	$82,6 \pm 0,5$

O valor da T_a para o PS, obtido pela curva de TMA foi próximo a 88 °C, o que está, relativamente, de acordo com a teoria, uma vez que o PS atático possui uma T_a aproximadamente igual a 90 °C e uma T_g próxima de 100 °C.⁵⁵ O PS sindiotático, por sua vez, é opaco e apresenta um ponto de fusão em 270

°C. As propriedades mecânicas do PS atático e sindiotáticos são similares, entretanto as propriedades térmicas e ópticas são diferentes.⁵⁵

Pela Figura 28 e Tabela 12 nota-se que, de uma maneira geral, a presença do óleo de buriti na matriz polimérica reduz o valor da T_a , sendo esta redução mais expressiva para o material PS/óleo de buriti 2 %. Entretanto, não é possível estabelecer uma relação entre o teor de óleo de buriti na matriz polimérica e a T_a .⁵²

As curvas de TMA dos materiais PS/ β -caroteno estão apresentadas na Figura 29.

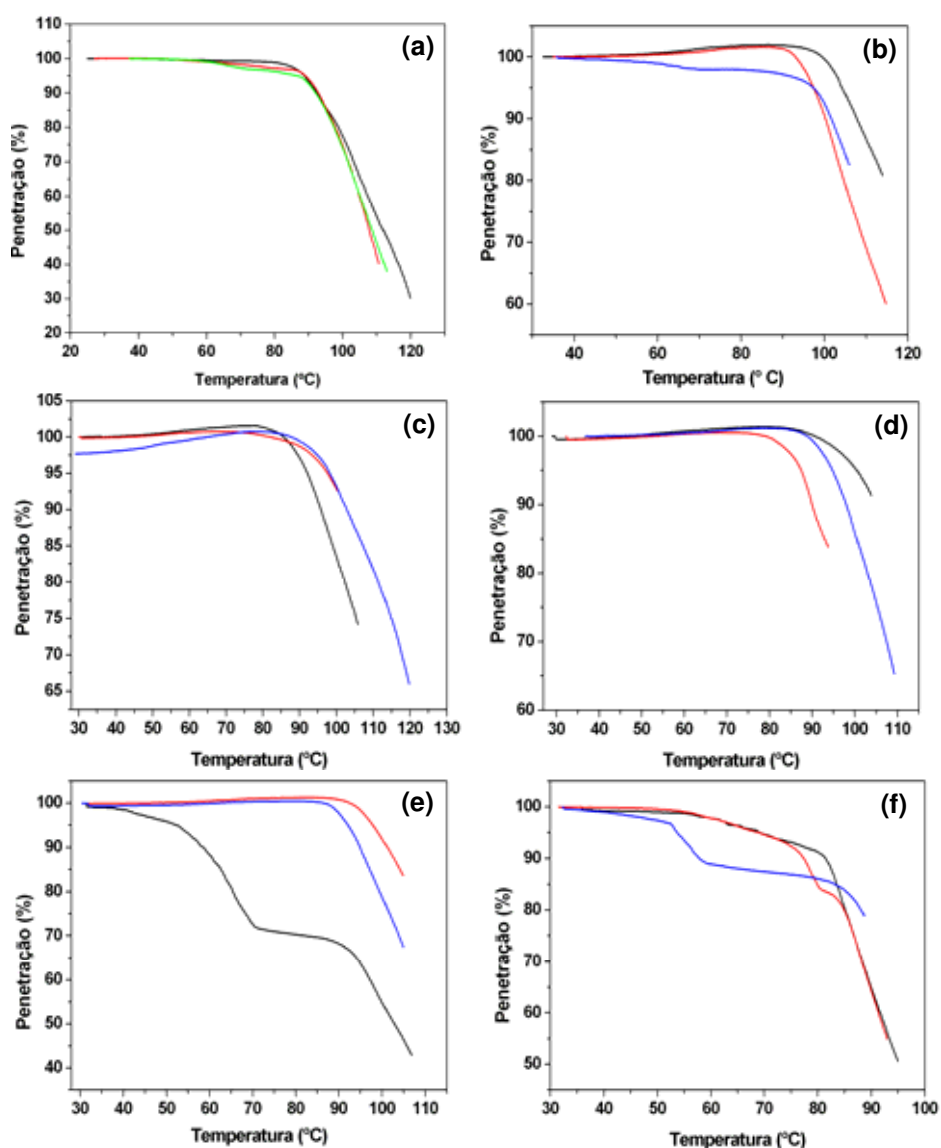


Figura 29. Triplicata das curvas de TMA para: (a) PS; PS/ β -caroteno (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45 %. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

É possível observar, em algumas amostras, uma suave expansão antes da T_a . Esta expansão é compreensível, uma vez que o β -caroteno apresenta esse comportamento com o aumento de temperatura, fenômeno já observado nas análises de DSC. A adição de β -caroteno no PS não alterou significativamente o valor da sua T_a para as concentrações de 2, 5, 8 %. Entretanto, as amostras com 15 e 45 % tiveram uma redução considerável no valor da T_a (Figura 30 e Tabela 13). Isto sugere que a partir de uma determinada concentração, neste caso 15 % de β -caroteno, a amostra pode ter suas propriedades mecânicas alteradas.

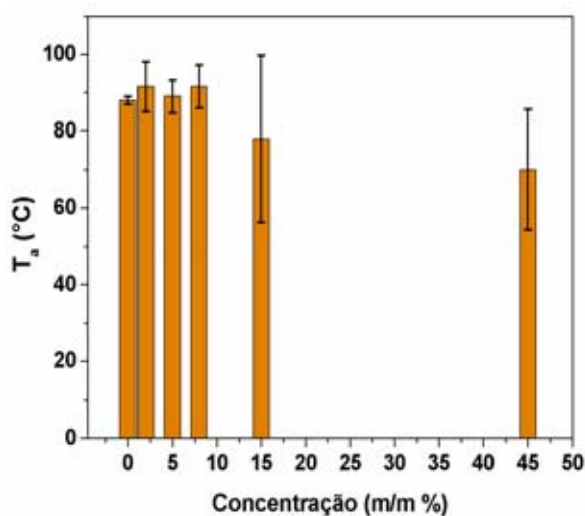


Figura 30. Dados de TMA para PS e PS/ β -caroteno no modo penetração.

Tabela 13. Valores da T_a para PS e PS/ β -caroteno.

Amostras	T_{a1} (°C)	T_{a2} (°C)	T_{a3} (°C)	T_a (°C)
PS	87,0	88,0	89,0	$88,0 \pm 1,0$
PS/ β -caroteno (2 %)	85,0	98,0	92,0	$91,6 \pm 6,5$
PS/ β -caroteno (5 %)	87,0	86,0	94,0	$89,0 \pm 4,3$
PS/ β -caroteno (8 %)	98,0	87,0	90,0	$91,6 \pm 5,6$
PS/ β -caroteno (15 %)	53,0	93,0	88,0	$78,0 \pm 21,7$
PS/ β -caroteno (45 %)	81,0	77,0	52,0	$70,0 \pm 15,7$

O ácido oléico também influencia nas propriedades mecânicas do PS. A adição deste composto diminui a T_a do PS em 16 °C, para a amostra de maior concentração de ácido oléico (45 %) e 20 °C para a amostra PS/oléico (8 %) (Figuras 31 e 32 e Tabela 14).

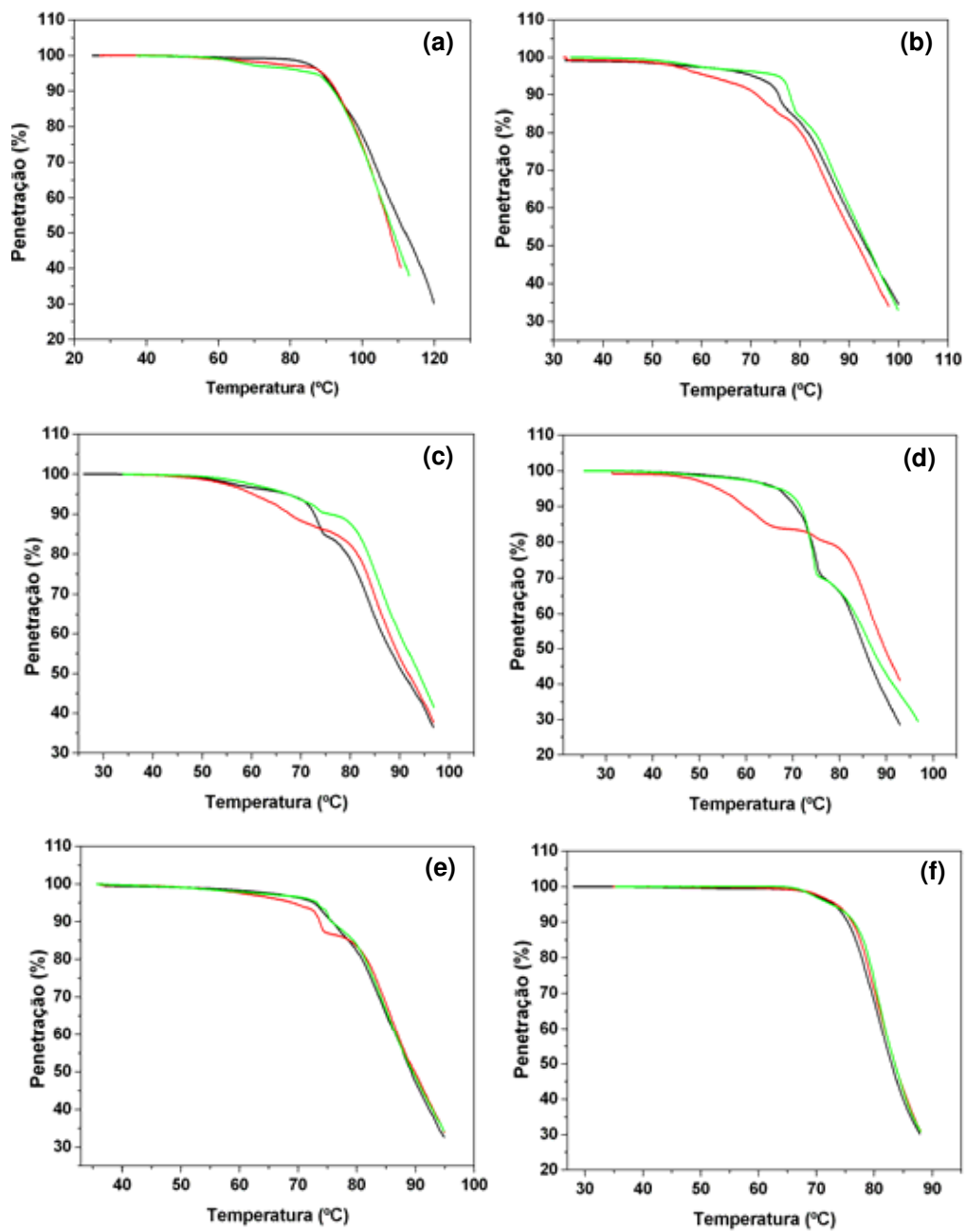


Figura 31. Triplicata das curvas de TMA para: (a) PS; PS/ácido oléico (b) 2, (c) 5, (d) 8, (e) 15 e (f) 45 %. Razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

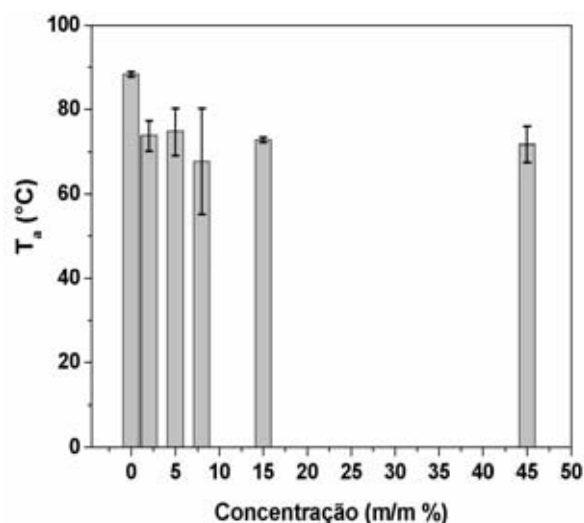


Figura 32. Dados de TMA para PS e PS/ácido oléico no modo penetração.

Tabela 14. Valores da T_a para PS e PS/ácido oléico.

Amostras	T _{a1} (°C)	T _{a2} (°C)	T _{a3} (°C)	T _a (°C)
PS	88,0	88,0	89,0	88,3 ± 0,6
PS/ácido oléico (2 %)	74,0	70,0	77,0	73,7 ± 3,5
PS/ ácido oléico (5 %)	71,0	81,0	72,0	74,7 ± 5,5
PS/ ácido oléico (8 %)	68,0	55,0	80,0	67,7 ± 12,5
PS/ ácido oléico (15 %)	73,0	72,0	73,0	72,7 ± 0,6
PS/ ácido oléico (45 %)	73,0	75,0	67,0	71,7 ± 4,2

É interessante observar que neste caso algumas curvas apresentam mais de um ponto de deflexão, sendo esta uma característica que depende da estrutura da cadeia polimérica da amostra onde a sonda realiza a penetração. Em função disso, a ponta da sonda pode penetrar em um conjunto de gotas de ácido oléico encapsuladas no polímero, ou na própria matriz polimérica. Além disso, é possível verificar que uma pequena quantidade de ácido oléico no polímero já altera significativamente a T_a do PS.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

O fenômeno de difração é a interferência ocasionada por um corpo colocado na trajetória de uma onda, com a distribuição espacial da intensidade dessa onda. Na DRX, os elétrons com velocidade muito alta podem ser

refratados por moléculas, películas de sólidos e superfícies.⁵⁶ Os raios X são produzidos pelo bombardeio de um metal com elétrons de alta energia. Estes são desacelerados ao penetrar no metal e geram radiação em um intervalo de comprimento de onda.

A difração de raios X segue a lei de Bragg que pode ser escrita pela Equação 1.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

onde, n é um número inteiro; d é a distância entre planos cristalinos e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada.

A lei de Bragg é usada principalmente na determinação dos espaços entre os planos de um cristal, uma vez que a distância d pode ser calculada determinando-se experimentalmente o valor de θ .

A DRX é uma técnica rotineira que permite verificar mudanças de fases no cristal. Em muitos materiais orgânicos há a questão do polimorfismo. O polimorfismo é a capacidade de uma espécie molecular possuir mais de uma estrutura cristalina e estas estruturas cristalinas múltiplas resultam de diferentes configurações da molécula no cristal. Entretanto, se o material for amorfo, a DRX dará informações mínimas sobre a cristalinidade da estrutura.⁵⁷

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para o PS e PS/óleo de buriti, que indicam uma estrutura amorfa para os materiais e que o óleo de buriti não modifica, aparentemente, a estrutura do polímero.

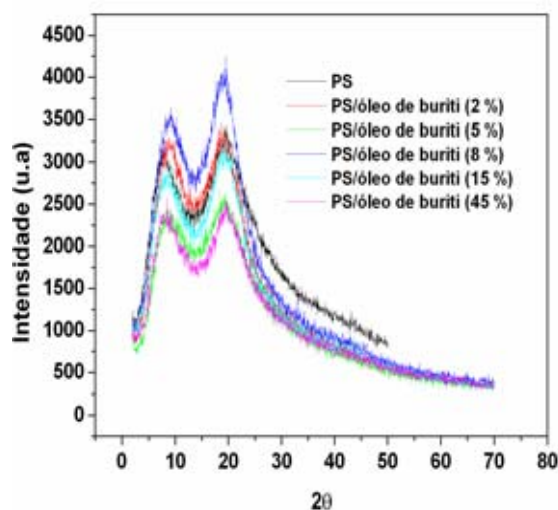


Figura 33. Difratogramas de raios X para o PS e os materiais PS/óleo de buriti.

Os difratogramas dos materiais PS/ β -caroteno revelam que a presença de β -caroteno na matriz polimérica não provocou aparentemente mudança na sua estrutura. Observa-se ainda pelo difratograma do β -caroteno que sua estrutura parece ser mais amorfa do que a do PS, em função de apresentar uma banda bastante alargada (Figura 34). As amostras PS/ β -caroteno apresentaram um pico em 16° , correspondente a um dos picos da fita dupla face, utilizada para fixar as amostras na aquisição dos dados. (Figura 35).

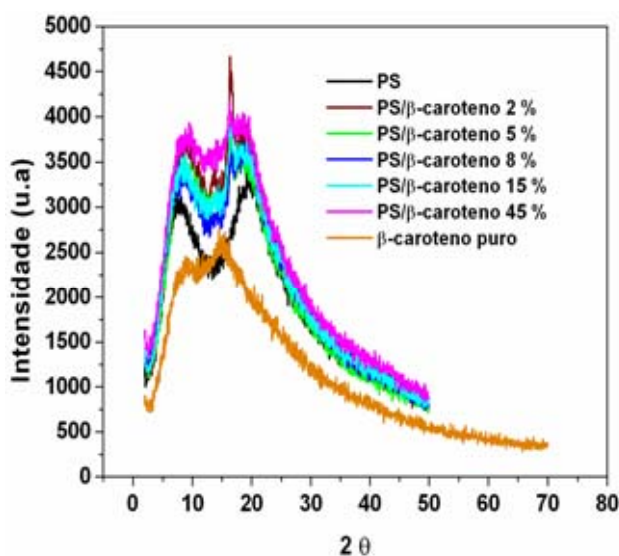


Figura 34. Difratogramas de raios X para o PS, PS/ β -caroteno e β -caroteno puro.

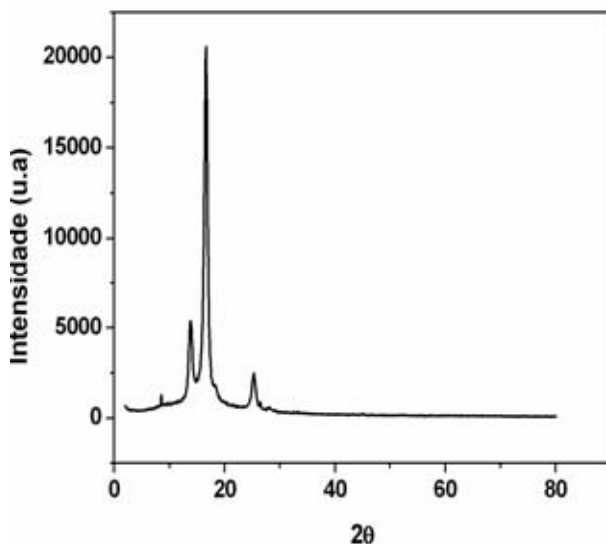


Figura 35. Difratograma de raios X da fita de dupla face.

A DRX da fita de dupla face mostra quatro picos em 8, 13, 16 e 25°. Contudo, nos difratogramas dos materiais só aparece o pico em 16° por ser o mais intenso, sendo os outros mascarados pelos difratogramas das amostras.

Assim como o β -caroteno, a presença de ácido oléico na matriz polimérica do polímero não ocasionou mudanças na sua estrutura (Figura 36), uma vez que não se percebe modificações nas formas dos picos do difratograma do PS.

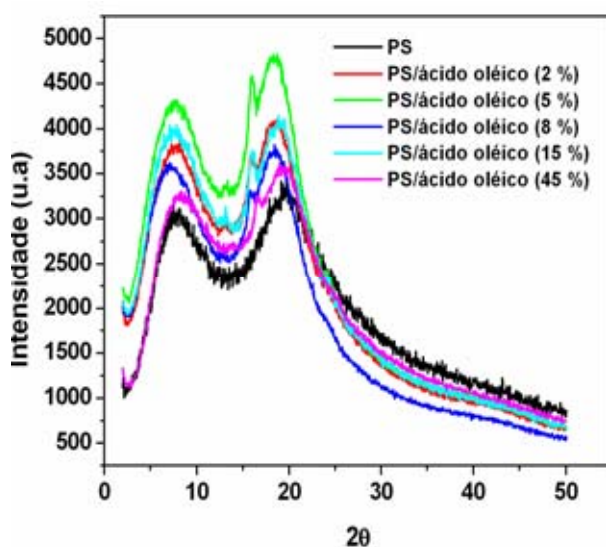


Figura 36. Difratogramas de raios X para o PS e os materiais PS/ácido oléico.

Estes resultados obtidos por DRX, ou seja, ausência de estruturas cristalinas nos materiais poliméricos aqui estudados, estão de acordo com os dados obtidos por DSC, uma vez que suas curvas não apresentam nenhuma transição de primeira ordem.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica adequada para análise da microestrutura de diversos materiais. A amostra é irradiada por um feixe de elétrons e como resultados das interações deste feixe de elétrons com a superfície dos materiais diversas radiações são emitidas, como: elétrons retroespalhados, raios X característicos, fótons e elétrons secundários. Essas radiações dão informações sobre a morfologia e composição da amostra.⁵⁸

A morfologia do PS e dos materiais de PS/ β -caroteno e PS/ácido oléico foram investigadas por MEV. As micrografias do polímero puro (Figuras 37 a e b, com ampliações de 1000 e 3000 vezes, respectivamente) mostram uma superfície relativamente homogênea sem porosidade, mas com delaminações irregulares.

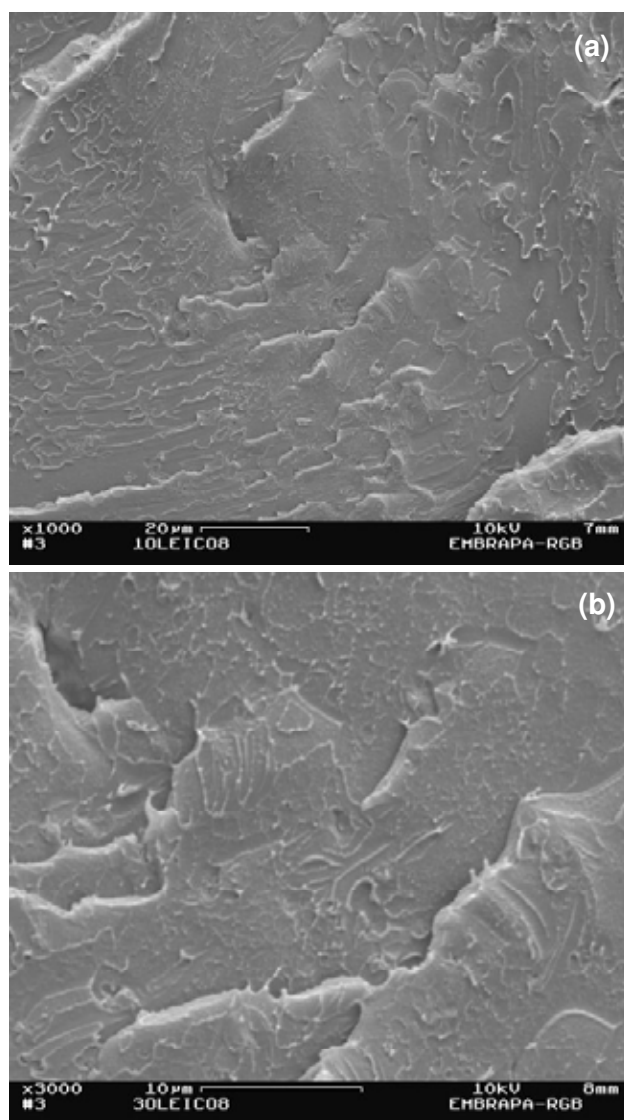


Figura 37. Micrografias por MEV do PS puro (a) x 1000 e (b) x 3000.

Entretanto, as superfícies dos materiais PS/ β -caroteno, nas concentrações 8 e 45 % (Figuras 38 e 39, respectivamente), não apresentaram homogeneidade. Além disso, aparecem junto às delaminações formas circulares, ou não, de tamanhos variados. Pode-se observar também que, no

interior das formas, quase circulares, que surgem nesses materiais, a superfície parece ser mais lisa, em relação à parte externa a elas. Isso sugere que a superfície do polímero foi modificada pela adição do β -caroteno.

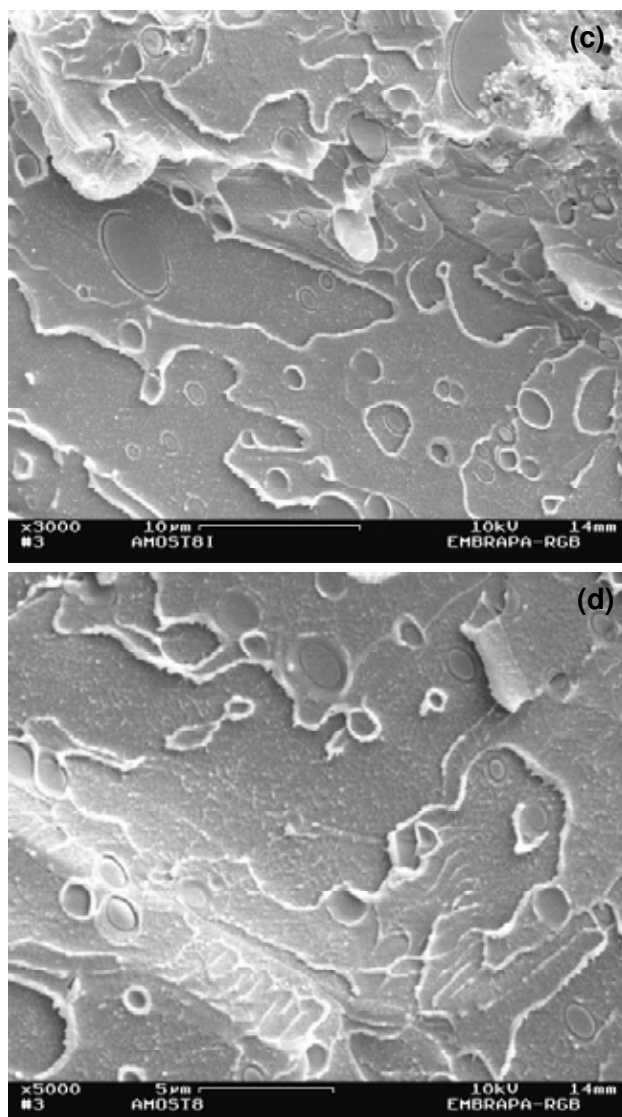


Figura 38. Micrografias por MEV de PS/ β -caroteno 8 % (c) x 3000 e (d) x 5000.

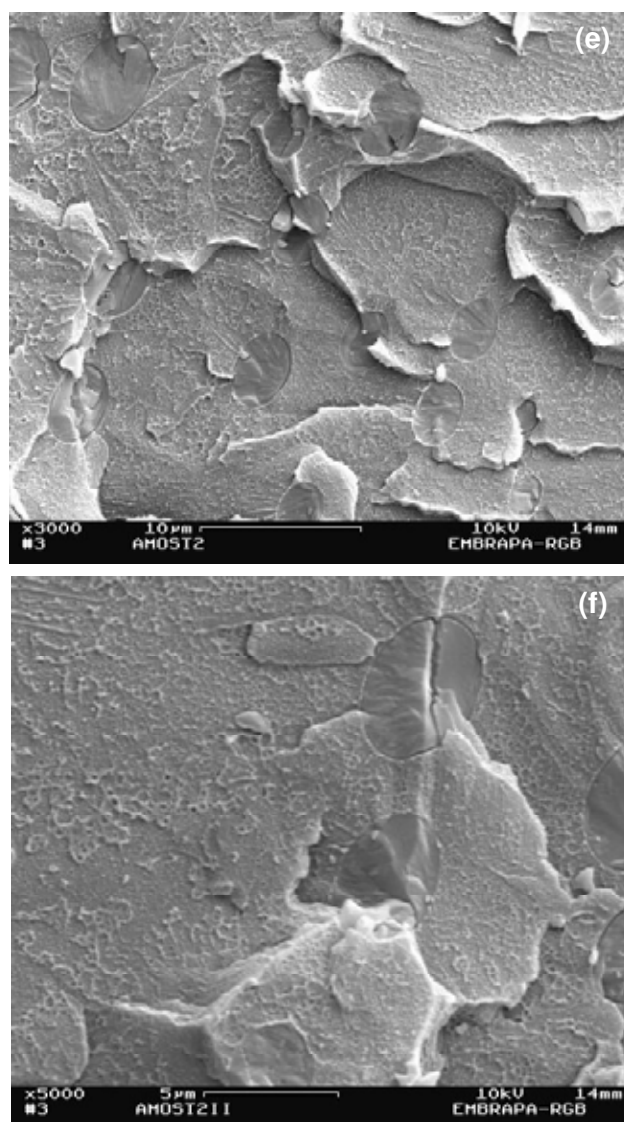


Figura 39. Micrografias por MEV de PS/ β -caroteno 45 % (e) x 3000 e (f) x 5000.

Uma explicação para o aparecimento dessas formas (“cavidades”) na superfície dos materiais PS/ β -caroteno é que elas podem ter se formado, provavelmente, pela evaporação do solvente. O sistema PS/ β -caroteno/ CHCl_3 permaneceria homogêneo no início da evaporação e com o passar do tempo o solvente teria dificuldade de sair da matriz polimérica. Dessa forma, as bolhas de solvente ficariam retidas na matriz e sua evaporação total seria mais lenta, proporcionando, provavelmente, a formação de regiões com superfícies mais lisas.

Os materiais PS/ácido oléico apresentaram uma superfície bastante diferente da superfície do PS e do PS/ β -caroteno. Suas micrografias revelam cavidades esféricas com diâmetros de aproximadamente 1,6 μm , onde o ácido oléico encontra-se encapsulado (Figuras 40 e 41). Esta estrutura morfológica do material PS/ácido oléico é semelhante à do PS/óleo de buriti, no entanto, as cavidades presentes no PS/óleo de buriti possuem diâmetro em torno de 1 μm .¹⁰

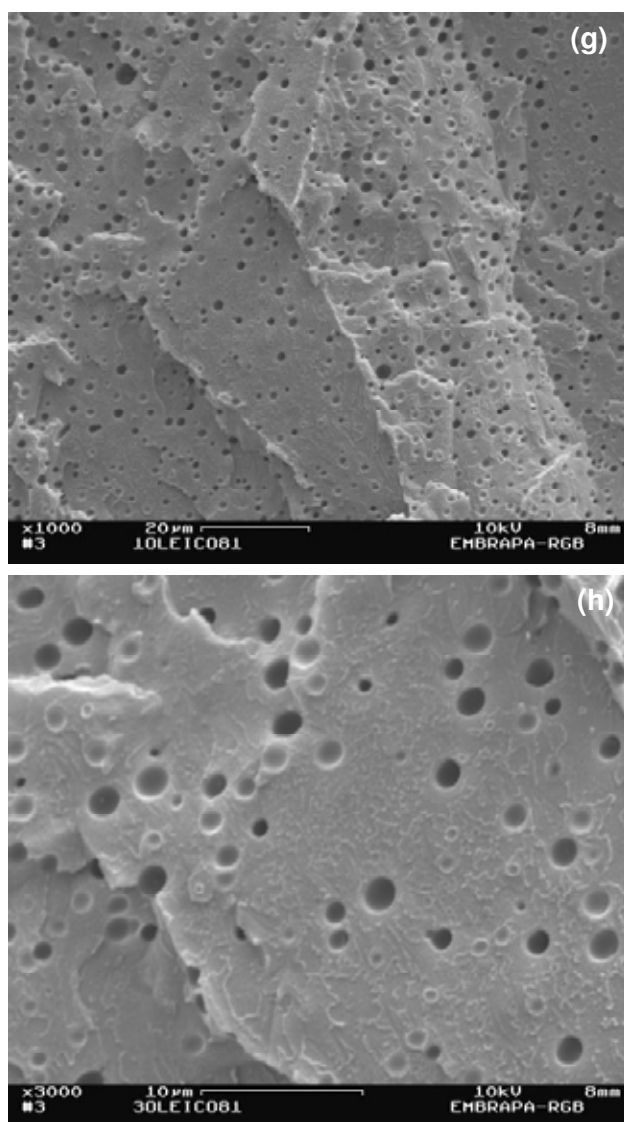


Figura 40. Micrografias por MEV de PS/ácido oléico 8 (g) x 1000 e (h) x 3000.

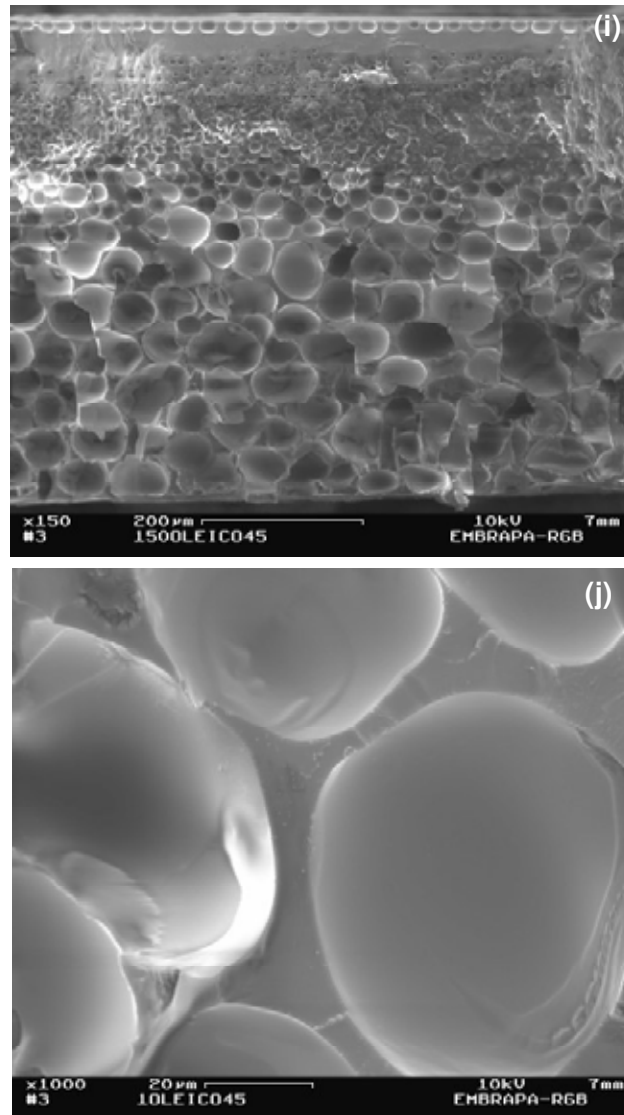


Figura 41. Micrografias por MEV de PS/ácido oléico 45 % (i) x 150 e (j) x 1000.

Pode-se observar pelas Figuras 40 e 41 que as cavidades presentes na superfície do material PS/ácido oléico não estão uniformemente distribuídas na matriz polimérica. Além disso, percebe-se que os tamanhos das cavidades são variados e que ocorre um aumento significativo delas com o incremento do óleo, preenchendo, praticamente toda a superfície do material (Figura 41).

Comparando-se as micrografias dos materiais PS/ β -caroteno com o MEV do PS/ácido oléico é possível inferir que o carotenóide apresenta interações intermoleculares mais fortes com a matriz polimérica do que o ácido oléico.

4.1.4 Fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência é uma radiação eletromagnética emitida, quando as espécies químicas são excitadas por fótons e posteriormente se desativam, caindo para níveis de menor energia.

Em moléculas, podem-se observar pequenas variações na energia de fotoluminescência, devido a diferentes níveis vibracionais de cada estado eletrônico. Isto provoca um alargamento das bandas espectrais de excitação e emissão. A fotoluminescência em moléculas é dividida em dois processos conhecidos como fluorescência e fosforescência. No primeiro, o estado excitado é o singleto e durante o caminho de desativação a orientação *spin*-elétron é mantida. No segundo, o estado excitado original é o tripleto e neste caso, a orientação do *spin* é invertida, tornando a ocorrência do fenômeno menos provável.

Estudos realizados anteriormente por Durães *et al*¹⁰ mostraram que o PS puro não exhibe fotoluminescência. Schoefs¹⁵ relatou em seus estudos que o β -caroteno possui uma fluorescência fraca, devido ao seu principal caminho para a desativação do estado excitado ser através do estado tripleto e este não é desativado por emissão de luz.

Buckup *et al*⁵⁹ estudaram a absorção e fluorescência dos carotenóides e, de acordo com os pesquisadores, a principal absorção dos carotenóides é devido à transição do estado fundamental (S_0 ou 1^1A_g) para o segundo estado excitado singleto (S_2 ou $1^1B_u^+$), ou seja, ($S_0 - S_2$ ou $1^1A_g - 1^1B_u^+$). O primeiro estado excitado S_1 (2^1A_g) não pode absorver um fóton do estado fundamental S_0 (1^1A_g),^{37,59} assim como a transição $S_1 - S_0$ ($2^1A_g - 1^1A_g$) não ocorre.³⁷ Isto porque tanto o estado S_0 como o S_1 possuem simetria A_g no grupo pontual C_{2h} . Desta maneira as transições eletrônicas de absorção e fluorescência envolvendo o estado fundamental e o estado singleto excitado de menor energia são proibidas por simetria.^{37,60} Além disso, a perda de energia do estado excitado é predominantemente por processos não radiativos, e isto dificulta detectar as transições proibidas $S_1 - S_0$.⁶⁰ Entretanto, as transições eletrônicas $S_0 - S_2$ ($1^1A_g - 1^1B_u^+$) e $S_2 - S_0$ ($1^1B_u^+ - 1^1A_g$) são fortemente permitidas.^{37,61} Contudo, é difícil observar a fluorescência de carotenóides de ocorrência natural, pois o seu sinal é fraco e os espectros são alargados

dificultando identificar os sinais que correspondem a cada transição da fluorescência.⁶⁰

Bylka *et al*⁶² estudaram a interação do β -caroteno com o líquido iônico 1-metil-3-octiloximetilimidazolinio tetrafluoroborato ($\text{MOMI}^+\text{BF}_4^-$). Os resultados mostraram um aumento no rendimento quântico fluorescente do β -caroteno cem vezes maior do que em hexano. Os autores sugerem que uma possível explicação para este aumento na fluorescência do carotenóide é um *overlap* entre os estados 1^1B_u^+ e o 3^1Ag^- . O estado 3^1Ag^- está localizado entre os estados 1^1B_u^+ (S_2) e 2^1Ag (S_1)^{60,62} e a transição de 1^1B_u^+ para 3^1Ag^- é proibida por simetria.⁶¹ Desta maneira, uma mistura entre estes estados bloqueia a conversão interna, tornando o tempo de vida estado $1^1\text{B}_u^+/3^1\text{Ag}^-$ maior e aumentando a fluorescência. Em outras palavras, essa mistura eletrônica de estados faz uma transição proibida tornar-se permitida.⁶²

A Figura 42 revela um intrigante comportamento dos materiais de PS/ β -caroteno. As amostras com 15 e 45 % de β -caroteno apresentaram luminescência na região entre 550 e 950 nm, o que não aconteceu com os materiais com 2, 5, 8 % do carotenóide.

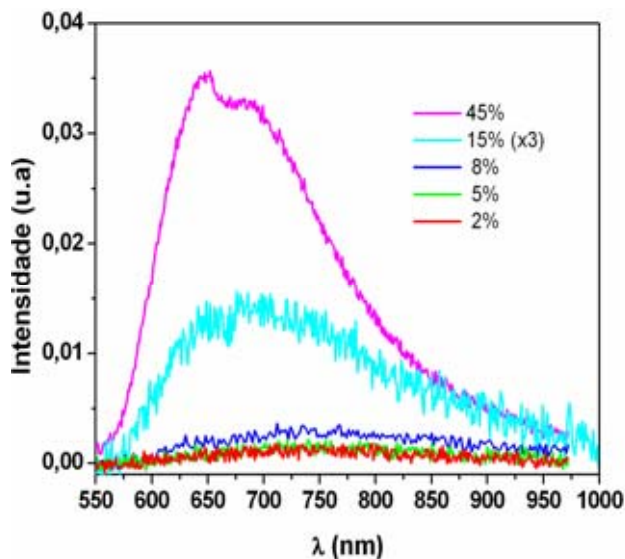


Figura 42. Espectros de fotoluminescência dos materiais de PS/ β -caroteno.

É importante relatar que houve uma tentativa de obter a fotoluminescência do β -caroteno puro, no entanto, este carotenóide não apresentou luminescência nesta região espectral.

O aparecimento de PL nas amostras com 15 e 45 % de β -caroteno na matriz polimérica pode ser explicada por duas hipóteses. Primeiro, é possível que o β -caroteno tenha realizado uma interação com a cadeia polimérica do PS diminuindo os seus *gaps* de energia e/ou alterando a simetria de seus estados eletrônicos. Neste caso, o que era uma transição proibida tornou-se permitida e o processo de emissão de luz pôde ser visto através da fluorescência. Segundo, como o β -caroteno foi utilizado sem passar por um processo de purificação e recristalização, é possível que ele tenha impurezas, como subprodutos provenientes da sua degradação e estes subprodutos sejam fluorescentes.⁶⁰

Os materiais de PS/ β -caroteno 15 e 45 % apresentaram uma PL em uma região espectral de 550 a 950 nm, quando excitados em 488 nm, sendo mais intensa na região entre 600 e 850 nm (região do amarelo ao vermelho). A amostra PS/ β -caroteno 15 % apresentou um máximo em 691 nm, enquanto que, o material com 45 % revelou dois picos máximos em 651 e 688 nm. Contudo, seria ambicioso demais esgotar as discussões que justificariam a fotoluminescência nos materiais de PS/ β -caroteno. Serão necessárias análises mais apuradas que forneçam resultados com maior exatidão que explicariam tal comportamento do material. A fotoluminescência dos materiais de PS/ β -caroteno ainda é uma questão de discussão.

Comparando-se o espectro de PL dos materiais de PS/ β -caroteno com o dos materiais de PS/óleo de buriti é possível verificar que os dois materiais possuem luminescência em regiões espectrais diferente. Os materiais formados com óleo de buriti possuem uma larga banda de emissão ao redor de 510 nm, quando excitados em 350 nm.¹⁰ Além disso, esses materiais apresentaram um deslocamento da banda de emissão para a região do vermelho, em função da concentração do óleo.¹⁰ Entretanto, não dá para fazer uma comparação mais acurada, uma vez que as amostras foram excitadas em comprimentos de onda diferentes.

Os materiais de PS/ácido oléico não apresentaram nenhuma fotoluminescência na região espectral de 550 a 900 nm, quando excitados em 488 nm. Entretanto, o ácido oléico emite na faixa de 500 a 700 nm, quando excitado em 350 nm.⁶³

4.2 Caracterização do Óleo de Açaí e dos Materiais PS/óleo de açaí.

4.2.1 Caracterização do Óleo de Açaí.

O óleo de açaí pode ser obtido através da extração da polpa do fruto de açaí. Há vários estudos referentes à composição fotoquímica e nutricional da polpa, como a quantidade de antocianinas e compostos polifenólicos. Os pesquisadores têm maiores interesses em estabilizar as antocianinas para sua utilização como corante natural na indústria alimentícia. O óleo de açaí extraído da polpa é um material ainda pouco estudado e as informações sobre ele são escassas. Diante disso, a caracterização do óleo é um passo importante para aquisição de informações que possam esclarecer o comportamento dos materiais de PS/óleo de açaí. Isto porque, é esperado que características do óleo sejam transferidas para a matriz de PS, quando este associado ao óleo.

4.2.1.1 Cromatografia em Fase Gasosa e Espectrometria de Massa (CG-MS) do Óleo de Açaí.

A análise por CG-MS para o óleo de açaí identificou a quantidade de ácidos graxos presentes no óleo vegetal, verificando-se que o ácido oléico corresponde a 52 % dos ácidos graxos insaturados totais. Dentre os ácidos graxos saturados, o palmítico está presente em maior concentração com 21,17 % (Tabela 15).

Tabela 15. Composição de ácidos graxos saturados e insaturados do óleo de açaí.

Ácidos graxos	(%)
C16:0 (Palmítico)	21,17
C16:1 (Palmitoléico)	3,40
C18:0 (Esteárico)	3,17
C18:1 (Oléico)	52,60
C18:2 (Linoléico)	15,25

4.2.1.2 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).

As curvas de TG/DTG para o óleo de açaí (Figura 43) mostram que o óleo começa a se degradar próximo a 194 °C, tendo duas etapas de

degradação. A primeira etapa de degradação é suave e ocorre com T_d em torno de 227 °C, correspondendo a uma perda de massa de 2,0 %. É possível que nessa etapa a perda de massa esteja relacionada aos ácidos graxos insaturados, como o ácido oléico e outros componentes do óleo com estabilidade térmica relativamente baixa. A segunda etapa de degradação é bastante expressiva e bem definida, correspondendo a 95 % de perda de massa e com uma T_d em torno de 411 °C.

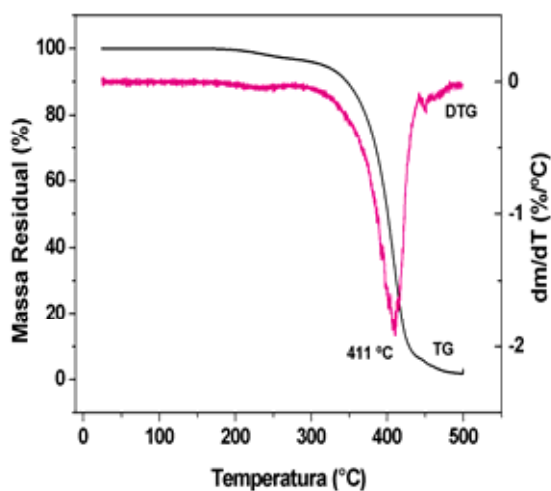


Figura 43. Curvas TG/DTG para o óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

4.2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva de DSC (Figura 44) para o óleo de açaí revela um pico exotérmico em torno de -48 °C, relacionado, provavelmente, à cristalização de alguns componentes do óleo, em função do resfriamento rápido da amostra e sem controle. Esse fenômeno pode ocorrer quando um material líquido ou fundido é rapidamente resfriado sem que haja tempo para a cristalização ocorrer. Nessas condições, há formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra, porém o crescimento dos cristais é desprezível. Então, durante o aquecimento posterior da amostra assim resfriada, os núcleos cristalinos sofrem crescimento a uma taxa elevada, dando origem a um processo de recristalização rápida, que ocorre em temperatura inferior à fusão do material.⁵⁰

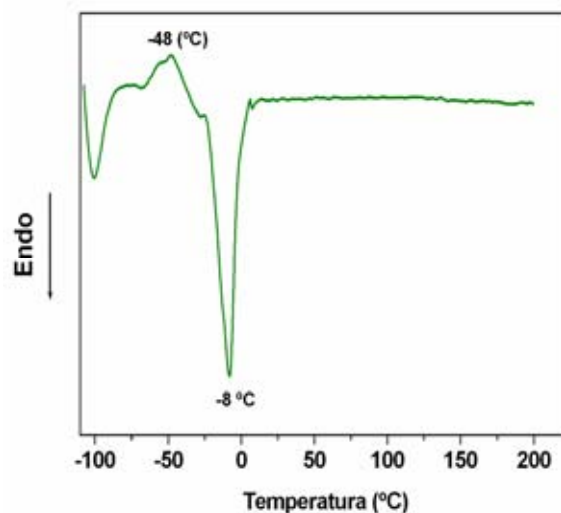


Figura 44. Curva de DSC para o óleo de açáí. Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

O pico endotérmico que é visto, após a suposta cristalização, próximo a -8 °C, está associado à fusão do óleo. Vale salientar que as curvas de DSC para os óleos vegetais, de uma maneira geral, são de difícil interpretação, considerando a variedade de seus componentes e as condições de análises das curvas. Entretanto, em função de dados da literatura, é possível identificar algumas das transições termodinâmicas que são mais evidentes.

4.2.1.4 Fotoluminescência do Óleo de Açáí.

O espectro de fotoluminescência do óleo de açáí foi obtido na região de 550 a 900 nm, com o comprimento de onda de excitação correspondente a 488 nm (Figura 45). Este espectro revelou a presença de dois picos. O primeiro pico, de maior energia, apresenta um máximo em torno de 674 nm e o segundo, de menor energia, com máximo em 716 nm. É possível verificar que o espectro de emissão do óleo de açáí é semelhante ao espectro de emissão da clorofila, apresentado na Figura 46, existindo uma pequena diferença no máximo da segunda banda de emissão. Para a clorofila, esta banda é um pouco deslocada para comprimentos de ondas maiores, assumindo um valor aproximado de 728 nm.

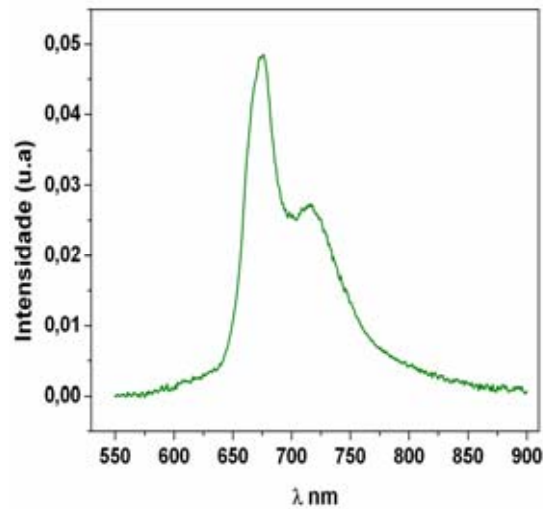


Figura 45. Espectro de PL do óleo de açaí.

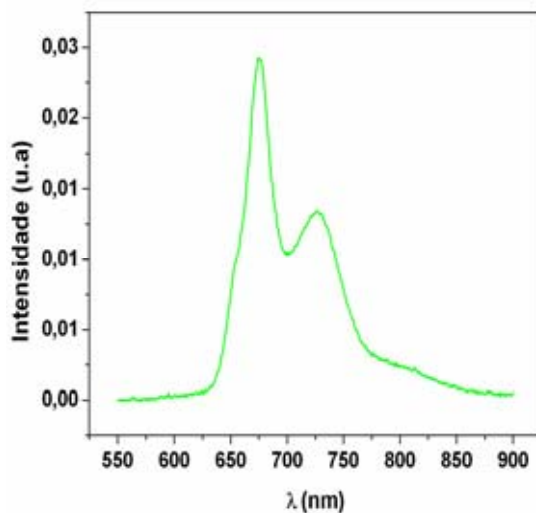


Figura 46. Espectro de PL da clorofila.

Esse fato é compreensível, em função da diversidade de composição de um óleo vegetal e que as substâncias existentes interagem umas com as outras, favorecendo a ocorrência de alguns processos e impedindo a realização de outros. Tendo isto em mente, a clorofila encontrada no óleo de açaí pode interagir com outras substâncias presentes no óleo vegetal e esta interação é responsável por promover um deslocamento da emissão na região do segundo pico.

Vários estudos sobre fluorescência de óleos vegetais referem-se a uma única emissão da clorofila na região de 660 a 690 nm.^{12,14,38,45-47,64-66} Outros

trabalhos relatam dois picos no espectro de fluorescência da clorofila.⁶⁷⁻⁷⁰ O primeiro na região de 660 a 685 nm e o segundo entre 720 e 750 nm. Os autores associam a emissão da primeira banda às moléculas de clorofila na forma monomérica, enquanto que, a segunda emissão é ocasionado pela clorofila na sua forma agregada.⁶⁷⁻⁷⁰

Neste trabalho, a clorofila pura apresentou um pico na região de 675 e outro em 728 nm (Figura 46), o que está de acordo com os dados da literatura. Comparando-se os espectros de PL do óleo de açaí e da clorofila é possível verificar que no óleo analisado encontram-se as duas formas de clorofila em sua composição, a monomérica e a agregada.

4.2.2 Caracterização dos Materiais de PS/óleo de Açaí

As imagens digitais dos materiais PS/óleo de açaí (Figura 47) mostram aspecto opaco e coloração esverdeada proporcional à quantidade do óleo na matriz polimérica. O pigmento responsável pela cor verde do óleo é a clorofila presente no óleo.



Figura 47. Imagens digitais dos materiais PS/óleo de açaí (a) 2, (b) 5, (c) 8, (d) 15 e (e) 45%.

A amostra com 45 % de óleo de açaí apresentou visivelmente gotas do óleo na superfície do material, devido, provavelmente, à falta de espaço no recipiente usado, permitindo o acúmulo de óleo durante o processo de evaporação do solvente. Verificou-se que este fenômeno pode ser evitado usando uma quantidade menor de amostra no recipiente ou utilizando um recipiente maior. Além disso, é provável que ocorra o fenômeno de exsudação nessa amostra e que a concentração de 45 % esteja além da quantidade que pode ser incorporada na matriz polimérica.

Sobre a aparência desses materiais pode se dizer ainda que, apesar deles terem sido guardados em um ambiente desprovido de luz, apresentaram mudança na cor, após 9 meses, associada, provavelmente, ao processo de degradação da clorofila (Figura 48).

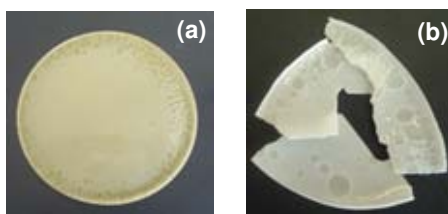


Figura 48. Imagens digitais de PS/óleo de açaí 45 %, (a) após 8 dias e (b) após 9 meses de produzido.

Streit²⁹ relata que as clorofilas são rapidamente degradadas em folhas sob total escuridão e esta decomposição é retardada quando há uma incidência de luz branca fraca.

4.2.2.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).

As curvas de TG e DTG (Figuras 49 e 50, respectivamente) dos materiais PS/óleo de açaí indicam um deslocamento da faixa de decomposição desses materiais em relação ao polímero puro. É possível verificar uma pequena perda de massa dos materiais entre 150 e 170 °C, relativa à evaporação do solvente. Pode-se observar também que todos os materiais apresentaram apenas uma etapa de decomposição, assim como o óleo e o PS puro.

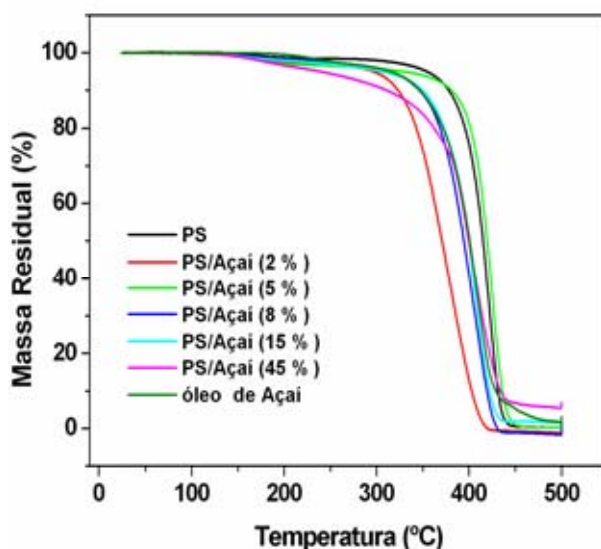


Figura 49. Curvas TG para PS, PS/óleo de açaí e óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

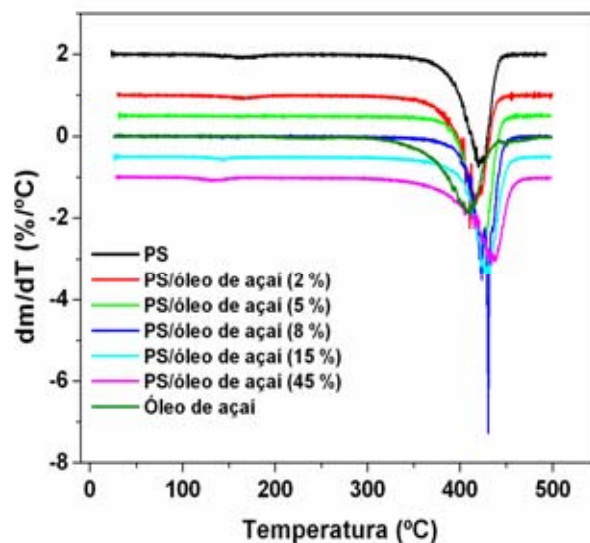


Figura 50. Curvas DTG para PS, PS/óleo de açai e óleo de açai. Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Na Tabela 16 estão descritos os valores de T_{onset} , T_d e perda de massa para o PS, PS/óleo de açai e óleo de açai, determinados através das curvas TG/DTG.

Tabela 16. Valores de T_{onset} , T_d e perda de massa para o PS, PS/óleo de açai e óleo de açai.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_d (°C)	Perda de Massa (%)
PS	396	416	96
PS/óleo de açai (2 %)	391	414	91
PS/óleo de açai (5 %)	402	425	95
PS/óleo de açai (8 %)	414	429	95
PS/óleo de açai (15 %)	406	430	93
PS/óleo de açai (45 %)	400	437	90
Óleo de açai	194	411	95

Os dados indicam que a adição de óleo de açai na matriz polimérica promoveu um aumento na T_d do PS, a partir do material com 5 % de óleo. A partir dessa concentração, percebe-se que o aumento na T_d é proporcional ao teor de óleo no PS. Além disso, pelos valores de T_{onset} , pode-se inferir que os materiais PS/óleo de açai iniciam a degradação térmica em temperaturas superiores à do polímero puro, com exceção da mistura com 2 %. Em função

disso, é possível afirmar que o óleo de açaí promove um aumento na estabilidade térmica do PS, sem, no entanto, variar significativamente a perda de massa no final da degradação.

4.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

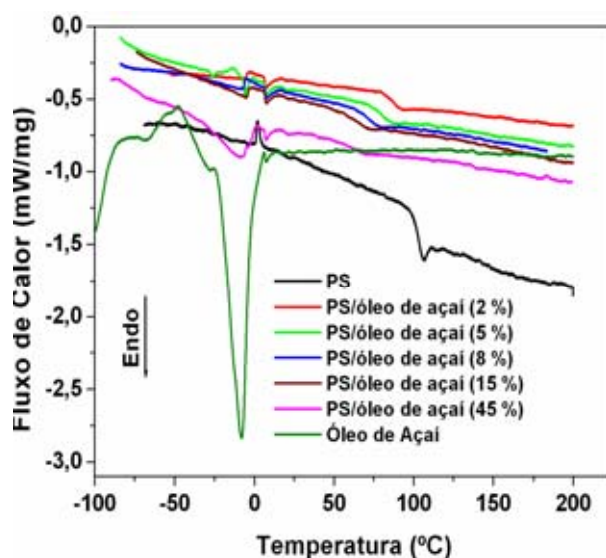


Figura 51. Curvas de DSC para PS, PS/óleo de açaí e óleo de açaí. Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

As curvas de DSC para os materiais PS, PS/óleo de açaí e óleo de açaí (Figura 51) demonstram que óleo de açaí reduz a T_g do PS, assim como o óleo de buriti, o β -caroteno e o ácido oléico.

Os valores da T_g para os materiais PS/óleo de açaí podem ser vistos na Tabela 17.

Tabela 17. Valores de T_g para o PS e PS/óleo de açaí.

Amostras	T_g (°C)
PS	102
PS/óleo de açaí (2 %)	87
PS/óleo de açaí (5 %)	84
PS/óleo de açaí (8 %)	70
PS/óleo de açaí (15 %)	63
PS/óleo de açaí (45 %)	52

Apesar óleo de açaí promover a redução na T_g do polímero, ele não pode ser considerado como plastificante, pois o mesmo não favorece a

flexibilidade do material e também não tem algumas características de um plastificante como já foi relatado.⁵⁴

4.2.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 52 apresenta os difratogramas obtidos para o polímero puro e os materiais PS/óleo de açaí. Assim como o β -caroteno e o ácido oléico, o óleo de açaí não proporcionou modificações na estrutura do PS que fossem detectadas por DRX. Todos os difratogramas apresentam-se semelhantes sem alterações visíveis na estrutura terciária do polímero.

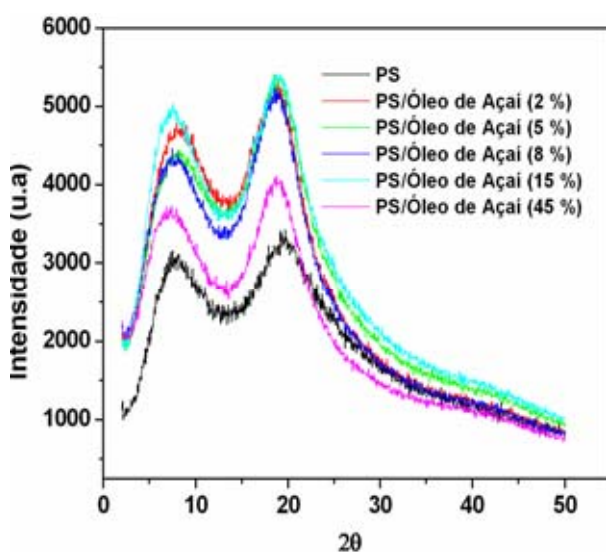


Figura 52. Difratogramas de DRX para o PS e PS/óleo de açaí.

4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV para os materiais PS/óleo de açaí revelaram que eles possuem superfícies heterogêneas, comparadas à do PS (Figura 37), com cavidades esféricas, onde o óleo encontra-se encapsulado (Figuras 53 e 54).

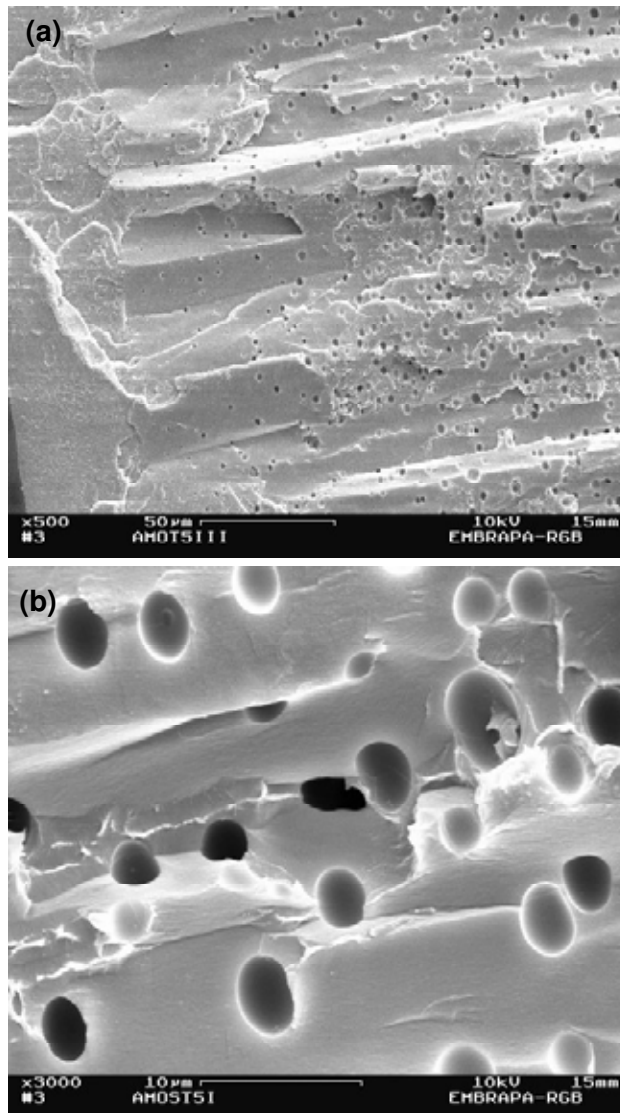


Figura 53. Micrografias por MEV dos materiais PS/óleo de açaí 8 % (a) x 500 e (b) x 3000.

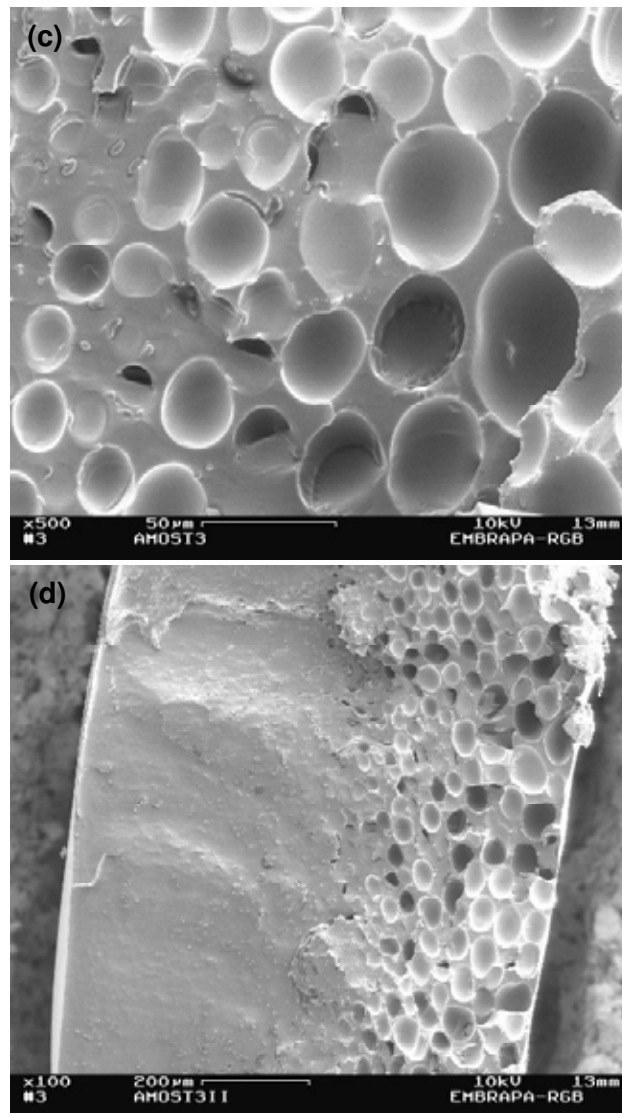


Figura 54. Micrografias por MEV dos materiais PS/óleo de açaí 45 % (a) x 500 e (b) x 100.

As cavidades possuem um diâmetro de 2,8 µm e não estão distribuídas de maneira uniforme, fenômeno evidenciado principalmente nas Figura 53 (a) e 54 (b). As cavidades esféricas onde o óleo está localizado correspondem, provavelmente, à parte inferior do material, ou seja, a parte em contato com o recipiente usado para *casting*, uma vez que o óleo em altas concentrações, na matriz polimérica, exsuda por essa superfície.

Pelas micrografias, pode-se perceber que as superfícies dos materiais PS/óleo de açaí aparecem bastante diferentes, em relação ao PS puro. Entretanto, essas modificações observadas, provavelmente, não afetam a estrutura terciária do polímero, para serem detectadas por DRX.

4.2.2.5 Fotoluminescência (PL)

A Figura 55 apresenta as curvas de PL para os materiais de PS/óleo de açaí, óleo de açaí e Chl, com excitação em 488 nm.

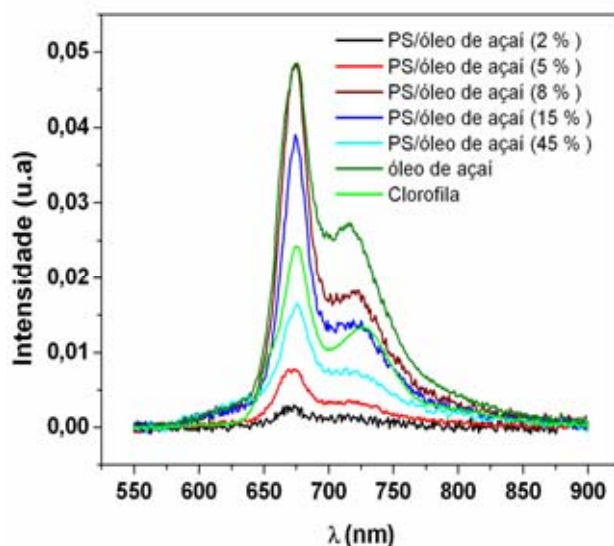


Figura 55. Espectros de PL para os materiais PS/óleo de açaí, óleo de açaí e Chl.

Estudos anteriores¹⁰ verificaram que o PS não possui fotoluminescência. Por isso, era de se esperar que o material de PS/óleo de açaí 2 % também não apresentasse emissão, uma vez que a quantidade de óleo vegetal na matriz polimérica é pequena. Entretanto, os outros materiais com óleo de açaí apresentaram picos com emissões máximas em torno de 672 a 674 nm. A segunda banda de fluorescência da Chl, com máximos na faixa de 720-750 nm, começa a aparecer também a partir do material com 5 % do óleo (Tabela 18). Conforme mencionado anteriormente, a fluorescência máxima em 674 nm para o óleo de açaí refere-se à emissão de moléculas de Chl na forma monomérica, enquanto que, a emissão entre 720 e 750 nm é contribuição da Chl na sua forma agregada.⁶⁷⁻⁷⁰

Tabela 18. Valores dos $\lambda_{m\acute{a}x}$ de emissão para os materiais PS/óleo de açaí, óleo de açaí e Chl.

Materiais	λ_1 máx. em. (nm)	λ_2 máx. em.) (nm)
PS/óleo de açaí 2 %	673	-
PS/óleo de açaí 5 %	673	725
PS/óleo de açaí 8 %	676	722
PS/óleo de açaí 15 %	674	722
PS/óleo de açaí 45 %	674	722
Óleo de açaí	674	716
Clorofila	675	728

Furukawa *et al*⁶⁹ relata que a Chl possui um átomo de carbono assimétrico na posição C3 e desta forma há isômeros R e S. Estes isômeros revelam diferentes comportamentos de agregação em solventes apolares, por exemplo, o isômero S neste tipo de solvente tende a formar mais moléculas monoméricas do que o isômero R.

Wróbel *et al*⁷⁰ estudou a fluorescência da Chl em sistemas poliméricos como poli(vinil álcool) (PVA) e nitrocelulose (NC). Os dois sistemas apresentaram espectros similares. A Chl em PVA mostrou uma forte banda em 670 nm, correspondente à sua forma monomérica e uma pequena banda entre 720 e 730 nm conseqüente da Chl na sua forma agregada. Para sistema Chl-NC a contribuição dominante para a luminescência foi entre 720 e 740 nm, que segundo o autor, é ocasionada pela formação de complexo de dímeros da Chl com a NC.

É possível verificar pela Figura 55 que a amostra de PS/óleo de açaí 8 % foi a que apresentou maior intensidade de fluorescência semelhante à do óleo puro. É importante frisar que não há como relacionar a intensidade da fluorescência dos materiais com o aumento da concentração de óleo no polímero, uma vez que o sistema de desativação de uma molécula excitada pode ocorrer de várias formas. Não se pode afirmar que o único processo de decaimento do estado excitado dos materiais seja por emissão de luz, existindo outros processos não radiativos competindo para a desativação do sistema. Pode-se afirmar, no entanto, que nos materiais com teor de óleo até 8 % no polímero a fluorescência é favorecida e, para concentrações acima dessa, o processo radiativo é desfavorecido.

Neste trabalho, foi observado que os materiais de PS/óleo açaí perdem a cor com o passar do tempo. Em função disso, foram feitos espectros de PL dos materiais, depois de 13 meses de sua preparação (Figura 56).

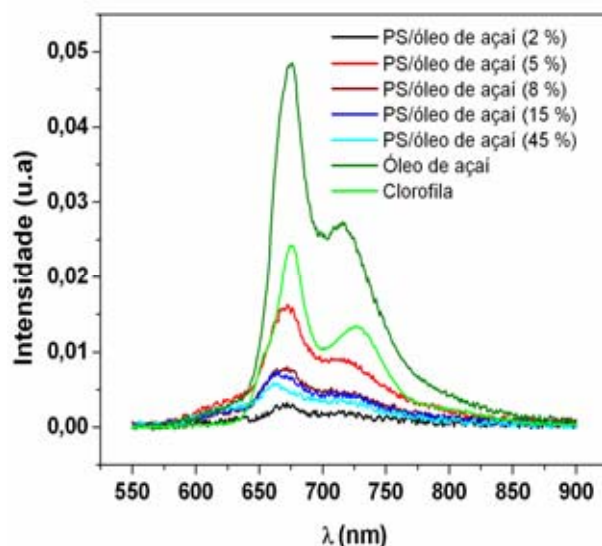
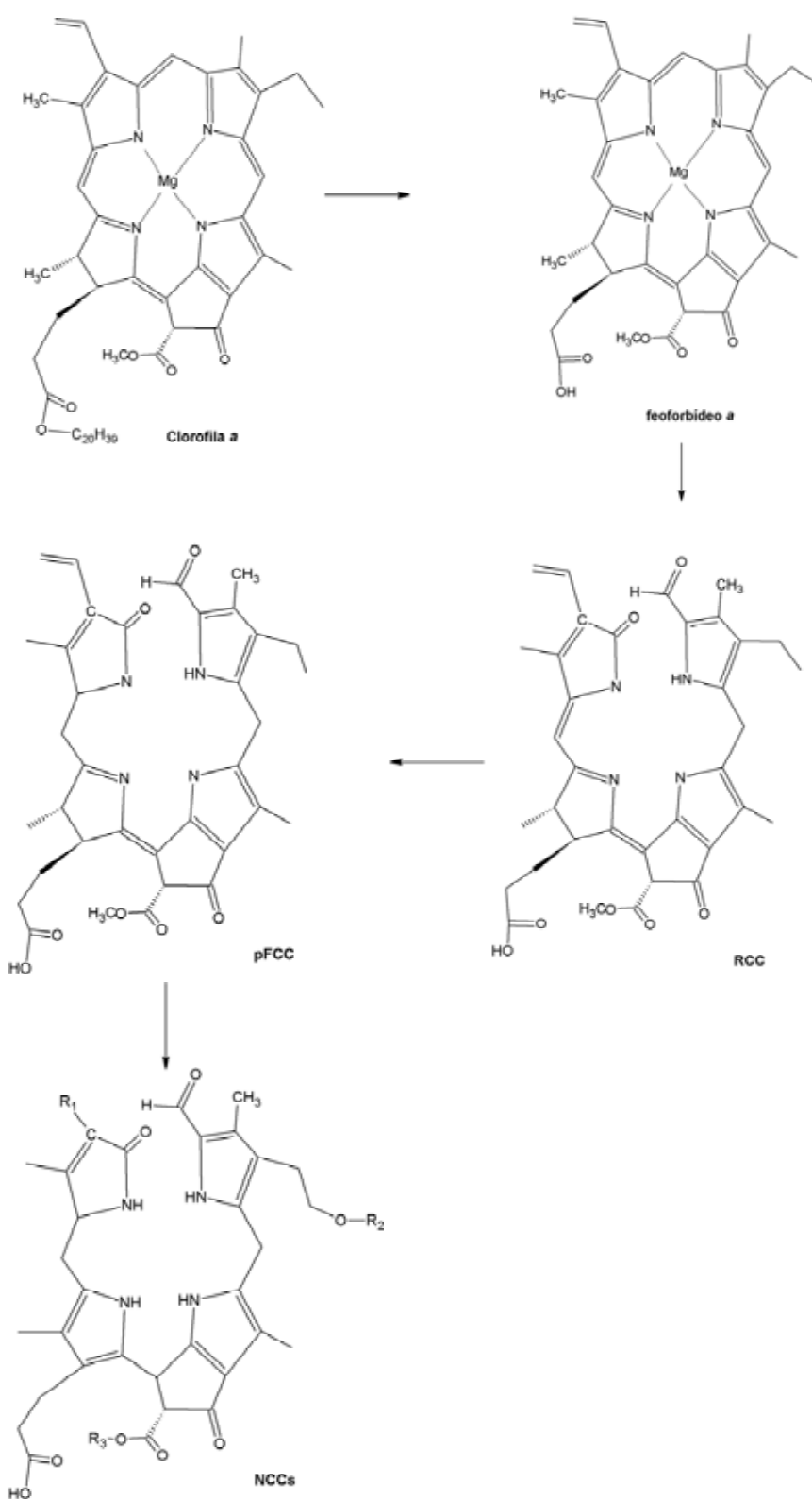


Figura 56. Espectros de PL para os materiais PS/óleo de açaí, após 13 meses de produzidos, óleo de açaí e Chl.

Pode-se observar que estes materiais possuem bandas de fluorescência na mesma região que os materiais mais novos, no entanto, com intensidade bem menor. A diminuição na luminescência dos materiais PS/óleo de açaí, pode ser explicada pela degradação da Chl com o passar do tempo.

A Chl é degradada em produtos que mantêm a cadeia macrocíclica intacta, representados pelas feofitinas e feoforbídeos.²⁹⁻³² A feofitina, quando exposta a luz, perde a sua cor,³¹ enquanto que, os feoforbídeos perdem a cor em contato com oxigênio.²⁹ Isso explicaria a perda de cor do material, contudo, não explicaria a ausência de fluorescência, uma vez que feofitina e os feoforbídeos possuem características espectrais semelhantes à Chl.⁷¹

Em sistemas biológicos, a degradação da Chl ocorre com a quebra da cadeia macrocíclica, mantendo sua estrutura tetrapirrólica linear e gerando alguns subprodutos sem cor. A quebra da cadeia macrocíclica da Chl produz catabólitos de Chl fluorescentes (FCCs), catabólitos vermelhos de Chl (RCCs) e catabólitos de Chl não fluorescentes (NCCs) (Esquema 8).^{72,73}



Esquema 8. Estruturas primárias e catabólitos finais da Chl a de acordo com a degradação enzimática do feoforbideo a oxigenase.

Nos compostos NCCs os radicais R_1 , R_2 e R_3 dependem da planta da qual foi extraída a Chl.

A redução da fluorescência nos materiais PS/óleo de açaí com o passar do tempo indica a degradação da Chl, uma vez que os materiais perdem a cor e a capacidade de emitir luz. Se esta degradação é semelhante a que ocorre em sistemas biológicos, é uma questão a ser posteriormente investigada. Porém, pode-se dizer que os produtos intermediários e finais da Chl resultarão em quebra da cadeia macrocíclica de modo que este processo acarreta perda de cor e formação de compostos não fluorescentes.

4.2.2.6 Espectroscopia de Fotoacústica (PAS)

A fotoacústica é uma ferramenta útil para obtenção de informações ópticas de materiais orgânicos e inorgânicos. O princípio básico é a medida do som, quando a amostra é colocada em um compartimento com gás, normalmente o ar, e exposta a uma radiação de luz. A amostra absorve a luz e o calor liberado, após a absorção, conduz a uma mudança na pressão do gás que é medido por um microfone.⁷⁴ O sucesso dessa técnica é que somente a luz absorvida pela amostra influencia na mudança de pressão do gás. Além disso, somente uma camada relativamente fina desse gás, junto à superfície da amostra, responde termicamente ao fluxo de aquecimento periódico do sólido para o gás da vizinhança.⁷⁵ Através da técnica de PAS é possível obter espectros de absorbância de materiais opacos.⁷⁶

A Figura 57 mostra o espectro de PAS para os materiais de PS/óleo de açaí depois de 8 meses produzidos. Analisando os espectros é possível verificar que o PS não possui nenhuma propriedade óptica de absorção como já relatado em estudos anteriores.¹⁰

Entretanto, todos os materiais com óleo de açaí apresentaram absorções máximas em torno de 300 e 307, 312 e 335, 406 e 425, 650 e 700 e 850 e 900 nm. As absorções na região de 300 a 335 nm podem ser atribuídas à presença de esteróis e ácido oléico encontrados no óleo vegetal. Não é possível distinguir as contribuições individuais de cada substância com precisão, devido à possibilidade de sobreposição de picos de absorção de mais de uma substância presente no óleo.

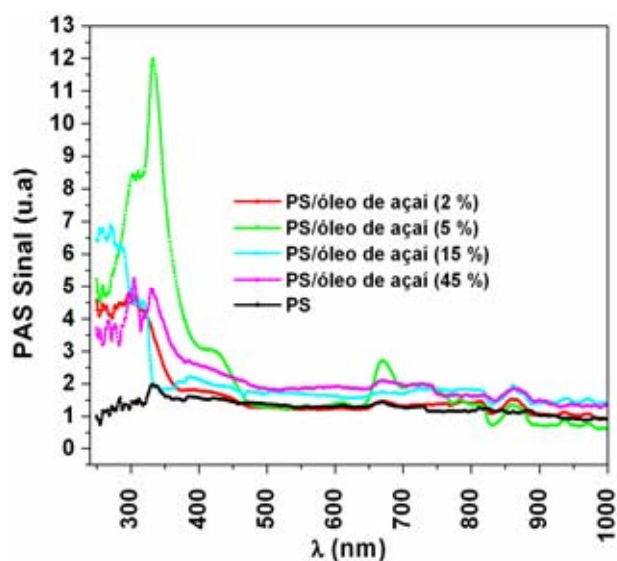


Figura 57. Espectros de PAS para o PS e PS/óleo de açaí.

Os esteróis normalmente absorvem em 315 nm,³⁸ mas devido à sua interação com outros componentes dos óleos esta absorção pode ser deslocada para comprimentos de ondas menores. Já, o ácido oléico, quando puro, absorve em 350 nm.⁶³ Todas as amostras apresentaram duas bandas de absorção com máximos situados entre 411 e 430 nm e 670 e 672 nm, referentes à absorção da Chl.^{28,45,46,66} Contudo, produtos de degradação da Chl (feofitinas e feoforbídeos) absorvem nesta mesma região do espectro.^{28,71} Desta forma, estas absorções podem ser atribuídas à Chl e aos seus derivados. Pode-se observar que estas bandas são mais intensas para o material PS/óleo de açaí 5 %, sugerindo que o óleo, nesta concentração, teve uma menor degradação da clorofila. A degradação desse pigmento pode ser ocasionada pela presença de oxigênio remanescente no processo de produção do PS, no qual é muito difícil de retirá-lo da matriz polimérica. Isso explicaria a degradação já que as amostras foram guardadas em ambientes desprovidos de luz. Outra banda de absorção aparece em 842 nm, que pode ser atribuída, provavelmente, a algum subproduto de degradação da Chl.

Capítulo
5
Conclusões e Perspectivas

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Pelas análises TG/DTG é possível verificar que a adição de β -caroteno e ácido oléico á matriz do PS provocam uma redução na estabilidade térmica do polímero, ao contrário do efeito provocado pelo óleo de buriti.

O β -caroteno na matriz polimérica de PS ocasiona uma degradação do material em temperaturas inferiores às do polímero puro, em função da instabilidade do β -caroteno. Os materiais de PS/ β -caroteno tendem a um comportamento próximo ao β -caroteno puro. Isso pode ser verificado pela redução da perda de massa do material e pela semelhança nas curvas TG à medida que a concentração do carotenóide aumenta.

Assim, como o β -caroteno, o ácido oléico também promove uma redução na temperatura de degradação do PS. As amostras com 5, 8 e 15 % de ácido oléico apresentaram três estágios de decomposição, enquanto que, PS/ácido oléico 45 % mostrou dois estágios de decomposição bem definidos. O ácido oléico tem uma influencia muito pequena na T_d na última etapa de decomposição dos materiais, quando comparada com a etapa de decomposição do PS puro.

As análises por DSC mostraram que o β -caroteno e o ácido oléico reduzem o valor da T_g do polímero, assim como o óleo de buriti. No entanto, o β -caroteno e o ácido formam materiais mais quebradiços que o PS puro e apesar de reduzirem a T_g não podem ser considerados como plastificantes. O ácido oléico teve uma maior influência na redução da T_g do polímero, quando comparado com o óleo de buriti e o β -caroteno.

Os dados obtidos por TMA para os materiais PS/óleo de buriti revelaram que de uma maneira geral o óleo de buriti reduz o valor da T_a , sendo esta redução mais acentuada para o material de PS/óleo de buriti 2 %.

Para os materiais de PS/ β -caroteno as curvas de TMA revelaram uma suave expansão antes da T_a , devido a uma expansão do próprio carotenóide com o aumento da temperatura. A presença do carotenóide na matriz de PS não alterou significativamente a T_a para as concentrações de 2, 5 e 8 %.

Entretanto, para amostras com maior concentração (15 e 45 %), a redução da T_a foi considerável. Pode-se inferir que a partir de uma determinada concentração, neste caso 15 % de β -caroteno, a amostra pode ter suas propriedades mecânicas alteradas.

A modificação do PS com ácido oléico reduz a T_a do polímero mesmo com pequenas concentrações do ácido. A adição de ácido oléico diminui a T_a do PS em 16 °C, para a amostra com maior concentração de ácido oléico (45 %) e 20 °C para a amostra PS/oléico (8 %). Não é possível traçar uma linearidade entre a redução da T_a e a concentração de ácido oléico na amostra, uma vez que este se encontra distribuído de forma irregular no material.

Os difratogramas de raios X revelaram que a presença de óleo de buriti, carotenóide e ácido oléico não altera a estrutura amorfa do polímero.

As micrografias por MEV revelaram que a superfície do PS foi modificada com a presença de β -caroteno e ácido oléico. Os materiais PS/ β -caroteno formaram interações intermoleculares com o PS de forma que se encontram mais distribuídos na matriz polimérica, no entanto, houve o surgimento de delaminações com a evaporação do solvente. Os materiais de PS/ácido oléico mostraram cavidades distribuídas não uniformemente com diâmetros de, aproximadamente, 1,6 μm , mostrando que não houve nenhuma formação de forças intermoleculares com o PS.

A análise da propriedade óptica revelou a ausência de PL para o β -caroteno puro na região analisada do espectro de 550-1000 nm. Contudo, a adição de β -caroteno ao PS, em concentrações de 15 e 45%, promoveu uma PL na região do espectro que compreende a faixa de 550 a 850 nm. A amostra de PS/ β -caroteno 15 % apresentou um máximo em torno de 691 nm e o material de PS/ β -caroteno 45 % revelou dois picos máximos, o primeiro próximo a 651 nm e o segundo em 688 nm. Os materiais PS/ β -caroteno 2, 5 e 8 % não apresentaram PL na região estudada. A explicação para o surgimento de propriedade ópticas nestes materiais pode estar em duas hipóteses. A primeira hipótese está relacionada com as interações intermoleculares ocorridas entre o carotenóide e o polímero. Estas interações poderiam ter provocado uma redução nos *gaps* de energia ou uma alteração dos estados de simetria do β -caroteno e, o que era uma transição proibida para o carotenóide passa a ser permitida, ocasionando a fotoluminescência. Esta interação só

ocorreria a partir de determinada quantidade de β -caroteno no polímero. A segunda explicação está no fato do β -caroteno conter impurezas, como por exemplo, subprodutos de sua degradação. Estes subprodutos são fluorescentes. De qualquer forma, o comportamento dos materiais PS/ β -caroteno ainda é uma questão de debate. Os materiais PS/ácido oléico não apresentaram PL nesta região do espectro, devido ao fato de que a emissão de ácido oléico ocorre na região de 400 a 500 nm.

A caracterização do óleo de açaí por cromatografia CG/MS mostrou que o ácido graxo insaturado presente em maior quantidade presente no óleo é o ácido oléico com 52 %. O ácido palmítico é o ácido graxo saturado encontrado em maior quantidade com 21,17%.

A curva TG para o óleo de açaí mostrou duas etapas de degradação. A primeira etapa de degradação ocorre em 227 °C com uma pequena perda de massa, que corresponde, possivelmente, à degradação de ácidos graxos insaturados, como ácido oléico e de outros componentes do óleo de estabilidade térmica relativamente baixa. Na principal etapa de degradação, há perda de massa de 95 % e com uma T_d igual 411 °C. A curva DSC apresentou um pico exotérmico em -48 °C e uma transição endotérmica em -8 °C referente à fusão do óleo.

Em relação à fotoluminescência do óleo de açaí, o espectro de PL mostrou-se similar ao espectro de PL da clorofila. Ambas as amostras apresentaram picos de PL na região de 650 a 680 nm e 700 a 750 nm. O primeiro pico é contribuição da clorofila na sua forma monomérica, enquanto que, o segundo, de menor energia, refere-se à emissão da clorofila na sua forma agregada.

A adição do óleo de açaí na matriz de PS ocasionou um aumento da estabilidade térmica do polímero, determinada pelas análises de TG/DTG. Este aumento na estabilidade térmica foi verificado pelo aumento da T_d dos materiais. É possível observar uma perda de massa entre 150 e 170 °C, atribuída à saída de solvente das amostras.

As análises por DSC, desses materiais, revelaram uma redução na T_g do PS, no entanto, estes materiais ficaram quebradiços e desta forma óleo de açaí, assim como o óleo de buriti, β -caroteno e ácido oléico, não pode ser considerado como plastificante.

Os difratogramas de DRX, para as amostras PS/óleo de açaí, mostraram que, assim como o óleo de buriti, β -caroteno e ácido oléico, o óleo de açaí não alterou a estrutura amorfa do PS.

As análises realizadas por MEV revelaram que o óleo de açaí encontra-se encapsulado dentro da matriz polimérica, formando cavidades com diâmetros de, aproximadamente, 2,8 μm , dispersas irregularmente na matriz, mostrando que não ocorrem interações intermoleculares entre o óleo e a matriz do PS.

Outra característica verificada nos materiais de PS/óleo de açaí é a degradação da clorofila dentro do PS. Isto foi observado não só pela mudança de cor do material, mas também pela análise de PL. Os espectros de PL para este material apresentaram dois picos de emissão máxima nas regiões de 670 a 675 nm e 720 a 750 nm, correspondentes às emissões do óleo de açaí e da clorofila. No entanto, os espectros de PL obtidos depois de 13 meses de produção dos materiais mostraram-se idênticos aos dos materiais mais recentes. Porém, foi observada uma redução na intensidade da emissão, confirmando a degradação da clorofila em compostos não fluorescentes.

Os dados obtidos por PAS mostraram que o PS não absorve na região do UV-vis. No entanto, para os materiais PS/óleo de açaí foi possível observar quatro bandas de absorção. A primeira entre 300 e 335 nm, a segunda entre 406 e 425 nm, a terceira entre 650 e 700 nm e a última corresponde a faixa de 850 e 900 nm. As absorções que ocorrem entre 300 e 335 nm podem ser atribuídas à presença de esteróis e ácido oléico. Não foi possível distinguir as contribuições individuais de cada substância com precisão devido à possibilidade de sobreposição de picos de absorção de mais de uma substância presente no óleo. Todas as amostras apresentaram duas bandas de absorção com máximos situados entre 411 e 430 nm e 670 e 672 nm, referentes à absorção da clorofila. Uma última absorção é vista em 842 nm para todas as amostras, sendo esta absorção pode ser ocasionada por algum derivado da clorofila.

5.2 Perspectivas

As análises dos materiais de PS/ β -caroteno, PS/ácido oléico e PS/óleo de açaí não foram esgotadas, sendo necessárias outras caracterizações para melhor compreensão das suas propriedades. Diante disso, serão descritas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros sobre essa pesquisa.

- Um estudo minucioso sobre a PL dos materiais de PS/ β -caroteno, utilizando técnicas da química computacional, para elucidar a origem do comportamento luminescente desses materiais, ou seja, se provém de interações de estados eletrônicos entre o PS e o carotenóide.
- Verificar a possibilidade de formação de radicais fluorescentes de β -caroteno em soluções de clorofórmio.
- Esclarecer o processo de degradação da clorofila dentro da matriz polimérica do PS, para posteriormente desenvolver um método que retarde este processo e promova maior durabilidade do material.
- Fazer análises de absorção na região do UV-Vis para todos os materiais.
- Realizar análise de PL para os materiais na região de 200 a 550 nm.
- Verificar a possibilidade de montar dispositivos eletrônicos com a utilização destes materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mano, E. B.; Introdução a Polímeros, 2ª ed., Edgard blucher: Rio de Janeiro, 1998.
2. Couteur, P.; Burreson, J.; Os Botões de Napoleão, 1ª ed., Jorge Zahar Editor Ltda: Rio de Janeiro, 2006.
3. Borrelly, D. F.; Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
4. White, J. R.; Turnbull, A.; *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 584.
5. Wells, R. K.; Royston, A.; Badyal, J. P. S.; *Macromolecules*, **1994**, *27*, 7465.
6. Kaczmarek, H.; Kaminaska, A.; Sâwiatek, M.; Sanyal, S.; *Eur Polym J.* **2000**, *36*, 1167.
7. Solomons; T. W., G., Química Orgânica 2, 6ª ed., JC: Rio de Janeiro, 2002.
8. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox; M. M. Princípios de Bioquímica, 2ª ed., Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda: São Paulo, 1995.
9. Bobbio, F. O.; Bobbio, P. A.; Introdução á Química dos Alimentos, 2ª ed., Varela: São Paulo, 1992.
10. Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P. F.; Murta, M. M., Bicalho, F. S.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *Eur. Polym. J.*, **2006**, *42* 3324.
11. França, L. F.; Reber, G.; Meireles, M.A.A.; Machado, N.T.; Brunner, G.; *J. Supercrit. Fluids*, **1999**, *14*, 247.
12. Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Junior, P. A.; Moreira, S. G. C.; Neto, N. M. B., Correia. D. S.; Zílio, S.C.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 1113.
13. Quiroz, A. G.; Moreira, S.G.C.; Morais, A. V.; Silva, A.S.; Rocha, G.N.; Alncatara, P.; *Instrumentation Science & Technolog*, **2003**, *1*, 93.
14. Shoefs, B.; *Trends Food Sci. Technol.*, **2002**, *13*, 361.
15. Jussara, A. D.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
16. Anguelova, T.; Warthesen, J.; *Journal of Food Science*, **2000**, *65*, 71
17. Polyakov; N. E., Leshina; T. V., Konovalova; T. A., Kispert; L. D., *Free Radical Biology & Medicine*, **2001**, *31*, 398
18. Menezes, M.; Pinheiro, M. R.; Guazzelli, A. C.; In: Cadeia produtiva dos Óleos Vegetais Extrativos no Estado do Amazonas, disponível em < http://www.sds.am.gov.br/dsv/download/img_download/20060425142602/Oleos.pdf> acessado em 22 de novembro de 2007.
19. Yared, J. A. G.; In: Sistema de Produção de Açaí – EMBRAPA, disponível em < <http://sistemadeprodução.cnptia.embrapa.br>>, acessado em 22 de novembro de 2007
20. Bobbio, F. O.; Bobbio, P. A.; Oliveira, P. A.; Fadelli, S.; *Acta Alimentaria*, **2002**, *31*, 371.
21. Pacheco-palencia, L. A.; Hawken, P.; Talcott, S. T.; *Food Chem.* **2007**, *105*, 28.
22. Falcão, L. D.; Barros, D. M.; Gauche, C.; Luiz, M. T. B.; *B. Ceppa*, **2003**, *21*, 351.
23. Pozo-Insfran, D. D.; Brenes, C. H.; Talcott, S. T.; *J. Agric. Food. Chem.* **2004**, *52*, 1539.

24. Schauss, A. G.; Wu, X.; Prior, R. L.; Ou, B.; Patel, D.; Huang, D.; Kababick, J. P.; *J. Agric. Food. Chem.* **2006**, *54*, 8598.
25. Moreira, S. G. C.; Moreira, S. C. F.; Machado, N. T.; França, L. F.; Alcântara Junior, P. A.; Nero, J. D.; Propriedades Ópticas do Óleo de Açaí. In: XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa - PB.
26. Lubrano, C.; Robin, J. R.; Khaiat, A.; *Oléagineux*, **1994**, *49*, 59.
27. Neto, N. M. B.; Corrêa, D. S.; Santos, D. S.; Misoguti, L.; Oliveira, O. N.; Zílio, S. C.; Mendonça, C. R.; *Mod. Phys. Lett. B*, **2003**, *17*, 83.
28. Soares, R. R. S.; Tese de Mestrado, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
29. Streit, M. N.; Canterler, L. P.; Canto, M. W. C.; Hecktheuer, L. H. H.; *Ciência Rural*, **2005**, *35*, 748.
30. Koca, N.; Karadeniz, F.; Burdurlu, H. S.; *Food Chem.* **2006**, *100*, 609.
31. Anniva, C., Grigoriadou, D.; Psomiadou, E.; Tsimidou, M. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 371.
32. Heaton, J. W.; Yada, R. Y.; Marangoni, A. G.; *J. Agric. Food. Chem.* **1996**, *44*, 395.
33. Pienkowsk, H.; Dudkowiak, A.; Muszynski, D.; Frackowiak, D.; *Dyes and Pigments*, **2005**, *64*, 109.
34. You, Z. Q.; Hsua, C. P.; Fleming, G. R. J.; *Phys. Chem*, **2006**, *124*, 044506
35. Niedzwiedzki, D.; Kosciulecki, J. F.; Cong, H.; Sullivan, J. O.; Gibson, G. N.; Birge, R. R.; Frank, H. A.; *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 5984.
36. Ikuta, M.; Yabushita, A.; Rondonuwu, F. S.; Akahane, J.; Koyama, Y.; Kobayashi, T.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 95.
37. Frank, H. A.; Josue, J. S.; Bautista, J. A.; Hoef, I.; *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 2083.
38. Hanyz, I.; kowska, H. P.; Dudkowiak, A.; Frackowiak; D.; *Dyes Pigments*. **2006**, *70*, 177.
39. Limbo, S.; Torri, L.; Piergiovanni, L.; *J. Food Chemistry*. **2007**, *55*, 5238.
40. Rontani, J. F.; Volkman, J. K.; *Org. Geochem.*, **2003**, *34*, 1.
41. Rontani, J. F.; Rabourdin, A.; Marchand, D.; Aubert, C.; *Lipids*, **2003**, *38*, 2.
42. Durães, J. A.; Sales, M. J. A.; Souto, R. F.; Romariz, A.; Costa, J. C. Ceschina; A. M.; Moreira; S. G. C.; *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 133502.
43. Skoog, D. A., Holler; F. J.; Nieman, T. A.; Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed., Bookman: New York, 2002.
44. Harris, D.; Análise Química Quantitativa, 5ª ed., LCT: New York, 2001.
45. Sikorska, E., Gorecki, T.; Khmelinskii, I.V.; Sikorski, M.; Koziol; *J.; Food Chem.* **2005**, *89*, 217.
46. Poulli, K. I.; Mousdis, G. A.; Geprgiou, C. A.; *Anal. Chim. Acta.* **2005**, *542*, 151.
47. Sikorska, E.; Gliszczynska-Swiglo, A.; Khmelinskik, I.; Sikorski, M. J. *Food Chem.* **2005**, *53*, 6988.
48. Stemberg, E. D.; Dolphin; D., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4151.
49. Barbosa, L. C. A.; Barcelos, F. F.; Demuner, A. J.; Santos, M. A. *Nematropica*. **1999**, *29*, 81.
50. Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E.; Caracterização de Polímeros, 1ª ed., e-papers: Rio de Janeiro, 2001.

51. Muraki, T.; Ueta, M.; Ihara, E., Inoue, K., *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 87.
52. Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Sales, M. J. A.; Murta, M. M.; Moreira, S. G. C., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *in press*.
53. Tandon, P., Forster, G., Neubert, R., Wartewing, S., *J. Mol. Struct.* **2000**, *524*, 201.
54. De Paoli, M., A., Principais tipos de aditivos para termoplásticos e suas funções, disponível em < lpcr.igm.unicamp.br/arquivos/dplastificanteslubrificantes.pdf >, acessado em 19 de janeiro de 2008.
55. Bonnet, M., Buhk, M., Petermann; J., *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 353.
56. Atkins, P., W., *Físico-Química*, 6ª ed. JC: Oxford, 1999.
57. Blanton, T., Barnes, C., Putrelo, J., Yeboah, A.; Switalski, S., *International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis*, **2004**, *47*, 249.
58. Maliska, A., M.; Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura, disponível em http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm, acessado em 15 de fevereiro de 2008.
59. BucKup, T.; Lebold, T.; Weigel, A.; Wohleben, W.; Motzkus, M., *J. Photochem. Photobiol., A.* **2006**, *180*, 314.
60. Christensen, R. L.; Goyette, M.; Gallagher, L.; Duncan, J.; Coster, B.; *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2399.
61. Koyama, Y.; Kuki, M.; Andersson, P. O.; Gillbro, T., *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 243.
62. Bylka-Bialek, G. E.; Pawlak, K.; Jazurek, B.; Skrzypczak, A.; Koyama, Y., *Photosynthetica*, **2007**, *45*, 161.
63. SILVA, R.; ALCÂNTARA Jr, P; DEL NERO, J.; MOREIRA, S. G. C. Alterações nos Espectros de Absorção e Fotoluminescência do Ácido Oléico Induzidas pela Presença do Beta-Caroteno. In: Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 21., 2003, Fortaleza. Resumos... São Paulo: SBF, 2003. p. 186
64. Zandomeneghi, M.; Carbonaro, L.; Caffarata, C., *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 759.
65. Dupuy, N.; Yveline, D.; Ollivier, D.; Artuaud, J., *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 9361.
66. Poulli, K. I.; Mousdis, G. A.; Georgiou, C. A., *Anal Bioanal Chem* , **2006**, *386*, 1571.
67. Agati, G., *Pure Appl. Opt.*, **1998**, *7*, 797.
68. Shimatani, K.; Tajima, H., Komino, T., Ikeda, S.; Matsuda, M.; Ando, Y.; Akiyama, H., *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 948.
69. Furukawa, H.; Oba, T.; Tamiaki, H.; Watanabe, T., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7398.
70. Wróbel, D.; Planner, A.; Perska, B., *Spectrochim. Acta, Part A*, **1996**, *52*, 97.
71. Anniva, C.; Grigoriadou, D.; Psomiadou, E.; Tsimidou, M. Z., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 371.
72. Matile, P.; Hortensteiner, S., *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1999**, *50*, 67.
73. Hortensteiner, S., *Planta*, **2004**, 219,191.

74. Netzelmann, U.; Pelzl, J., Vargas, H., César, L. C. Miranda, L. C. M. *Trans. Magn.* **1984**, *20*, 1252.
75. César, C. L.; Vargas, H.; Lima, C. A. S.; Filho, J. M.; Miranda, C. M. J. *Agric. Food Chem.* **1984**, *32*, 1355.
76. Henderson, G.; Bryan, G.; *Anal. Chem.* **1980**. *52*, 1787.