



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA (PAni) EMPREGANDO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU (LCC-N) COMO AGENTE DOPANTE

Daniela Gomes dos Santos
Izabelly Gomes Oliveira Carvalho
Jonatan Costa Ferreira
Marissol de Jesus Souza
Rafaella Santos Silva
Yasmin Costa dos Santos

Orientador (as): Prof.-Aline Ramos e Thais dos Santos

RESUMO

O objetivo do trabalho é a utilização de resíduos da indústria do caju, como o líquido da casca da castanha de caju (LCC), na síntese de polianilina (PAni), um polímero intrinsecamente condutor, evoluindo para a sustentabilidade na indústria de polímeros. A PAni é um polímero versátil com aplicações em baterias, eletrônicos e sensores. A forma mais condutora, a sal esmeraldina, é obtida por dopagem com ácido, resultando em maior condutividade. O estudo se concentrou em sintetizar e caracterizar a PAni na presença do LCC-N como um agente dopante. Para avaliar a eficácia do LCC-N como um dopante secundário, foram tomadas medidas de solubilidade, espectroscopia UV-Vis, (que permitiu analisar a detecção de luz pela PAni, revelando informações sobre sua estrutura e dopagem) e espectroscopia no infravermelho (para identificar grupos funcional e características da PAni). O objetivo foi explorar a utilização de materiais sustentáveis na indústria de polímeros, promovendo a sustentabilidade e a redução do impacto ambiental. A solubilidade da PAni aumentou significativamente ao interagir com o LCC-N, além do que, continua apresentando características da PAni na sua forma mais condutora, após os testes realizados.

Palavras-chave: Sustentabilidade. Polímeros condutores. Polianilina. LCC. Síntese. Caracterização.

ABSTRACT

The objective of the work addressed the use of cashew industry waste, such as cashew nut shell liquid (CNSL), in the synthesis of polyaniline (PAni), an inherently conductive polymer, aiming to advance sustainability in the polymer industry. PAni is a versatile polymer with applications in batteries, electronics, and sensors. The most conductive form, emeraldine, is obtained through acid doping, resulting in higher conductivity. The study focused on synthesizing and characterizing PAni in the presence of CNSL as a dopant. To assess the effectiveness of CNSL as a primary dopant, solubility measurements, UV-Vis spectroscopy (which allowed for the analysis of light absorption by PAni, revealing information about its structure and doping), and infrared spectroscopy (to identify functional groups and PAni characteristics) were conducted. The goal is to explore the use of sustainable materials in the polymer industry, promoting sustainability and reducing environmental impact. The solubility of PAni increased significantly when interacting with LCC-N, in addition, it continued to present characteristics of PAni in its most conductive form, after the tests carried out.

Keywords: Sustainability. Conductive polymers. Polyaniline. LCC. Synthesis. Characterization.

1 INTRODUÇÃO

A priorização da sustentabilidade ambiental no desenvolvimento de monômeros e na síntese de polímeros é evidente nas áreas de inovações tecnológicas, engenharia de materiais e química. A fabricação desses polímeros, alinhada com os princípios da química verde, impacta de forma positiva nos diversos aspectos da sustentabilidade, incluindo economia, sociedade e meio ambiente. Observa-se um crescente interesse na substituição de substâncias de origem fóssil por matérias-primas provenientes de fontes renováveis. Nesse contexto, há relatos do emprego de fenóis originários de fontes sustentáveis para a fabricação de polímeros condutores (ESPINO et al. 2016; YAN et al., 2016).

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) e seus subprodutos representam exemplos de matérias-primas sustentáveis que encontram aplicação em diversos setores. Estão sendo empregados como inseticidas naturais e na fabricação de resinas, tintas e vernizes (BALGUDE, KONGE e SABNIS, 2014). O Brasil desfruta de um clima propício para o cultivo do cajueiro, especialmente na região nordeste, conforme indicado pela EMPRAPA em 2018, onde estima-se que a produção de caju seja de 228 mil toneladas em 2016 (CONAB, 2016). Embora haja várias oportunidades para aproveitar essa matéria-prima, a exploração está predominantemente concentrada em regiões de baixo valor agregado.

Figura 1: Representação da castanha de caju

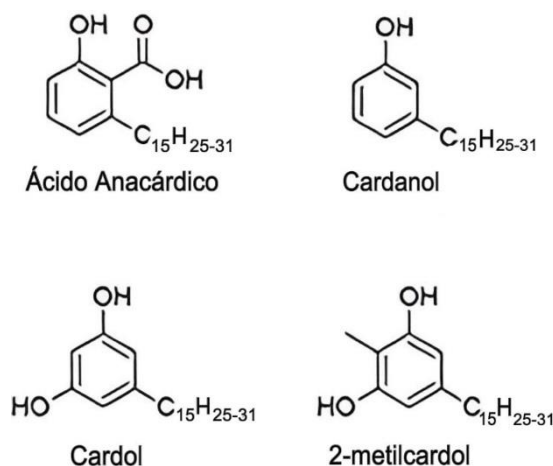


Fonte: OLIVEIRA et al., 2014.

O LCC é obtido do mesocarpo esponjoso que envolve a castanha de caju, caracterizado por sua textura viscosa e sua natureza escura, cáustica e inflamável representado na figura 1. Trata-se de um recurso natural e renovável que contém compostos fenólicos, os quais têm uma biodegradação mais lenta, destacando-se o ácido

anacárdico, cardois e cardanois como seus principais constituintes, (figura 2) que são lipídios fenólicos de cadeias carbônicas longas, tanto saturadas quanto insaturadas, e não-isoprenóides (SANTOS, 2006). A composição química envolve uma combinação de diversos lipídios fenólicos. No entanto, durante o processo industrial de cozimento das castanhas, o LCC passa por um tratamento térmico a temperaturas entre 180°C e 200°C, que desencadeia a descarboxilação do ácido anacárdico, transformando-o em cardanol. Este último possui uma estrutura monofenólica com uma longa cadeia alifática, incluindo segmentos saturados e insaturados (DA SILVA, 2020).

Figura 2: Principais constituintes do LCC



Fonte: MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009.

O líquido da castanha de caju (LCC) apresenta duas formas principais: LCC técnico e LCC natural, sendo essa caracterização feita pelo método de extração utilizado (OLIVEIRA, 2014). A extração do LCC pode ser realizada por meio de solventes no caso do LCC natural, que possui uma quantidade significativa de ácido anacárdico e não contém material polimérico em sua composição. Por outro lado, o LCC técnico, obtido por extração a altas temperaturas, possui uma proporção elevada de cardanol e contém material polimérico devido ao processo contínuo de aquecimento. Isso resulta no envelhecimento do óleo e promove reações de polimerização nos componentes insaturados, tornando-o mais resistente e adequado para diversas aplicações industriais (RODRIGUES, 2006). A modificação da estrutura molecular do cardanol tem incentivado seu estudo tanto na pesquisa quanto na indústria, tornando-o assim um dos componentes mais relevantes e promissores do LCC. Isso possibilita seu uso na

síntese e aprimoramento de polímeros (FAÚLA, 2016).

Esses recursos renováveis podem, total ou parcialmente, substituir os polímeros à base de petróleo, oferecendo benefícios como baixo custo, baixa toxicidade, geração reduzida de resíduos e potencial biodegradabilidade (YU, DEAN e LI, 2006). Diversos materiais, como açúcares, óleos vegetais e polissacarídeos, podem ser transformados em materiais macromoleculares economicamente acessíveis.

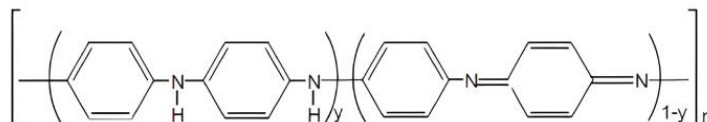
Os óleos vegetais, devido aos seus grupos éteres e ligações de carbono duplas, são utilizados na produção de polímeros termorrígidos (GÁLIA et al., 2010). O óleo de oliva já encontra aplicação na síntese de poliamidas, poliuretanos e poliésteres. Substâncias como sorbitol, isosorbideo (derivados do milho) e cardanol (do líquido da casca de castanha de caju) demonstram potencial na fabricação de resina epóxi sem bisfenol A, com destaque para o cardanol, promissor na eficiência da síntese de polímeros (FENOUILLOT et al., 2010).

Segundo Mattoso (1996), nos últimos tempos, um dos polímeros intrinsecamente condutores que tem atraído considerável interesse é a polianilina (PAni), cuja fórmula não dopada se apresenta na figura 3. Além de sua produção econômica, síntese simplificada e dopagem em meio aquoso, ela oferece estabilidade ambiental e propriedades condutoras superiores em comparação a outros polímeros. Além disso, encontra aplicações em diversos setores, como baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos e sensores químicos e bioquímicos. A polianilina pode ser produzida de duas formas: na forma de pó, utilizando um agente oxidante químico, ou como filmes, através do método de oxidação eletroquímica do monômero em eletrodos compostos por vários materiais inertes (NALWA, 1997; AUDREY, 1970; DESHPANDE e MALNERKAR, 1997).

A produção do LCC aproveita um subproduto do processamento da castanha, ou seja, a casca, evitando assim o desperdício e promovendo a sustentabilidade na indústria de processamento de castanha de caju. Crescendo assim, a conscientização dos consumidores que estão cada vez mais a procura por fontes renováveis e biodegradáveis. O LCC atende a todos esses requisitos, por ser um ingrediente natural, por não possui cheiro agressivo, apresentar baixa volatilização e ponto de ebulição mais alto que os demais compostos fenólicos derivados do petróleo, assim acaba beneficiando tanto a saúde de quem o manuseia quanto ao meio ambiente (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

Estudos feitos por Gonçalves (2018) mostraram que o LCC, quando aplicado na síntese química da polianilina, melhora a estabilidade térmica e a morfologia das nanofibras desta, evidenciando que fenóis provenientes da indústria do caju podem atuar de forma eficiente na síntese de polímeros.

Figura 3: Fórmula química da Polianilina não dopada



Fonte: BARROS, 2006.

Na abordagem de síntese química tradicional, a polianilina é obtida como um pó verde, resultando em um polímero de alto peso molecular e elevada pureza, frequentemente já dopado em quantidades significativas (MACDIARMID et al., 1987). Por outro lado, a síntese eletroquímica apresenta vantagens, como a ausência de necessidade de agente oxidante e catalisador, além de proporcionar a obtenção de um filme fino e permitir a caracterização “in situ” por meio de técnicas espectroscópicas convenientes. No entanto, para análises das propriedades físicas e aplicações tecnológicas, a síntese química é geralmente mais apropriada (GENIES et al., 1990). A polianilina se destaca no que diz respeito ao peso molecular, uma vez que, ao contrário de muitos outros polímeros, sua síntese simples resulta em um peso molecular elevado. Isso é particularmente vantajoso para a indústria, pois um alto peso molecular facilita o aprimoramento das propriedades do material, como o aumento da condutividade elétrica e da resistência mecânica em polímeros condutores (MATTOSO et al., 1994).

Pensando nas vantagens que o LCC proporcionaria na síntese da PAni, este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar a PAni, empregando o LCC-N como agente dopante.

2 METODOLOGIA

2.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados na realização dessa síntese, juntamente com suas fórmulas químicas, estão descritos conforme Tabela 1.

Tabela 1: reagentes e suas respectivas fórmulas químicas.

Reagente	Fórmula molecular
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂
Ácido Clorídrico	HCl
Persulfato de Amônio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Etanol P.A.	C ₂ H ₆ O
Brometo de Sódio	NaBr
Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC-N)	---

Fonte: Do próprio autor, 2023.

O líquido da casca da castanha do caju (LCC-N) foi doado pela fábrica de alimentos Onvít (Aquiraz-CE, Brasil). Para a realização das análises, foram utilizados os seguintes equipamentos: Balança analítica modelo AG200, marca Gehaka® (São Paulo, Brasil); Espectrofotômetro modelo 1600UV, marca Nova Instruments® (São Paulo, Brasil); Banho ultrassom marca Nova Instruments® (São Paulo, Brasil); Estufa de secagem marca Novatecnica® (São Paulo, Brasil); Dessecador; Pastilhador por pressão; Espectrofotômetro infravermelho;

Para a realização das análises foram utilizados os seguintes materiais: balões volumétricos de 50 mL, cubeta de quartzo, pistilo, almofariz, pipetas pasteur, espátula metálica, placa de petri, bastão de vidro, erlenmeyers de 250 mL, suporte universal, garras metálicas, funis e béqueres.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. SÍNTESE DA POLIANILINA NA PRESENÇA DO LCC-N

A síntese da Polianilina ocorreu na presença de LCC-N utilizando-se HCl como dopante primário, o LCC-N como dopante secundário e persulfato de amônio como oxidante, conforme metodologia adaptada de Jang e colaboradores (2005) e Oliveira e colaboradores. (2014).

Em um erlenmeyer de 250mL, 0,2g de LCC-N foram dispersas em 2mL de anilina e homogeneizadas, em seguida adicionou-se 1,7mL de HCl concentrado, 10mL de HCl 10 mol. L⁻¹ e completou-se um volume de 100mL de solução com água destilada. Então adicionou-se 100mL de uma solução 0,2 mol. L⁻¹ de persulfato de amônio na solução. A reação ocorreu em temperatura de 5°C durante 24 horas. Foi obtido um sólido escuro-esverdeado que se recolheu por filtração a vácuo e

lavado com porções de HCl 0,2 mol. L⁻¹ e em seguida seco em dessecador por 48 horas.

A síntese foi realizada em triplicata, de modo a obter três amostras para a realização dos testes de caracterização.

2.2.2. TESTES DE CARACTERIZAÇÃO

• Teste de solubilidade

A adaptação da metodologia de Wang e colaboradores (2014) foi usada para determinar a influência do LCC-N na solubilidade da polianilina em água.

Pesou-se 0,03g da amostra em um béquer e adicionou-se 30mL de água destilada, após isso submeteu-se a solução a banho de ultrassom por 30 minutos em temperatura ambiente. A parte amostral não dissolvida foi filtrada e seca em dessecador por 24 horas. Por fim as amostras foram pesadas.

Após a análise finalizada foi necessário utilizar os cálculos a seguir para determinar a porcentagem de solubilidade das amostras.

$$m_{\text{PAni dissolvida}} = m_{\text{PAni inicial}} - m_{\text{PAni restante não dissolvida}} \quad (\text{Fórmula 1})$$

$$\%_{\text{PAni dissolvida}} = \frac{(m_{\text{PAni dissolvida}} * 100)}{m_{\text{PAni inicial}}} \quad (\text{Fórmula 2})$$

• Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-vis)

Para a determinação da espécie de polianilina sintetizada, adaptou-se a metodologia de Xing, Zheng e Zhao (2008) e utilizou-se 200 a 800 nanômetros como faixa de comprimento de onda.

Pesou-se 0,01g da amostra e realizou-se a diluição desta com etanol 95% (P.A), em seguida a solução foi submetida ao banho de ultrassom por 10 minutos, afim de otimizar a dispersão das moléculas da amostra. Transferiu-a para balão volumétrico de 50mL, completou-se o menisco com o etanol, esta foi nomeada a solução mãe. Retirou-se 5mL da solução preparada, transferiu para um balão volumétrico de 50mL e completou com etanol, esta será a solução amostra. Este processo foi realizado com as três amostras das sínteses finalizadas. Diante da solução amostra realizada, foi feita a varredura no espectrofotômetro,

utilizando-se das cubetas de quartzo; o etanol foi utilizado como branco nas leituras realizadas.

A partir das leituras finalizadas, obteve-se gráficos que foram comparados com as possíveis espécies de polianilina conforme a referência de Izumi (2006).

- **Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

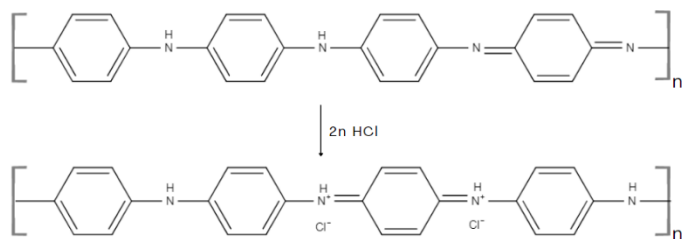
As amostras sintetizadas com LCC-N foram levadas pelo professor Alexandre de Jesus Barros, para a Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, onde o respectivo teste foi realizado. As amostras puderam ser caracterizadas estruturalmente a partir do método de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada Fourier na faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} . O processo foi iniciado homogeneizando 1mg da amostra em 10g de brometo de sódio (NaBr) utilizando um pistilo e almofariz por aproximadamente 5 minutos, após o tempo decorrido estas foram prensadas em um pastilhador por pressão até obter-se uma pastilha translúcida, e em seguida foram realizadas as leituras pelo espectrofotômetro no infravermelho.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. SÍNTESE DA POLIANILINA NA PRESENÇA DO LCC-N

Nessa etapa do trabalho, o objetivo foi a avaliação da influência do LCC durante polimerização da anilina, na morfologia e nas propriedades térmicas e elétricas da PANi sintetizada com HCl como dopante primário e analisar, conseqüentemente, como o LCC interage no meio da reação de polimerização da PANi, visto na figura 4.

Figura 4: Reação de dopagem da PANi com HCl



Fonte: Adaptado de BARROS, 2006.

O LCC-N foi adicionado à síntese convencional do polímero de acordo com 10% m/m em relação a massa de anilina. O experimento foi realizado em triplicata, de modo em que as

amostras 2 e 3 estavam nas mesmas condições de temperatura e tempo, diferentemente da amostra 1 que foi feita separadamente. Com a infraestrutura e tempo disponibilizados, a síntese foi interrompida algumas vezes até obter as 24h necessárias, na etapa do banho de gelo, visualizada melhor na figura 5.

Figura 5: Síntese polianilina na etapa de banho de gelo



Fonte: Do próprio autor, 2023.

Passadas as 24h, foi encontrado um precipitado esverdeado, de acordo com o que foi encontrado no trabalho de Gonçalves (2019), característico da PANi, onde o produto obtido passou por uma filtração a vácuo, e em seguida para a estufa e dessecador, para que perdesse maior parte de sua umidade.

Figura 6: Amostra 1 recém filtrada e após estufa; dessecador



Fonte: Do próprio autor, 2023.

Segundo Gonçalves (2019) visualmente a síntese ocorreu corretamente, obtendo o resultado esperado, contudo foi necessário realizar os testes de caracterização, visando analisar a influência do LCC na solubilidade na estrutura da PANi, tendo como expectativa identificá-la na sua forma de maior condutividade, a sal esmeraldina. E por fim avaliar medidas elétricas utilizando espectroscopia de infravermelho.

3.2. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE

A PANi condutora na forma de sal esmeraldina possui como uma de suas desvantagens a insolubilidade em água e em solventes orgânicos. Segundo Gonçalves (2018), a PANi possui uma solubilidade de 8% em água a 25°C, ou seja, apresenta pouca solubilidade. A presença do LCC aumenta significativamente a solubilidade da PANi, pois o tamanho da cadeia lateral do LCC promove a separação entre as cadeias do polímero, facilitando a penetração das moléculas do solvente nos agrupamentos da cadeia polimérica (SINHA, BHADRA E KHASTGIR, 2009).

Para as medidas de solubilidade, foram realizadas análises em triplicata de cada uma das três amostras para que fosse possível obter resultados mais precisos no teste. As amostras possuem diferenças relacionadas a data de preparo e valores de pesagem conforme as tabelas 2, 3 e 4, onde é possível ver os respectivos resultados de cada lote que foi realizado em triplicata.

Tabela 2: Medidas de solubilidade lote 1

Lote 1	Massa Amostra (g)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Solubilidade PANi (%)
1.1	0,0310	34,9132	34,9229	68,7
1.2	0,0303	42,2664	42,2799	55,4
1.3	0,0368	40,4231	40,4360	65,0
MÉDIA (%)				63,0 ± 6,86

Fonte: Do próprio autor, 2023.

Tabela 3: Medidas de solubilidade lote 2

Lote 2	Massa Amostra (g)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Solubilidade PANi (%)
2.1	0,0307	8,7895	8,7992	68,4
2.2	0,0306	42,6644	42,6845	34,3
2.3	0,0286	52,1596	52,1694	65,7
MÉDIA (%)				56,1 ± 18,9

Fonte: Do próprio autor, 2023.

Tabela 4: Medidas de solubilidade lote 3

Lote 3	Massa Amostra (g)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Solubilidade PANi (%)
3.1	0,0310	43,4828	43,5030	34,8
3.2	0,0325	46,4514	46,4663	54,2
3.3	0,0324	47,3395	47,3546	53,4
MÉDIA (%)				47,4 ± 10,9

Fonte: Do próprio autor, 2023.

Pode-se observar que a solubilidade, em comparação com a literatura, aumentou quantitativamente na presença do LCC-N, observando que no lote 1 (tabela 2) se encontra a maior média de solubilidade, o que acontece por ter ocorrido uma maior interação do LCC na síntese da PANi, ao contrário do lote 3 (tabela 4), que apresentou o menor valor de solubilidade comparando-a com os lotes 1 e 2. Analisando o aspecto físico das três amostras (figura 7), é perceptível que a coloração da amostra 3 é a que mais se difere das colorações retratadas na literatura.

Figura 7: Amostras 1,2 e 3, respectivamente da esquerda para a direita

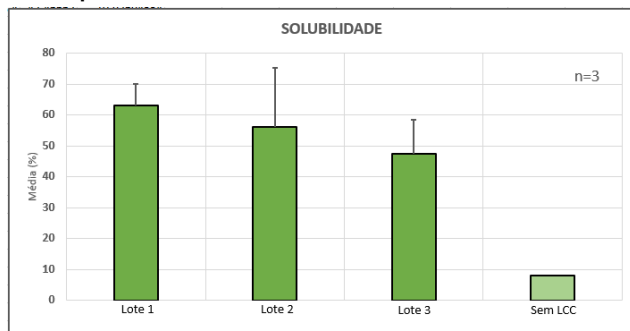


Fonte: Do próprio autor, 2023.

Observando a figura 8, onde possui os resultados da solubilidade e também os valores de desvio padrão o lote 2 possui um valor de solubilidade maior que o valor do lote 3, entretanto ela apresenta uma barra de desvio padrão significativamente maior quando comparada as outras, apresentando imprecisão em seus valores, partindo do ponto de vista que surgiram da mesma amostra. O lote 1 se mostrou o de melhor valor de solubilidade, e obteve uma menor barra de erro,

demonstrando melhor precisão em seus valores, em relação as outras amostras. Portanto, o lote 1 foi o mais solúvel, ou seja, a interação com o LCC-N ocorreu de forma mais homogênea.

Figura 8: Gráfico do teste de solubilidade com barra de desvio padrão

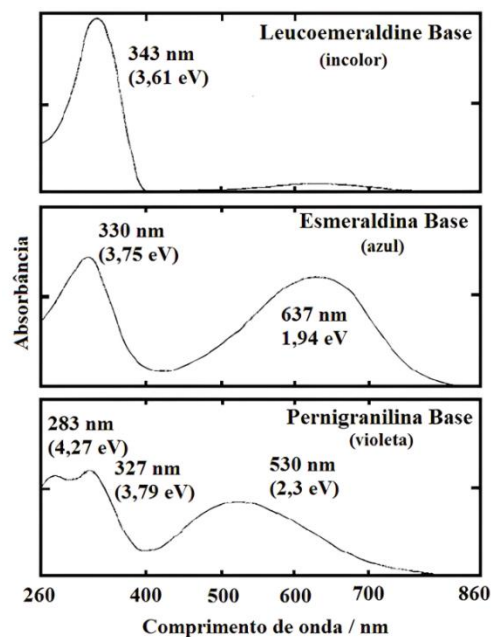


Fonte: Do próprio autor, 2023.

3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA E NO VISÍVEL (UV-VIS)

O teste realizado no espectrofotômetro (UV-Vis) foi necessário para identificar a espécie de PANi que foi sintetizada na presença de LCC-N, já que a PANi possui diferentes picos de absorção em diferentes espécies que poderá ser determinada a partir da análise do gráfico de absorbância obtido com as amostras finalizadas. A leucoesmeraldina base (LB) é a forma totalmente reduzida da PANi e apresenta apenas um pico de absorção em 343 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$, por apresentar somente segmentos benzênicos. A esmeraldina base (EB) apresenta pico em 330 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e um pico em 637 nm atribuída a transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos (anéis de seis átomos de carbono C_6H_4). A pernigranilina base (PB) é a forma totalmente oxidada da PANi e, além de apresentar picos próximos a 330 nm, possui picos em 283 e 530 nm. A forma que é esperado de encontrar, por sua maior condutividade, é a sal de esmeraldina (ES) a forma mais comum que possui pico de absorção em 380 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$, e pico em 420 nm devido a segmentos polarônicos. A figura 9 demonstra um gráfico de absorbância relativo a cada grau de oxidação (MEDEIROS, 2012; IZUMI, 2006;)

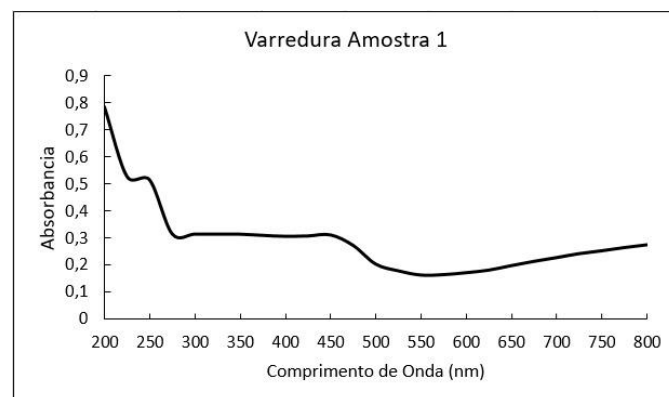
Figura 9: Gráfico absorbância das espécies LB, EB e PB



Fonte: IZUMI, 2006

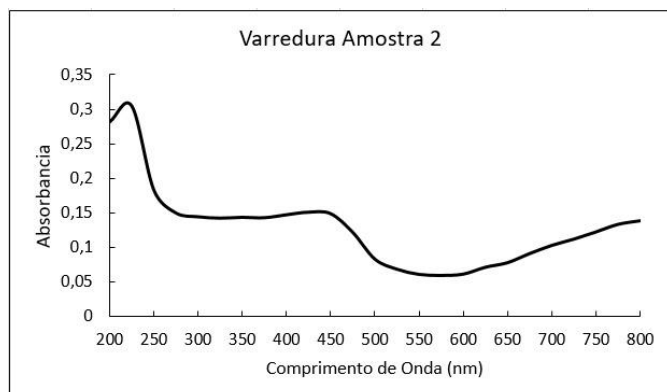
As três amostras analisadas apresentam bandas de absorção características do sal esmeraldina, sendo possível observar a primeira banda de absorção em 450 nm para as amostras 1 e 2, possível ver nos espectros nas figuras 10 e 11, e uma banda em 425 para a amostra 3, sendo ambas atribuídas às transições $\pi-\pi^*$, o que indica que o polímero é condutor.

Figura 10: Espectro de absorbância amostra 1



Fonte: Do próprio autor, 2023

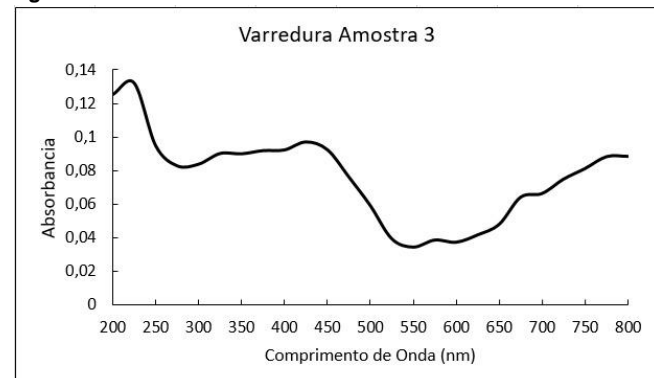
Figura 11: Espectro de absorvância amostra 2



Fonte: Do próprio autor, 2023.

Como pode ser visualizado na figura 12 há uma outra banda em 675 nm na amostra 3, na figura 12, que se refere a formação de esmeraldina base, entretanto segundo Medeiros e colaboradores (2012), a dopagem da polianilina não é homogênea, pois quando o nível de dopagem é superior a 50%, alguns sítios amina são protonados, e ao existirem níveis de dopagem menores, alguns sítios iminas permanecem desprotonados, o que explica a formação do pico característico da base esmeraldina.

Figura 12: Gráfico de absorvância da amostra 3



Fonte: Do próprio autor, 2023

Apesar de terem sido feitos os testes nas condições mais parecidas, as amostras apresentaram divergência no nível de absorvância, sendo possível perceber que os valores de absorvâncias de 0,1 a 0,9, enquanto as amostras 2 e 3 estão numa faixa de 0,01-0,36 e 0,01-0,15, tais valores podem ser explicados pela diferença na oxidação das amostras, já que segundo Izumi (2006), quando y for menor que 0,5 resultará na diminuição da intensidade das bandas.

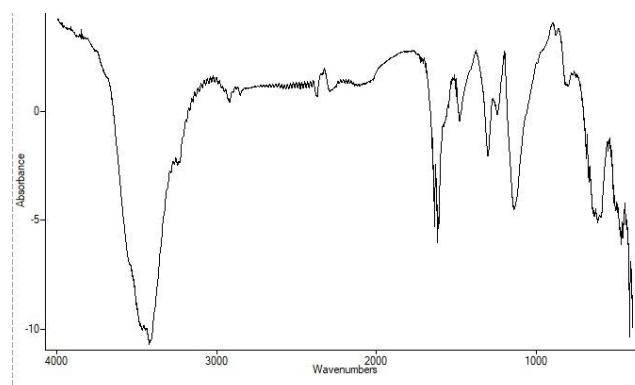
As características da PANi sal esmeraldina são evidentes nas amostras sintetizadas e podem ser confirmadas a partir da análise de espectroscopia no infravermelho.

3.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA FOURIER (FTIR)

As ligações químicas possuem vibrações naturais ao serem excitadas que caracterizam moléculas e estruturas, nesse sentido, uma técnica muito utilizada para caracterizar estruturas moleculares é o espectro no infravermelho. Através de um método onde a radiação emitida pelo espectrômetro será absorvida pela molécula equivalente a energia que deverá ser liberada durante a vibração natural desta, servindo para ampliar os movimentos vibracionais das ligações químicas, essa resposta será emitida por picos de absorção expostos em um gráfico (PAVIA et al., 2008). Desta forma, essa é uma técnica que normalmente é utilizada para determinar os diferentes estados de oxidação da PANi.

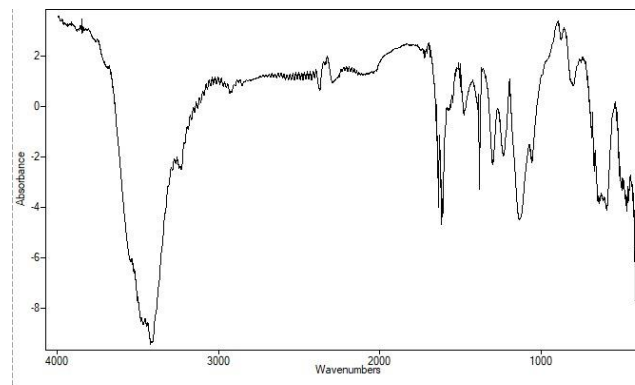
Os gráficos obtidos a partir da espectroscopia no infravermelho por transformada Fourier, observada nas figuras 13, 14 e 15, expressou estruturas condizentes com as reportadas na literatura vista em (PAVIA et al., 2008; ALMEIDA, 2008; SILVA, 2012).

Figura 13: Espectro da amostra 1 no infravermelho



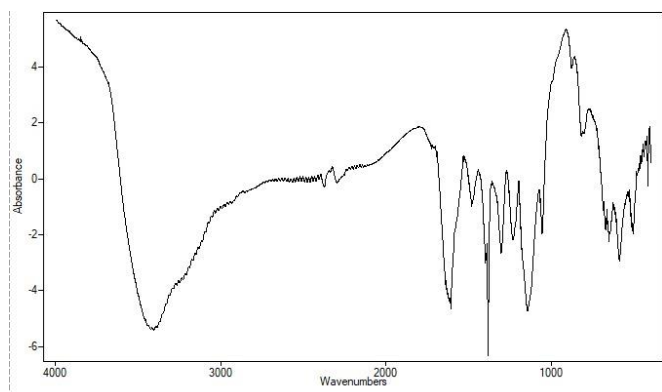
Fonte: Do próprio autor, 2023

Figura 14: Espectro da amostra 2 no infravermelho



Fonte: Do próprio autor, 2023.

Figura 15: Espectro da amostra 3 no infravermelho



Fonte: Do próprio autor, 2023

Dando enfoque para a tabela 5, onde observa-se detalhadamente as bandas obtidas nos gráficos, são elas: $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento vibracional N-H; uma em $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ relacionada a vibrações de alongamento de aminas primárias, além de outra em $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento vibracional C-N, característico de estruturas bipolaron, que é uma das características da forma dopada da PANi. As três amostras também apresentaram bandas em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ de intensidade mediana, característica de estiramentos C=C presentes em anéis aromáticos, que podem estar relacionado com a presença do LCC-N na estrutura da PANi (PAVIA et al. 2008).

Tabela 5: Bandas detalhadas observadas nos gráficos

(B = Benzenóide; Q = Quinóide;)

			Literatura
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Ligações
1482 cm^{-1}	1478 cm^{-1}	1478 cm^{-1}	vibrações de alongamentos C=C anéis benzenóides
	1389 cm^{-1}	1383 cm^{-1}	estiramento C-N na ligação Q=B=Q
1307 cm^{-1}	1300 cm^{-1}	1307 cm^{-1}	vibrações de alongamentos de aminas primárias
1145 cm^{-1}	1140 cm^{-1}	1147 cm^{-1}	deformação de ligações N=Q=N
3427 cm^{-1}	3424 cm^{-1}	3408 cm^{-1}	estiramento vibracional N-H
1244 cm^{-1}	1234 cm^{-1}	1231 cm^{-1}	estrutura bipolaron relacionada ao estiramento vibracional C-N
		1142 cm^{-1}	estrutura bipolaron relacionada ao estiramento vibracional C-N

Fonte: Do próprio autor, 2023.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que ao incorporar o LCC-N na síntese da polianilina (PANi) houve um aumento significativo da solubilidade da PANi em água. Além disso, os espectros de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis) das amostras de PANi sintetizadas com LCC-N indicaram que as três

amostras são possivelmente condutoras, apresentando bandas características do sal esmeraldina. A amostra 1 demonstrou um nível maior de condução, seguida pela amostra 2 e pela amostra 3. Os espectros observados pela espectroscopia no FTIR, sugere que possa estar relacionada a ligações de estiramento de C=C por estas normalmente se apresentarem na faixa de $1600\text{ a }1680\text{ cm}^{-1}$ e apresentarem intensidade mediana que implica a presença de anéis aromáticos, essa absorvância se relaciona a presença do LCC-N

Em geral, os resultados obtidos indicam que a polianilina dopada com LCC-N é um material promissor para aplicações que exigem condutividade elétrica e solubilidade em água. Porém, é importante que haja um controle no grau de oxidação da polianilina para obtê-la na sua forma mais condutora.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer primeiramente a Deus, aos nossos familiares e amigos que nos incentivaram constantemente durante todo o trabalho.

A toda a infraestrutura e apoio fornecidos pela ETEC Irmã Agostina e seus funcionários.

Um agradecimento especial para nossas orientadoras, Aline Ramos e Thais dos Santos, que nos deram dicas fundamentais durante todo o ano.

Aos professores, Prof. Dr. Klauss Engelmann, Prof. Dr. Fábio de Aguiar Rizzo e ao Prof. Dr. Alexandre de Jesus, que nos ajudaram fornecendo seus conhecimentos sempre que precisamos durante todo o projeto.

E por último, temos que agradecer a cada um dos integrantes do grupo, que mesmo com as dificuldades durante o ano, sempre se doaram por completo para que o trabalho acontecesse.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L. C. P. **Síntese e Caracterização De Compósitos De Polianilina Dopados Com Heteropoliácidos Com Estrutura De Keggin**. Tese de Doutorado. Dissertação Mestrado. Rio de Janeiro, 2008.
- AUDREY, L. **Companion**, Ligações Química. Edgard Blucher Ltda: São Paulo. 90-92 p. 1970
- BALGUDE, D.; KONGE, K.; SABNIS, A. **Síntese e caracterização de revestimentos anticorrosivos híbridos à base de LCC derivados de sol-gel**. *Jornal de ciência e tecnologia sol-gel*, v. 155-165, 2014.
- BARROS, R. A. **Síntese, caracterização e aplicação de polianilina obtida através de uma nova rota fotoquímica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. 2006.
- CONAB. **Conjuntural mensal – Castanha de caju. Conab – Companhia Nacional de Abastecimento**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Distrito Federal: Brasília, 2016.
- DA SILVA, L. R. R. et al. **Development of BPA-free anticorrosive epoxy coatings from agroindustrial waste**. *Progress in Organic Coatings*, v. 139, p. 105449, 2020.
- DESHPANDE, M. V.; MALNERKAR, D. P. **Prog. Polym. Sci.** 18. Ed. Great Britain, 623 p. 1997.
- EMBRAPA. **Valorização da casca da castanha de caju por meio do aproveitamento do LCC e do resíduo sólido**, 2018.
- ESPINO, M., FERNÁNDEZ, M.A.; GOMEZ, F.J.V.; SILVA, M.F. **Natural designer Solvents for greening analytical chemistry**. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 76, p. 126-136, 2016.
- FAÚLA, H. S. N. **“Estudos visando à obtenção do LCC técnico e cardanol com a rastreabilidade exigida para prospecção de produtos de interesse biotecnológicos.”**, 2016.
- FENOUILLOT, F. et al. **Polymers from Renewable 1,4:3,6-Dianhydrohexitols (Isosorbide, Isomannide and Isoide): A Review**. *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 578-622, 2010.
- GÁLIA, M. et al. **Vegetable Oil-Based Thermosetting Polymers**. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 112, p. 87-96, 2010.
- GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.; **Synth. Met.** 199, 36, 139 p. 1990.
- GONÇALVES, R. V. **Desenvolvimento de materiais politérmicos empregando fenóis naturais provenientes do líquido da casca da castanha de caju**. 2018.
- IZUMI, C. M. S. **Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos**. Universidade de São Paulo. 2006.
- JANG, J.; BAE, J.; LEE, K. **Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanorods as Curing Agent and Nanofiller for Epoxy Matrix Composite**. *Polymer*, v.46, p. 3677 – 3684, 2005.
- MACDIARMID, A. G. et al. **Conducting Polymers**, In: Alcacer, L., Ed.; Reidel Pub, Dordrecht: Holland, 105 p. 1987.
- MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: riqueza, estrutura e propriedades**. *Química nova*, v. 4, pág. 388-399, 1996.
- MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **Synth. Met.** 68, 1. 1994.
- MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial**. *Química Nova*, v. 32, pág. 732-741, 2009.
- MEDEIROS, E. S. et al. **Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.
- NALWA, H. S. **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**, Vol. 4. John Wiley & Sons: Chichester. Ch. 13. 661 p. 1997
- OLIVEIRA, E. M. S. **“Tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju usando processos eletroquímicos de oxidação avançada”**, [s.d.], 2014.
- PAVIA, D. L. et al. **Espectrometria de massas. Introdução à Espectroscopia**. 4a ed. São Paulo, 2008.
- RODRIGUES, F. H. A. **“Ação antioxidante de derivados do líquido da castanha de caju (LCC) sobre a degradação termooxidativa do poli (1,4-cisopreno)”**, [s.d.], 2006.

SANTOS, A. C. **“Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produção de petróleo”**, [s.d.], 2006.

SILVA, R. S. et al. **Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas**. *Polímeros*, v. 22, p. 288-294, 2012.

SINHA, S.; Bhadra, S.; Khastgir, D. **Effect of dopant type on the properties of polyaniline**. *Journal of Applied Polymer Science*, v.112, p. 3135-3140, 2009

WANG, Y. et al. **Soluble polyaniline nanofibers prepared via surfactant-free emulsion polymerization**. *Synthetic Metals*, v. 198, p. 293-299, 2014

XING, S., ZHENG, H., ZHAO, G. **Preparação de nanofibras de polianilina através de um novo método de polimerização interfacial**. *Metais Sintéticos*, v. 158, n. 1-2, pág. 59-63, 2008.

YAN, Q.; WANG, M.; WU, Y.; SHEN, Q. **Tea polyphenol as environmentally friendly dopant and thermal stabilizer for polyaniline**. *Materials Letters*, v. 170, p. 202-204, 2016.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. **Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 576 – 602, 2006.