



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA USANDO COMO MEIO ÁCIDO
A BIXINA

JACIEL CLEISON PEREIRA DOS SANTOS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Deuzuita Dos Santos Freitas Viana
Coorientador: Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana

TERESINA

2021

JACIEL CLEISON PERIRA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA USANDO COMO MEIO ÁCIDO
A BIXINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Caracterização de materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Deuzuita Dos Santos Freitas Viana
Coorientador: Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana

TERESINA
2021

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

Santos, Jaciel Cleison Pereira dos
S237s Síntese e caracterização de polianilina usando como meio ácido a bixina /
Jaciel Cleison Pereira dos Santos. - 2021.
45 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do
Piauí, Campus Teresina Central, 2021.
Orientadora : Profa. Dra. Deuzuita Dos Santos Freitas Viana.
Coorientador : Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana.

1. Polianilina. 2. Bixina. 3. Síntese química. I.Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Sindya Santos Melo CRB 3/1085

JACIEL CLEISON PEREIRA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA USANDO COMO MEIO ÁCIDO
A BIXINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a Deuzuíta Dos Santos Freitas Viana
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof^a. Dr^a Marina de Oliveira Cardoso Macêdo

Prof^a. Dr^a Maura Celia Cunha e Silva

Se eu fui capaz de ver mais longe,
é porque estava de pé nos ombros de gigantes.”.

(Isaac Newton)

RESUMO

A polianilina (PANI) é obtido da anilina, a partir da polimerização química em meio ácido, podendo apresentar propriedades condutoras. O objetivo deste estudo foi sintetizar uma PANI bixina usando como meio ácido a bixina; Caracterizar a PANI por meios de técnicas físicos-químicos. Comparar as propriedades da nova PANI bixina sintetizadas com a PANI (padrão). A síntese da PANI bixina, foi realizada usando banho de gelo com sal e álcool, em temperaturas entre -3°C e -5°C , misturando em um béquer de 1000 mL, o persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ dissolvido em 40 mL, a bixina pura dissolvida em 0,5 mol/L de ácido sulfúrico e a anilina, permanecendo essa mistura em agitação mecânica por 2 horas. A mistura resultante foi agitada em um tempo de 24 horas em um agitador mecânico. Os resultados obtidos são mostrados através de análises de caracterização. As análises termogravimétricas (TG) da PANI sintetizadas, indicou perdas de massas nas faixas de 98°C a 690°C . No DSC indicou as curvas endotérmicas, nas faixas de 150°C a 400°C . A espectroscopia de absorção UV-vis, indica as vibrações e transições das moléculas da PANI, em um intervalo de varredura entre 300 nm a 780 nm. A espectroscopia Raman indica uma alta intensidade da nova PANI bixina, acontece entre as faixas de 530 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . A PANI bixina indicou melhor estabilidade, se degradando em 240°C , maior condutividade de $1,7\text{ S/cm}^{-1}$ e de maior intensidade com 1500 cm^{-1} comparando com a PANI/ H_2SO_4 (PANI padrão), chegando em uma conclusão que a PANI bixina pode ser utilizada para os mesmos fins da PANI/ H_2SO_4 . As caracterizações mostram que a PANI bixina é eficaz tanto para o uso de eletroeletrônica, sendo utilizado em sensores, quanto para a área da saúde em cicatrização de feridas.

Palavra-chave: Polianilina, bixina, síntese química

ABSTRACT

Polyaniline (PANI) is obtained from aniline, from chemical polymerization in an acid medium, and may present conductive properties. The aim of this study was to synthesize a bixin NIBP using bixin as my acid medium; Characterize NIBP by means of physical-chemical techniques. Compare the properties of the new NIBP bixin synthesized with the NIBP (standard). The synthesis of PANI bixin, was performed using an ice bath with salt and alcohol, at temperatures between -3°C and -5°C , mixing in a 1000 mL beaker, the ammonium persulfate $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ dissolved in 40 mL, the pure bixin dissolved in 0.5 mol/L of sulfuric acid and aniline, this mixture remaining in mechanical stirring for 2 hours. The resulting mixture was stirred for 24 hours on a mechanical stirrer. The results obtained are shown through characterization analyzes. The synthesized NIBP thermogravimetric (TG) analyzes indicated mass losses in the ranges of 98°C to 690°C . In the DSC he indicated the endothermic curves, in the ranges of 150°C to 400°C . UV-vis absorption spectroscopy, indicates the vibrations and transitions of the NIBP molecules, in a scanning range between 300 nm to 780 nm. Raman spectroscopy indicates a high intensity of the new Nixin NIBP, occurring between the ranges of 530 to 1600 cm^{-1} . Bixin PANI indicated better stability, degrading at 240°C , greater conductivity of 1.7 S / cm^{-1} and greater intensity at 1500 cm^{-1} compared to PANI / H_2SO_4 (standard PANI), reaching a conclusion that PANI bixin can be used for the same purposes as PANI / H_2SO_4 . The characterizations show that PANI bixin is effective both for the use of electronics, being used in sensors, and for the area of health in wound healing.

Keyword: Polyaniline, bixin, chemical synthesis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura geral da polianilina	15
Figura 2	Reação de polimerização de anilina com persulfato.....	16
Figura 3	PANI sintetizada a partir de H ₂ SO ₄	17
Figura 4	PANI polimerização oxidante químico	19
Figura 5	Estrutura de ressonância da anilina	21
Figura 6	Planta de urucureiro.....	21
Figura 7	Imagem da fonologia do urucum.....	22
Figura 8	Estrutura química cís e trans da bixina.....	24
Figura 9	Espectro eletrônico de absorção molecular.....	24
Figura 10	Etapas para obtenção da bixina pura.....	26
Figura 11	Fluxograma de obtenção da bixina dopada em pó.....	27
Figura 12	Sistema de preparação da mistura.....	28
Figura 13	Filtração a vácuo da mistura.....	28
Figura 14	Base esmeraldina dopada.....	28
Figura 15	Processo de desdopagem da PANI.....	29
Figura 16	PANI esmeraldina na forma desdopada.....	29
Figura 17	Obtenção da PANI bixina.....	30
Figura 18	Espectroscopia de absorção no (Uv-vis)	33
Figura 19	Termogravimetria (TG).....	33
Figura 20	Aparelhagem utilizada na análise de (DSC).....	34
Figura 21	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	35
Figura 22	Espectroscopia de absorção no (Uv-vis)	37
Figura 23	TG – Perdas de massas das amostras sintetizadas.....	39
Figura 24	dTG - Perdas de massas das amostras sintetizadas	39
Figura 25	DSC – Curvas endotérmicas das amostras sintetizadas.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estado de oxidação e estrutura da polianilina.....	16
Tabela 2	Estrutura química dos principais polímeros.....	18
Tabela 3	Fórmula e peso molecular da bixina.....	23
Tabela 4	Lista de reagentes usados.....	25
Tabela 5	Preparo de amostras para o teste de caracterização no Uv-vis.....	31
Tabela 6	FTIR – Condições operacionais do equipamento.....	32
Tabela 7	Condutividade S/cm ⁻¹ das amostras sintetizadas.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.C.S	American Chemical Society
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	Persulfato de amônio
PANI	Polianilina
P. A	Para análise
PB	Polianilina a base de esmeraldina
PE	Polianilina na presença de ácido (sal)
PH	Ponte hidrogeniônica
TG	Termogravimetria
Uv-vis	Espectroscopia de absorção no infravermelho
HCl	Ácido clorídrico

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Celsius
S/cm	Condutividade
g	Grama
L	Litro
cm	Centímetros
mL	Mililitro
mol	Molalidade
mg	Miligrama
nm	Nanômetro
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral.....	14
2.2	Objetivos Específicos.....	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	POLIANILINA (PANI)	15
3.2	SÍNTESE (PANI)	20
3.3	URUCUM	21
3.4	BIXINA.....	23
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1	PARTE EXPERIMENTAL.....	25
4.1.1	Extração da bixina.....	25
4.1.2	Rota da preparação da PANI.....	27
4.1.3	Rota da síntese da PANI bixina.....	30
4.1.4	Rota de caracterização da PANI bixina.....	31
4.2	TÉCNICAS USADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS...	32
4.2.1	Caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	32
4.2.2	Caracterização por espectroscopia no (Uv-vis)	32
4.2.3	Caracterização por termogravimetria (TG)	33
4.2.4	Caracterização por calorimetria diferencial (DSC).....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	35
5.1.1	Análise (FTIR) das amostras sintetizadas	35
5.2	ESPECTROSCOPIA UTRAVIOLETA (Uv-vis)	36
5.2.1	Análise (Uv-vis) das amostras sintetizadas.....	36
5.2.2	Condutividade das amostras sintetizadas.....	37
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TG) DAS SÍNTESES.....	38
5.3.1	Análise (TG) das amostras sintetizadas.....	38

5.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL (DSC) DAS SÍNTESES.....	40
5.4.1	Análise (DSC) das amostras sintetizadas.....	40
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
	REFERÊNCIA.....	43

1 INTRODUÇÃO

A polianilina (PANI) é um polímero que pode apresentar propriedades condutoras, que tem ganhado grande atenção nos últimos anos, devido sua estabilidade química, processibilidade, baixo custo, facilidade de polimerização, dopagem e suas propriedades únicas. Essas características possibilitam várias aplicações tecnológicas e na saúde. (OLIVEIRA, 2015).

Existem diferentes tipos de PANI, sua classificação depende do estado de oxidação. Na forma não condutora, tem a Leucoesmeraldina ($y = 1$), sendo o estado totalmente reduzido. A Pernigranilina ($y = 0$), tendo em sua estrutura ligações iminas, sendo o estado totalmente oxidado e a base esmeraldina desprotonada (EB) de coloração azulada, com alta estabilidade à temperatura ambiente, sendo a forma mais útil de PANI. Na forma condutora tem o sal esmeraldina (ES) que conduz cargas elétricas, formando a PANI ($y = 0,5$) (JÚNIOR, 2019).

O agente de oxidação e proporção de dopante, adicionada no processo de polimerização, ajuda a determinar a condutividade da PANI resultante. A síntetização da PANI, pode ser feita por métodos químicos ou eletroquímicos. Nos dois tipos de métodos, acontece a polimerização, onde o monômero é conjugado, utilizando um determinado tipo de dopante. Pode ser usada para obtenção da PANI condutora, dois tipos de dopagem redox, a dopagem do tipo n (redução) e tipo p (oxidação), tendo a formação de cátions no processo de polimerização (ALESARY, 2018).

A síntese química apresenta algumas vantagens, como por exemplo, a obtenção de um polímero com o número de massa molar maior, e com a dopagem feita de forma direta, podendo ser feita com diversos tipos de agentes oxidantes, dentre eles o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (MATTOSO, 1996; MEDEIROS et al.; 2012).

A dopagem realizada com materiais orgânicos e inorgânicos em polímeros condutores, mostra boa condução do material, como outras propriedades físicas e químicas dos polímeros. Os materiais orgânicos por serem menos ofensivos ao meio ambiente, e por terem boa condutividade, tem sido utilizado em diferentes aplicações tecnológicas atuais (KARAOĞLAN E BINDAL, 2018).

A bixina por ser material orgânico, pode ser usado para sintetizar a PANI em meio ácido, caracterizar a PANI por meios de técnicas físicos-químicos e comparar as propriedades da PANI sintetizadas com a PANI em ácido sulfúrico (padrão).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Sintetizar a PANI usando em meio ácido a bixina.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Caracterizar a PANI por meios de técnicas físicos-químicos.
- Comparar as propriedades da PANI sintetizadas com a PANI em ácido sulfúrico (padrão).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

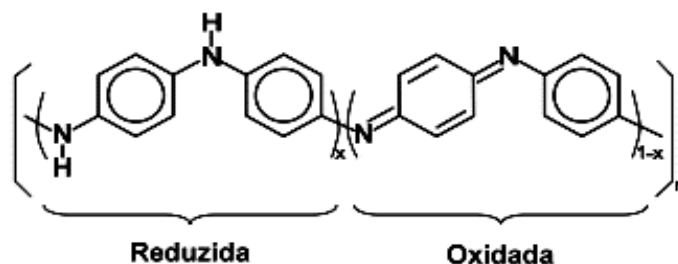
3.1 POLIANILINA (PANI)

A PANI é um polímero que pode apresentar condutividade de 10^4 S/cm^{-1} , com peso molecular alto, apresentando em sua estrutura anéis benzoicos e quinoides, mostra boa estabilidade térmica e seu processo de síntese é simples. A PANI é adquirida a partir da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido (MATTOSO, 1995).

A estrutura química da PANI engloba uma família de compostos, sendo os anéis de caráter aromático com 6 átomos de carbonos e 4 hidrogênios, que forma uma fórmula C_6H_4 . Todos são ligados entre si por átomos de nitrogênio. (KARAOĞLAN E BINDAL, 2018).

O átomo de nitrogênio, mostra um comportamento óptico e eletrônico diferente do carbono e hidrogênio, o nitrogênio apresenta uma diferença no grau oxidativo, quando forma uma ligação química com o carbono, permitindo que os dois formem compostos estruturais bastante parecidos (MASDAROLOMOOR, 2019). A estrutura da PANI consiste de cadeias unitárias repetidas com características reduzidas e ou oxidadas de forma alternantes, como a mostra a Figura 1.

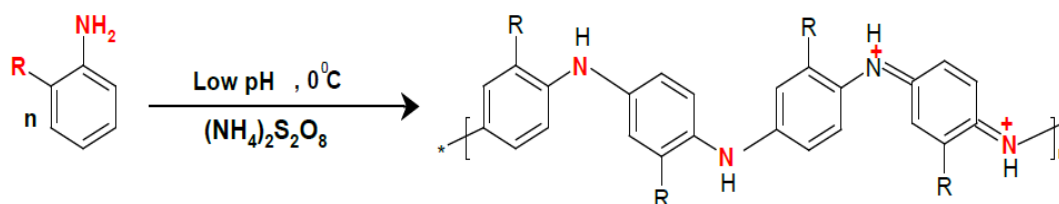
Figura 1. Estrutura geral da polianilina (PANI)



Fonte: Adaptada de Masdarolomoor, (2019).

O processo de polimerização para obtenção da PANI, pode ser feita usando o persulfato de amônio, como um dos principais reagentes nesta reação (ALESARY, 2018). A Figura 2 mostra a reação simples para polimerização de anilina, usando persulfato de amônio a $0-1^\circ\text{C}$.

Figura 2. Reação de polimerização de anilina com persulfato de amônio



Fonte: Adaptado de Alesary, (2018).

Existem diferentes tipos de PANI. Através do grau de oxidação (y) que pode variar de 0 a 1, que defini os nomes de cada uma delas. A PANI (pernigranilina) é totalmente oxidada, e tem o valor igual a 0. A PANI (base esmeraldina) tem o valor de $y=0,5$, ou seja, 50% do polímero oxidado. A PANI (leucoesmeraldina) é totalmente reduzida com $y=1$ (FARIAS, 2016).

A PANI (base esmeraldina) é a de maior importância, tendo coloração azul de forma não condutora. A PANI (sal de esmeraldina) $y=0,5$ recebe coloração verde e tem uma forma condutora. (JÚNIOR, 2019). A Tabela 1 mostra os principais tipos de estados de oxidação da PANI, estruturas químicas e suas características em função da cor e a condutividade elétrica. Os valores referem-se ao comprimento de onda em nanômetros (λ nm) onde a absorção é máxima.

Tabela 1. Estados de oxidação e estruturas da polianilina

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de Esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Violeta 320, 530	Isolante completamente oxidada

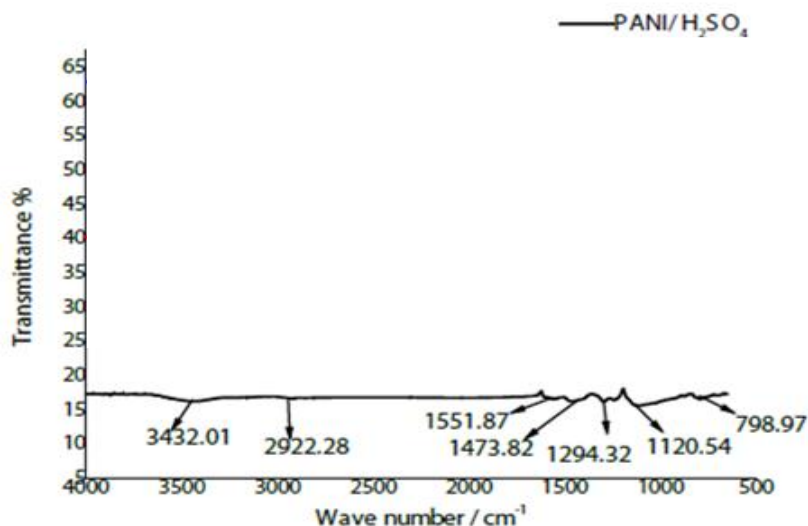
Fonte: Adaptada de Júnior, (2019).

Os tipos de agentes oxidantes, utilizados nos processos de oxidação, são MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, porém pouco usado. É comum nas dissoluções dos reagentes em soluções de ácidos, a presença de ácido como ácido sulfúrico (H_2SO_4 1,0M) (MOLAPO, 2012).

Dopantes funcionalizados como (H_2SO_4 1,0M), melhora a estabilidade da PANI, tendo uma PANI mais solúvel, com fácil processamento, e com boa condutividade elétrica (KARAOĞLAN E BINDAL, 2018).

Com a condução elétrica da PANI, é formado uma classe de polímeros condutores, por ser um processo de dopagem por protonação simples. A base de esmeraldina é dopada por (H_2SO_4 1,0M) em solução aquosa. Sua condutividade aumenta em uma ordem de grandeza relevante, formando o sal de esmeraldina na forma dopada. podendo ser vista em um pico de 1566 cm^{-1} . Os anéis aromáticos são uma característica da PANI, os anéis aromáticos encontrada nas faixas de 1551 a 1120 cm^{-1} (ALESARY, 2018). A Figura 3 mostra os picos que caracterizam a PANI dopada por (H_2SO_4 1,0M).

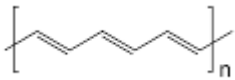
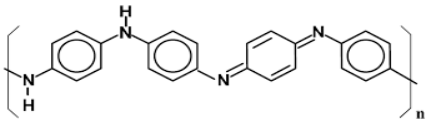
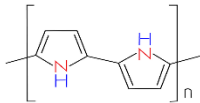
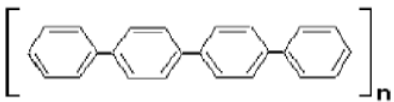
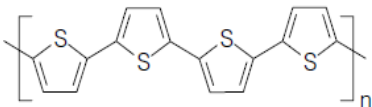
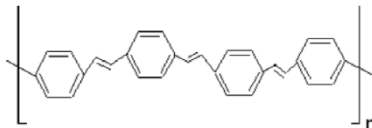
Figura 3. PANI sintetizado a partir de H_2SO_4



Fonte: Adaptado de Alesary, (2018).

A estrutura PANI, pode alcançar um determinado nível de condutividade, isso ocorre através da redução da oxidação, assim como na dopagem com um dopante adequado e compatível (DE CASTRO, 2017). A Tabela 2 mostra as estruturas químicas de polímeros intrínsecos e sucessivamente sua condutividade elétrica.

Tabela 2. Estruturas químicas dos principais polímeros

Polímero condutor	Condutividade (S/Cm)
 poliacetileno	10^3 a 10^6
 polianilina	10^2 a 10^4
 Polipirrol	600
 Poli(p-fenileno)	500
 politiofeno	200
 Poli(p-fenilenovinileno)	1

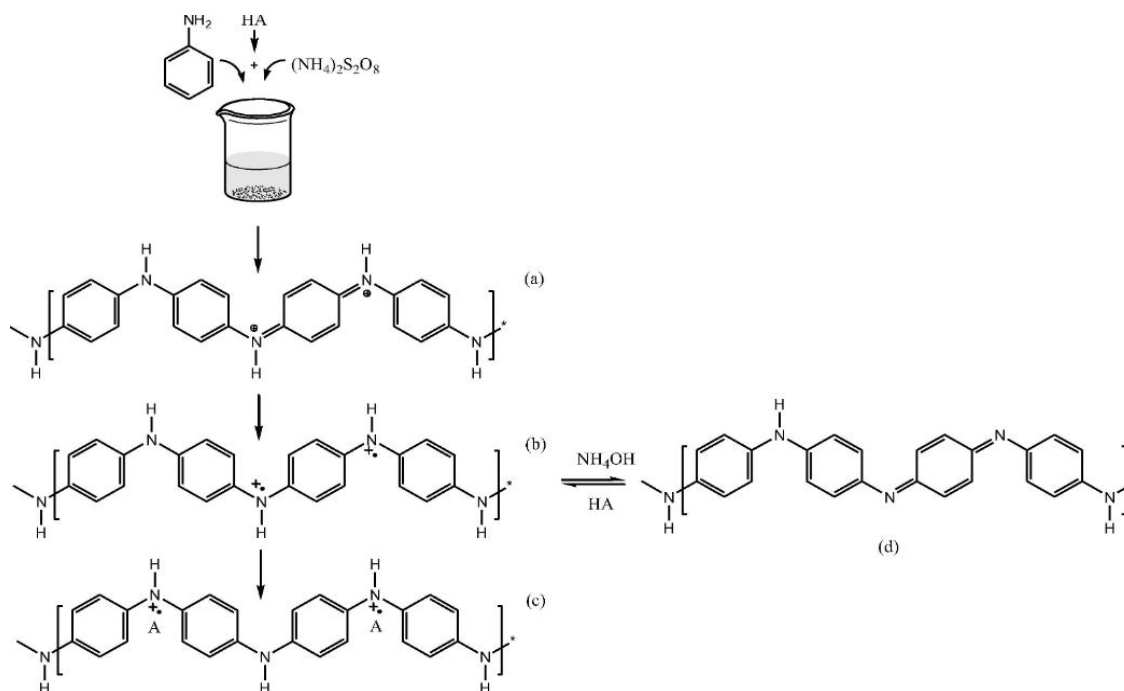
Fonte: Adaptado de Oliveira, (2015).

Quando a PANI adquirida, entrar em contato com tipo de soluções alcalinas como por exemplo, o hidróxido de amônio (NH_4OH 0,1M), ocorrerá o processo de desdopagem do material polimérico, diminuindo significativamente sua condutividade, modificando o pH e condutividade da PANI, alterando o estado de oxidação (MATTOSO, 1996; MOLAPO et al., 2012).

A desdopagem da PANI, acontece por meio reversível, através de tratamento em solução básica (NH_4OH 0,1M) (MATTOSO, 1996). A Figura 4 mostra as etapas do processo de polimerização oxidante químico (a) protonado PANI (b) formação polaron

(c) a regulação polaron (d) formação PANI-EB, seguindo a ordem protonação, formação de polaron, regulação de polaron e formação de PANI-EB.

Figura 4. PANI polimerização oxidante químico



Fonte: Adaptado de Karaoğlu, N; Bindal (2018).

Quando a PANI entra em um processo de sintetização na presença de um ácido, inicialmente uma estrutura bipolar é formada, em seguida vem a formação de uma estrutura polar. A formação da estrutura polaron, produz PANI-ES com protonação. À medida que um polímero condutor vai sendo eletrizado, o tipo de dopante adicionado na solução, começa a mover-se ao longo deste polímero, prejudicando o estado estacionário, sendo os polarões capazes de se mover ao longo das cadeias do polímero, este permite que haja uma condutividade elétrica (KARAOĞLAN E BINDAL, 2018).

No efeito de dopagem há uma remoção de elétrons a partir do orbital molecular da banda de valência, isso acontece na sua transferência para o menor orbital molecular, que está vazio localizado na banda de transmissão. Isto pode levar em uma formação de transportadores de carga, como os polaron e bipólaron no polímero. Sendo assim, os portadores de carga polaron, facilitará que os níveis de energia de banda proibida por meio de dopagem, possam permitir que os elétrons passem da banda de valência para a banda de condução (TRÂN, 2020).

3.2 SÍNTESE (PANI)

A PANI é sintetizada por rota química, e suas aplicações estão voltadas para técnicas de sínteses poliméricas, contribuindo para o melhoramento de suas propriedades elétricas. Alguns estudos relacionados mostram uma versatilidade de aplicações da PANI, tais como inibição corrosiva, músculos artificiais e absorção de ondas eletromagnéticas (GOULART, 2019).

A PANI pode ser sintetizada, por método eletroquímicos e químicos. O método eletroquímico, é feito em uma única etapa para produzir o polímero, tem um menor gasto de reagentes, observando o filme polimérico a ser depositado diretamente sobre o eletrodo, esse é considerado o mais eficiente para economia da pesquisa. Neste caso o produto resultante terá uma massa baixa, e renderá pequenas quantidades devido às dimensões do eletrodo (JÚNIOR, 2019).

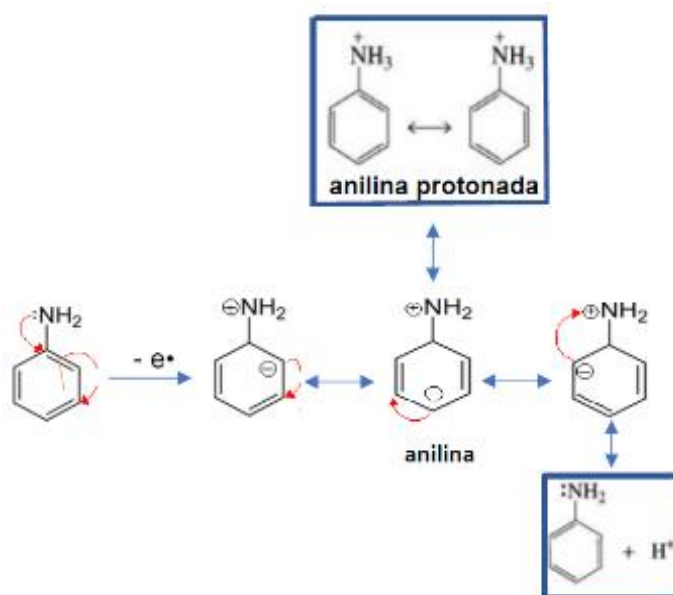
A síntese química apresenta algumas vantagens, como por exemplo, a obtenção de um polímero com o número de massa molar maior, e com a dopagem feita de forma direta, podendo ser feita com diversos tipos de agentes oxidantes, dentre eles o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (MATTOSO, 1996; MEDEIROS et al.; 2012).

Nas rotas sintéticas química da PANI, obtém – se um pó de coloração verde com um peso molecular elevado, com alto grau de dureza e em grandes quantidades, sendo o método mais apropriado para realizar estudos das propriedades da PANI (GOULART, 2019).

No mecanismo da síntese química, é aplicado a técnica de oxidação da anilina, envolvendo várias etapas no processo de reações em uma forma sequenciada. Neste processo está envolvido o pH, sendo um dos fatores importantes no processo aplicado (JÚNIOR, 2019).

Para obter a polianilina em sua forma condutora, é necessário observar o comportamento do pH no mecanismo, o pH é um dos principais fatores analisados, como se ver no próprio mecanismo de reação, com um valor de 2,5 em sua escala. Usando esse mecanismo, tem-se uma reação de polimerização em forma de cadeia. No início da reação é formado um cátion radical da anilina, dando prosseguimento ao restante do mecanismo (GOULART, 2019). A Figura 5 mostra uma polimerização de cadeia, com mecanismo de formação de um cátion radical da anilina, sendo o facilitador na observação de uma síntese química.

Figura 5. Estruturas de ressonância da anilina



Fonte: Própria Autor, (2020).

3.3 URUCUM

A planta conhecida como urucueiro (*Bixa orellana*) é uma fonte vegetal de origem Americana presente em vários continentes. O corante extraído dessa planta é usado como uma das principais fontes para alimentos e para diversas áreas exploradas como medicamentos e cosméticos (DEMCZUK JR, 2015).

O arbusto é considerado rico em Bixina. O Brasil, Peru e Quênia são os países que produzem o maior número de urucum, sendo considerados os principais produtores do produto. No Brasil a cidade de Paraíba, localizada na região do Piemonte da Borborema, é o principal produtor de urucum (BARBOSA, 1998). Na Figura 6 mostra imagem da planta urucueiro de cultivo do Brasil.

Figura 6. Planta de urucueiro

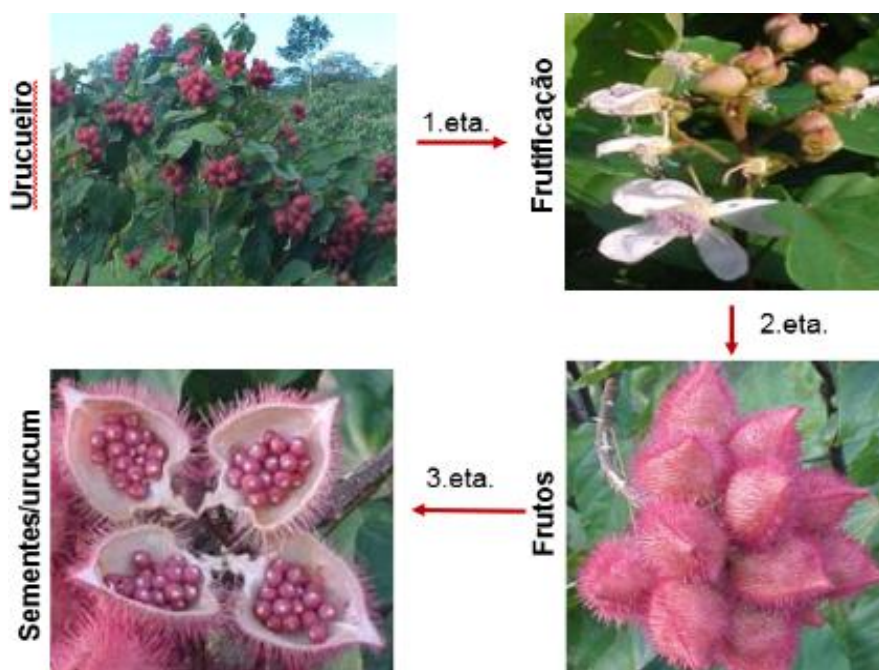


Fonte: Próprio autor, (2020).

Os estudos da fenologia de um urucueiro, tem uma característica marcante durante o seu ciclo de produção vegetativo, por ter características de planta que não somente floresce, mas que frutifica e tem maturação praticamente durante o ano todo. Na cidade de Paraíba, nas condições climáticas normais, os meses de fevereiro-março, é a primeira etapa de floração do urucum, há uma intensidade nesses dois meses, mesmo que a colheita principal seja somente em junho/julho. A segunda etapa de floração acontece entre julho-agosto, tendo ainda uma colheita entre os meses de novembro-dezembro, as colheitas são executadas de modo rudimentar, quebrando os cachos, ou sendo submetido ao emprego da tesoura de poda, completando a execução da colheita. (VERISSÍMO, 2003).

Uma característica comum do urucueiro no nordeste brasileiro, é a abertura das flores, primeiro abre na parte superior da inflorescência, e posteriormente, na porção inferior. É um processo de observação, desde a abertura da flor à maturação dos grãos, podem ocorrer em um tempo entre 100 e 140 dias, dependendo da precocidade do local, e da cultura da cidade que produz o arbusto. Na Figura 7 mostra 3 etapas da fenologia do urucueiro, tais como: urucueiro, frutificação/floração, frutos/maturação e sementes/maturação plena (FRANCO, 2013).

Figura 7. Imagem da fonologia do urucuzeiro



Fonte: Adaptado de Franco, (2013).

3.4 BIXINA

A Bixina é um produto extraído, a partir do processo de aquecimento das sementes do urucum, as sementes são submetidas a um processo com solvente compatíveis para sua extração, tais como hexano e clorofórmio, em um tempo relevante de 8 em 8 horas (FONTINELE, 2018).

A procura elevada desse produto, acontece por conta do papel importante que ele oferece em diversas áreas, a eletroeletrônica e saúde estão desenvolvendo trabalhos importantes com a bixina (DEMCZUK, 2015).

Na caracterização da Bixina, encontra-se a presença de carotenoides que é conhecido popularmente como corante, essa é a forma mais estável em configuração trans, porém, podem acontecer naturalmente na forma cis (CARVALHO, 2019).

Os carotenoides são mais importantes desses pigmentos avermelhados, que fazem presentes nas sementes de urucum, oxigenado na forma alfa-bixina, conhecida como bixina-cis (FONTINELE, 2018). Na Tabela 3 mostra os pigmentos carotenoides de urucum, e a fórmula molecular de cada composto mencionados.

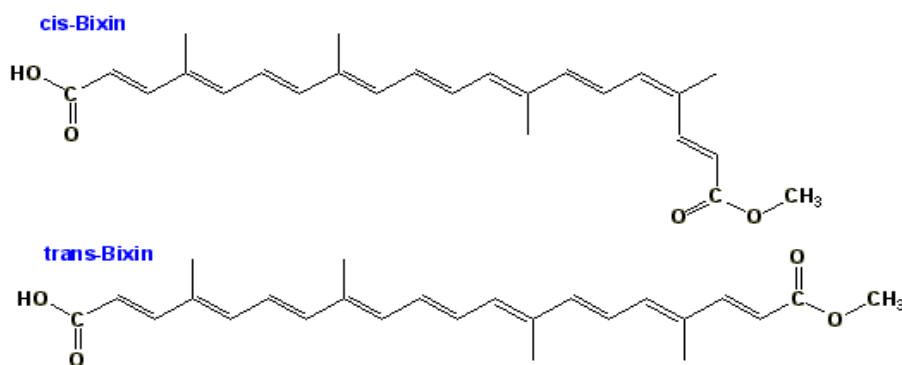
Tabela 3. Fórmula e peso molecular da bixina

Nome	Fórmula molecular	Peso molecular
alfa – bixina (<i>cis bixina ou bixina lábil</i>)	$C_{25}H_{30}O_4$	394
beta-bixina (<i>trans bixina ou bixina estável</i>)	$C_{25}H_{30}O_4$	394

Fonte: Adaptado de Fontinele, (2018).

O principal corante é constituído em mais de 70% de bixina, baseado no éster monometílico do ácido 9' cis-6'6-diapo carotenodiólico. Portanto a bixina natural (alfa) na configuração 9' é conhecida como pouco estável, podendo ser isomerizada ao logo dos processos de extração. Na Figura 8 mostra as estruturas químicas da bixina cis – trans dos pigmentos de carotenoides do urucum (CARVALHO, 2019).

Figura 8. Estruturas químicas *cis* e *trans* da bixina



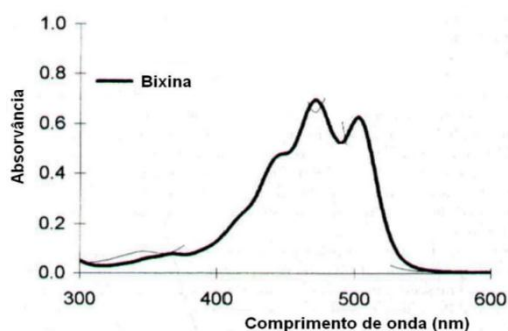
Fonte: Adaptado de Carvalho, (2019).

Os pigmentos presentes no urucum na forma de bixina, normalmente estão presentes na forma *cis*, e uma pequena parte dela é transformada em *trans*, se tornando mais estável quando submetida a um aquecimento. Um produto de degradação também é produzido por aquecimento, enquanto a forma *cis* são avermelhadas, as formas *trans* e compostos de degradação são amarelados (LUCARINI, 2017).

A bixina natural, tem um ponto de fusão aproximadamente de 198°C, a bixina natural tem absorção molecular máxima em 502, 470 e 440 nm, em clorofórmio, a bixina lábil isomeriza-se para a forma mais estável *trans*-bixina, com um ponto de fusão de 216°C, a isomeria acontece na segunda dupla de ligação, contando a partir do grupo carboxílico livre (CARVALHO, 2019).

Da absorbância máxima na região dos 500 nm, a concentração de bixina em clorofórmio, pode ser calculada. Uma estimativa das qualidades das preparações do urucum, ou das sementes do urucum pode ser obtida medindo o teor da bixina e comparando-o com o teor total do pigmento. Geralmente, a proporção de bixina e teor total de pigmento estão bem acima dos 70% (SILVA, 2007). Na Figura 9 mostra o espectro eletrônico molecular da bixina em clorofórmio.

Figura 9. Espectro eletrônico de absorção molecular



Fonte: Adaptado de Silva, (2007).

4 MATERIAL E MÉTODO

Foi utilizado extrato de urucum (*Bixina orellana* L.), denominado extrato-base. A extração da bixina e a síntese do PANI, foram realizados no Laboratório de Química Analítica, Inorgânica e Físico-Química do Departamento de Química do Instituto Federal do Piauí – *Campus* Teresina Central e parte das caracterizações no laboratório de espectroscopia da Universidade Federal do Piauí e no Laboratório de Análise Térmicas da Universidade Estadual do Piauí – UESPI.

Foram utilizadas sementes de urucum (*Bixa orellana* L.), variedade comercial, normalmente usadas pelas indústrias de alimentos, adquirida no mercado artesanal localizado no centro da cidade de Teresina- Piauí, em abril de 2019. A tabela 4 mostra os reagentes de qualidade PA, utilizados nestes experimentos.

Tabela 4 Lista de reagentes usados

REAGENTE	TIPO	FORNECEDOR
HEXANO	P.A – ACS	DINÂMICA
CLOROFÓRMIO	P.A – ACS	ÊXODO CIENTÍFICA
ANILINA	P.A – ACS	DINÂMICA
ÁLCOOL 70º	COMERCIAL	ITAJÁ
ÁLCOOL ETILICO	P.A – ACS	VETEC
ÁCIDO SULFÚRICO	P.A - ACS	VETEC
PERSULFATO DE AMÔNIO	P.A – ACS	NOX LAB SOLUTIONS
HIDRÓXIDO DE AMÔNIO	P.A- ACS	DINÂMICA
CETONA	P.A – ACS	SYNTH
1-METIL 2-PIRROLIDONA	P.A - ACS	SYNTH

Fonte: Próprio Autor, (2020).

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

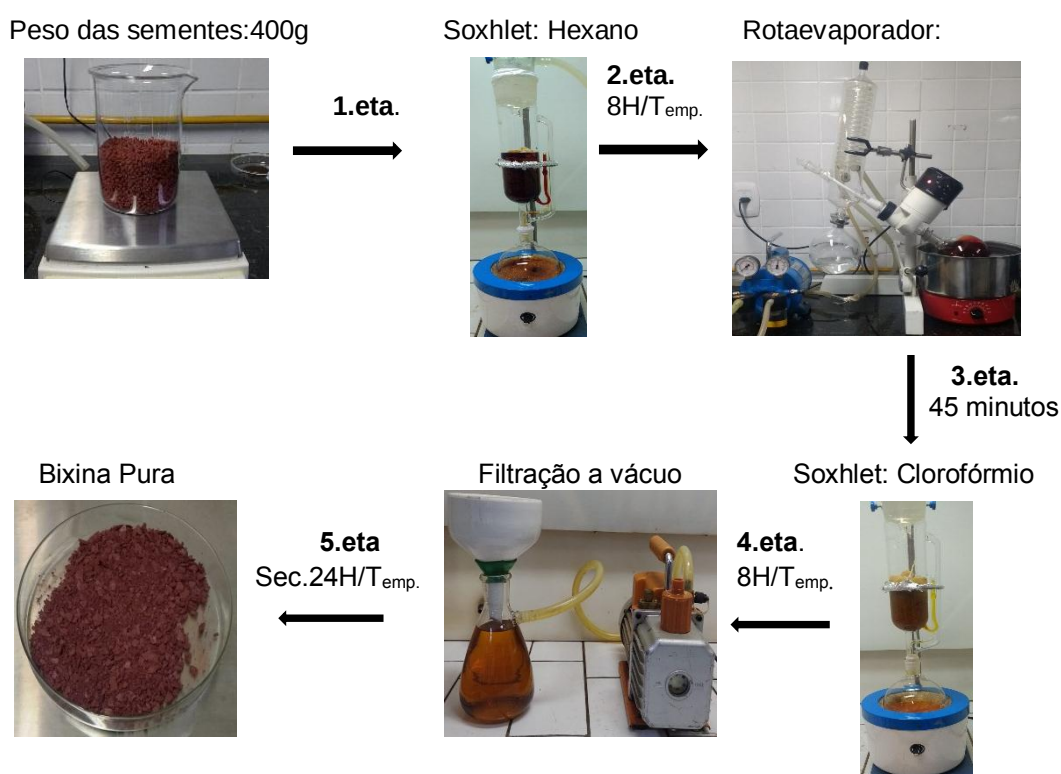
4.1.1 Extração da bixina

Primeiramente pesou-se 400g de sementes de urucum previamente selecionadas, limpas e secas na estufa a 45°C, foram mantidas em refluxo no extrator soxhlet contendo Hexano P.A, por um período de 8 horas. O extrato obtido foi separado do sistema, e passado por um rotaevaporador rotativo, uma parte do

Hexano foi recuperado nesta primeira fase da extração. Em seguida após o soxhlet ser limpo e seco, foi adicionado Clorofórmio P.A, no sistema contendo as sementes de urucum, onde foi deixado em refluxo por mais 8 horas seguindo o modelo utilizado por (BARBOSA, 1998).

O extrato obtido no segundo processo de extração com clorofórmio, foi rotavaporizado, possibilitando recuperar uma boa parte do Clorofórmio. O resíduo obtido no processo após a segunda etapa, é constituído de bixina, em seguida foi lavado com água destilada e filtrado no funil de bucher, logo após foi seco a 60°C, na estufa a vácuo SOLAB modelo 104/30, e armazenado em frasco âmbar na ausência da luz, usando o modelo de (TAHAM, 2015). A Figura 10 mostra as etapas do processo de obtenção da bixina pura, a partir das sementes de urucum.

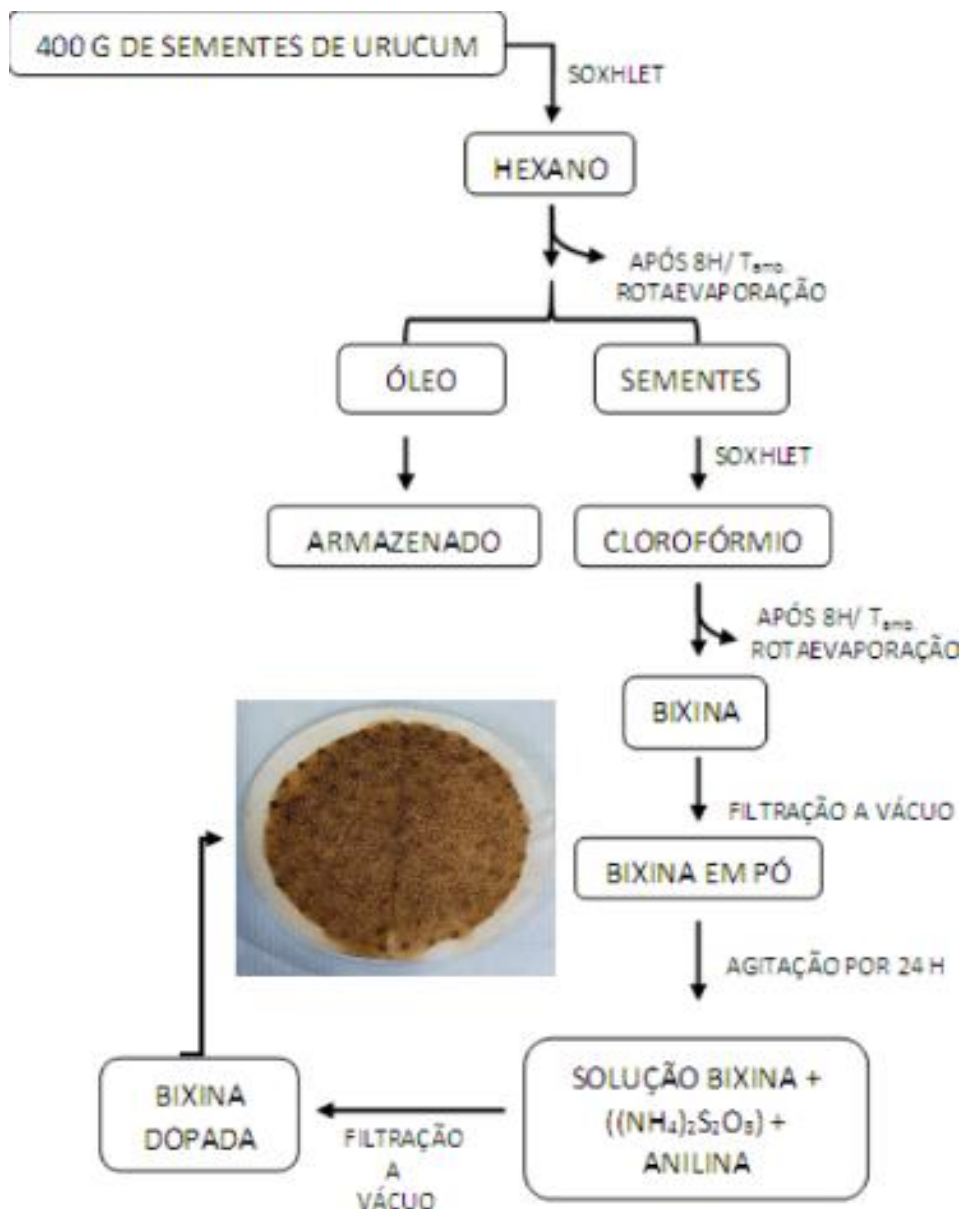
Figura 10. Etapas para obtenção da bixina pura



Fonte: Dados do autor, (2020).

Após a parte final da obtenção na bixina pura, deu prosseguimento ao processo experimental, para se obter a bixina na forma dopada, fazendo utilização do persulfato de amônio e anilina em uma solução ácida, contendo a bixina pura, seguindo o modelo de (ALESARY, 2018). A Figura 11 mostra as etapas para obtenção da bixina na forma dopada em pó.

Figura 11. Fluxograma de obtenção da bixina dopada em pó



Fonte: Dados do autor, (2020).

4.1.2 Rota de preparação da PANI

A síntese química foi utilizada para a preparação da PANI, obtendo um resultado padrão do processo da síntese em estudo. O polímero PANI - desdopado na forma de base esmeraldina, contendo uma coloração azulada, seguindo o modelo de (MASDAROLOMOOR, 2019).

No momento da polimerização (síntese), foi feito um banho de gelo com sal e álcool, para manter a solução em uma temperatura entre -3°C e -5°C , em seguida colocou a solução em um béquer de 1000 mL. Foi pesado 23,04 g de persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ dissolvido em 40 mL de água destilada, foram sendo adicionadas gota a gota. Foi misturado o monômero de anilina em 500 mL de uma solução alcoólica 0,5 mol/L de ácido sulfúrico preparada previamente, essa mistura permanece em agitação mecânica a um intervalo de aproximadamente 2 horas. A mistura resultante é deixada por agitação por 24 horas em um agitador mecânico, seguindo o modelo de (GOULART, 2019).

Em observação, verificou-se que após as primeiras duas horas de agitação, a solução que no início era incolor, passa por uma mudança de cor, ficando verde escura, assim apresentando a presença de sal esmeraldina, que é a PANI justamente na forma de condutor. logo após esse processo de agitação, o líquido passa por filtração a vácuo, lavando o material com acetona até obter uma solução residual incolor.

Após a filtragem, é obtido em um papel filtro, um sólido de coloração esverdeada, que é uma característica do sal de esmeraldina na forma dopada. As Figuras 12,13 e 14 mostram as etapas para a obtenção da PANI dopada.

Figura12. Sistema de preparação da mistura



Fonte: Próprio autor, (2020).

Figura 13. Filtração a vácuo da mistura



Fonte: Próprio autor, (2020).

Figura 14. PANI esmeraldina dopada



Fonte: Próprio autor, (2020).

Em seguida foi feita o processo de desdopagem da PANI esmeraldina. nesta próxima etapa, a PANI foi incinerada até se obter o pó de coloração esverdeada, então esse pó verde, é pesado em uma quantidade de 4,0 g, depois misturado a 1,0 L de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH 0,1 mol/L) em 80 mL de água destilada, posteriormente é transferido para um balão de 100 mL, sempre completando a solução, seguindo o modelo de (GOULART, 2019).

A mistura foi deixada em agitação por 24 horas, na etapa seguinte, a solução é filtrada a vácuo, lavando a solução com água destilada. Após a filtração, o material obtido é colocado em um vidro relógio, deixando por um tempo aproximado de 3 á 4 horas em uma temperatura de 60°C, essa temperatura é o mais indicado neste processo, por se tratar de um polímero. Passado o tempo necessário é importante deixar o produto em repouso, sob vácuo em um dessecador por uma duração de 24 horas. Após as etapas concluídas, obteve um pó de coloração azulada, essa é uma característica da PANI já na forma de base esmeraldina, porém desdopado. O sistema utilizado para obter a PANI na forma desdopada, é realizado através de um agitador mecânico, utilizando o modelo de (KARAOĞLAN, N.; BINDAL, 2018). As Figuras 15 e 16 mostra as etapas para obtenção da PANI na forma desdopada.

Figura 15. Processo de desdopagem da PANI



Fonte: Próprio auto, (2020).

Figura 16. PANI esmeraldina na forma desdopada



Fonte: Próprio autor, (2020).

4.1.3 Rota da Síntese da PANI bixina

A síntese da PANI bixina, foi realizado com mesmo procedimento utilizado anteriormente, usando banho de gelo com sal e álcool, com temperaturas entre -3°C e -5°C , colocando as misturas em um béquer de 1000 mL. Foi pesado 23,04g de persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ dissolvido em 40 mL de água destilada, foram sendo adicionadas gota a gota. Foi dissolvido 0,4 g de bixina pura em 0,5 mol/L de ácido sulfúrico, em seguida adicionou a anilina, permanecendo essa mistura em agitação mecânica por 2 horas. A mistura resultante foi agitada em um tempo de 24 horas em um agitador mecânico.

No início do processo, a solução tinha caráter de cor neutra, após o gotejamento, a coloração sofre alteração, apresentando característica de PANI na forma condutora. Após esse processo de agitação, o líquido passa por filtração a vácuo, lavando o material com acetona, para obter a PANI bixina em um papel filtro, em seguida fazer a incineração, e obter o pó. A Figura 17 mostra as etapas para obter a PANI bixina em pó na forma condutora.

Figura 17. Obtenção da PANI bixina em pó



Fonte: Próprio Autor, (2020).

4.1.4 Rota de caracterização da PANI bixina

O processo de caracterização da PANI bixina, foi realizado através de TG, DSC, FTIR e espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis). Para caracterização no Uv-vis, foi preparada uma pequena amostra do pó da PANI em 1-metil 2- pirrolodona P.A (Nmp), para ser analisada. A espectroscopia foi realizada em um (Spectrophotometer, UV-1800 SHIMADZU), seguindo o modelo de (VIVEKANANDAN, 2011).

Através da análise de UV-vis, pode-se identificar as bandas de transição eletrônicas da PANI na forma dopada e não dopada. Para isso foi dissolvido o pó da PANI desdopada em 1- metil 2- pirrolidona, obtendo uma solução através desta mistura, com auxílio de uma cubeta de quartzo, foi possível guardar a solução para a análise pretendida, após essa etapa foi realizado o espectro da solução, baseado no modelo de (HINO, 2006).

A partir do primeiro espectro realizado, foram feitas simultaneamente outras amostras, utilizando para cada amostra o solvente 1- metil 2-pirrolidona, as amostras utilizadas são: bixina pura, PANI dopada, PANI desdopada, para se obter caracterizações mediante a técnica de UV-vis, essas amostras primeiramente foram dissolvidas, porém cada uma delas com soluções em pesos diferentes, retirando somente uma pequena amostra para a análise, utilizando o modelo de (VIVEKANANDAN, 2011). A tabela 5 mostra as concentrações das amostras para caracterização de UV-vis.

Tabela 5. Preparo de amostras para o teste de caracterização de UV-vis

Amostras	Peso (g)	Pirrolidona (mL)	Característica do pó
Bixina pura	0,2 g	25 mL	pura
PANI dopada	0,4 g	25 mL	dopado
PANI desdopada	0,6 g	25 mL	desdopado
PANI Bixina	0,8 g	25 mL	dopado

Fonte: Próprio autor, (2020).

4.2 TÉCNICAS USADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

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

As sínteses de PANI e bixina em meio ácido, foram caracterizados de acordo com as seguintes técnicas.

4.2.1 Caracterização por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) é um dos métodos de quantificação, que indicam características físicas do material, através de análises de caracterização e determinam traços de elementos presentes na amostra. O modelo utilizado foi FTIR-8400 da shimadzu. A tabela 6 mostra as condições de operacionais do equipamento FTIR utilizado para caracterização das amostras sintetizadas.

Tabela 6. FTIR - Condições operacionais do equipamento

Parâmetro	Condições
Resolução	4 cm ⁻¹
Faixa espectral	4000 cm ⁻¹ – 400 cm ⁻¹
Modo de leitura	absorção
Temperatura ambiente	≤ 25°C
Umidade relativa do ar	≤ 65%
Scans	16
Apodização	Happ-Genzel

Fonte: Adaptado de Pereira, (2020)

4.2.2 Caraterização por espectroscopia de absorção no Uv-vis.

Os espectros de absorção UV-Visível das amostras da nova PANI bixina, bixina pura, PANI dopada e PANI desdopada, foram obtidos pelo uso do equipamento (UV Spectrophotometer UV-1800 SHIMADZU), em cubetas de quartzo com tampa, de 1 cm de caminho óptico.

Para a determinação dos espectros, foi utilizado o intervalo de varredura de 800 nm a 190 nm, com tempo de integração de 0,5 segundos, em 1 – metil 2-pirrolidona puro e com o branco. A Figura 18 mostra a aparelhagem da espectroscopia de absorção do Uv-vis.

Figura 18. Espectroscopia de absorção no UV-VIS



Fonte: próprio autor, (2020).

4.2.3 Caracterização por termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada, com o objetivo de determinar a estabilidade térmica dos materiais sintetizado. Para esta análise, foi utilizado um analisador Termogravimétrico da SHIMADZU, modelo TGA-51M. Aproximadamente 10 mg de cada amostra (espécime), foi aquecido da temperatura ambiente até 1200° C, a uma taxa de aquecimento de 10° C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Na Figura 19 mostra o aparelho de TG utilizado na pesquisa.

Figura 19. Termogravimetria (TG)



Fonte: Próprio Autor, (2020).

4.2.4 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

É utilizado a Determinação da temperatura de transição vítrea (TG) via DSC, para caracterização dos materiais em estudos.

As curvas calorimétricas, foram obtidas pelo método de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC-60 plus differential Scanning Calorimeter SHIMADZU), com massa em média de 4,0 mg a 8,0 mg, com fluxo de nitrogênio padrão analítico de 50 mL/min, como gás de purga da amostra. As amostras foram avaliadas na faixa de 25°C até 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A amostra foi acondicionada em um porta-amostra de alumínio. A Figura 20 mostra o aparelho de DSC utilizado na pesquisa.

Figura 20. Aparelhagem utilizada na análise de DSC



Fonte: Próprio Autor, (2020).

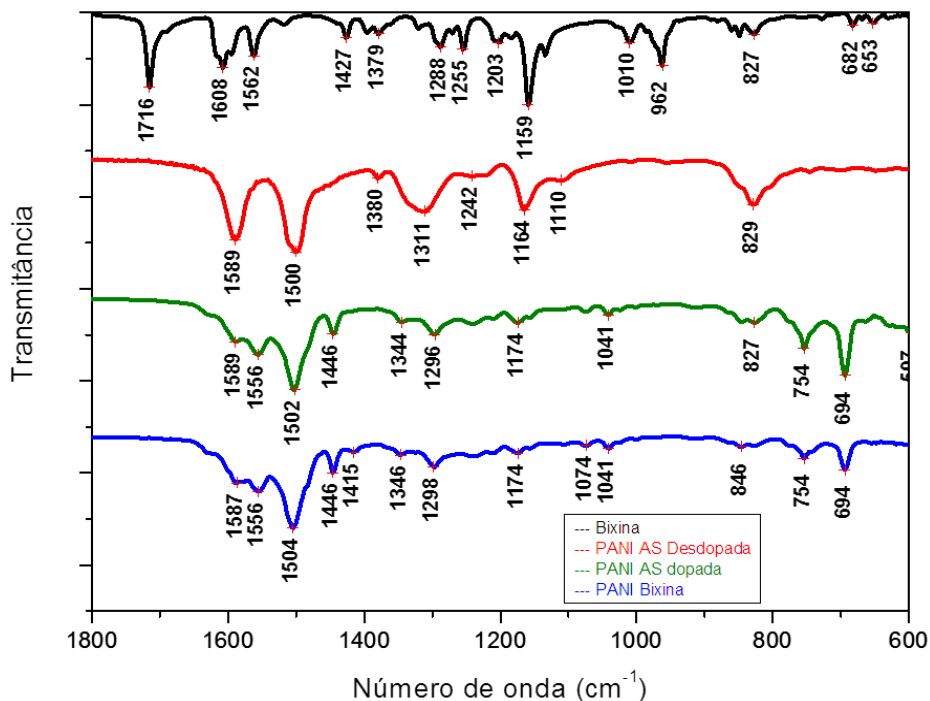
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

5.1.1 Análise (FTIR) das amostras sintetizadas

As amostras sintetizadas foram analisadas por FTIR, indicando características da PANI em cada uma delas. Os picos na faixa de 1510 cm^{-1} são de caráter da PANI, referente a todas as amostras. Na mesma faixa está presente o alongamento N-H de aminas aromáticas. A ligação do grupo C-H do anel aromático é encontrada no intervalo entre 1400 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} . O pico mostra alongamento O – H da estrutura molecular, indicando melhoramento da PANI. O pico em 1556 cm^{-1} é indicativo dos anéis quinóide, enquanto o pico em 1477 cm^{-1} refere-se ao trecho C = C do benzeno. O alongamento C = C torna-se ligeiramente mais forte na PANI produzida a partir do eletrólito hidróxido de potássio (KOH). A figura 21 mostra as vibrações das moléculas de cada síntese analisada.

Figura 21. Espectro (FTIR) das amostras sintetizadas



Fonte: Próprio autor, (2021)

5.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA – Uv-vis

5.2.1 Análise (Uv-vis) das amostras sintetizadas

As análises das amostras sintetizadas para cada síntese, foram feitas para identificar as bandas de absorção, cada material tem suas características, foram feitas pelo processo de síntese química, seguindo o modelo de (MASDAROLOMOOR, 2019).

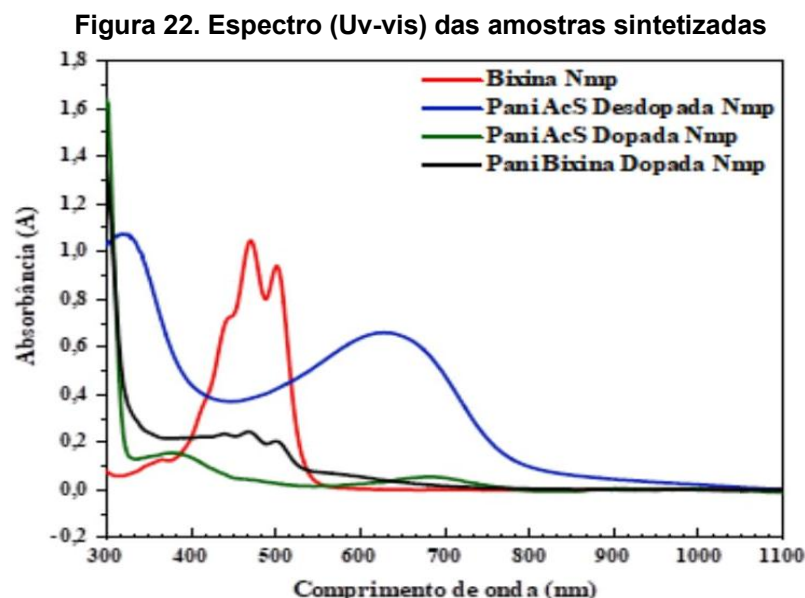
O espectro de ultravioleta, analisou as amostras da bixina pura, PANI dopada, PANI desdopada e PANI bixina, as características aparecem nas regiões de 300-780 nm. A região da espectroscopia em ultravioleta, mostra uma característica evidente da bixina pura, é observado em uma faixa de absorção, valores em comprimento de onda de 430 nm, 470 nm e 500 nm. Esses picos são característicos da bixina hexano e clorofórmio, obteve bandas fortes acima de 400 nm, mostrando uma característica de alta resistência do material, por causa da transição eletrônica dipolo direcionada ao eixo da molécula. Observa uma pequena intensidade das bandas de absorção em 340 nm, indica uma relação de posição e dos números de ligações cis das moléculas. Esses valores são encontrados nas faixas de 310-560 nm, parecidos com resultados de (YUSA-MARCO, 2008).

A absorbância da PANI dopada foi obtida em duas banda de absorção em 330 nm e 690 nm, a análise mostrou estruturas químicas da PANI dopada na forma condutora, é atribuída ao $\pi \rightarrow \pi^*$ transição, devido aos anéis (quinoides e benzenóides), tendo transferência de cargas das ligações duplas conjugadas da cadeia, os resultados podem ser encontrados nas faixas em 330-720 nm. Semelhante aos resultados encontrados por (KARAOĞLAN E BINDAL, 2018).

A PANI desdopada, teve absorbância obtida em duas bandas de absorção, podendo ser encontrada em 310 nm e 640 nm, esses valores estão nas faixas de 300-740 nm. A PANI desdopada tem comprimento de onda menor que da nova PANI bixina, isso mostra que sua condutividade é devida suas transições eletrônicas, se tornado menos condutora que a PANI bixina, corroboram com resultados de (GOULART, 2019).

A análise da PANI bixina em técnica de Uv-vis, mostra um comprimento de onda com três picos diferentes, localizados em 435 nm, 467 nm e 498 nm, o espectro de absorção sintetizada, indica características semelhantes dos materiais sintetizados, e caráter das estruturas das amostras, pode perceber na PANI bixina, as característica de bixina, anilina e persulfato. Todas foram analisadas na presença de

1- metil, 2-pirrolidona, onde mostra os diferentes pontos de transições eletrônicas em cada amostra, resultados que corroboram aos de (VIVEKANANDAN, 2011). A Figura 22 mostra as bandas de absorção das amostras sintetizadas, indicando os comprimentos de ondas para cada material.



5.2.2 Condutividade das amostras sintetizadas

A capacidade dos materiais sintetizados, indicaram suas condutividades ao transferirem elétrons para o eletrodo, através de suas densidades. Cada amostra sintetizada teve influência das propriedades elétricas do dopante/desdopante utilizado. As condutividades das amostras sintetizadas preparadas para este estudo, foram dissolvidas em HCl 0,1 mol/L⁻¹, esses resultados corroboram com os de (CARVALHO, 2019). A tabela 7 mostra a condutividade das amostras sintetizadas produzidas a partir do dopante e desdopante listado na tabela.

Tabela 7. Condutividades S/cm⁻¹ das amostras sintetizadas

Amostras sintetizadas	Dopante / Desdopante	Condutividade S/cm ⁻¹
Bixina pura	H ₂ SO ₄	1,50
PANI dopada	H ₂ SO ₄	1,09
PANI desdopada	NH ₄ OH	0,00
PANI bixina	bixina pura	1,70

Fonte: Próprio autor, (2021)

5.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA DAS SÍNTESES

5.3.1 Análise termogravimétrica (TG) das amostras sintetizadas

Para obter a síntese da PANI bixina, foi necessário adquirir a bixina pura e a PANI (padrão), em seguida misturaram as amostras em meio ácido a bixina.

As análises termogravimétricas da amostra bixina pura, foi analisada em alta temperatura para verificação de perdas de massas. A curva de (TG), mostra uma alta estabilidade térmica na bixina pura até 190°C, em temperatura de 220°C, obtém a primeira perda de massa da síntese, a outra perda acontece em temperatura de 500°C, em porcentagem de aproximadamente 1,96%, os valores são encontrados em faixa de 96-630°C, indicando boa estabilidade tanto quanto a nova PANI bixina. O resultado mostra que a primeira fase da perda de peso, indica à perda de água ou solvente, contida no material. Semelhante aos resultados encontrados por (CARVALHO, 2019).

A análise da PANI dopada, mostrou perda de massa em uma temperatura de 110°C, com uma porcentagem de 12,44% na amostra, indicando estabilidade menor que a nova PANI bixina, houve outra perda de massa em um ponto de 345°C, em uma porcentagem de aproximadamente 87,53%. Encontra-se esses valores nas faixas de 96-690°C. Os resultados são semelhantes aos de (ALESARY, 2018).

A análise da PANI desdopada, mostrou perdas de massas, em temperatura necessária para alcançar a eliminação do solvente, o primeiro ponto de degradação começou em 96°C, com perda no ponto 105°C, com porcentagem de 11,78%, a curva de perda do segundo é muito pequeno, mais pode-se encontrar na temperatura de 440°C, em uma porcentagem de 88,19%, os resultados podem ser encontrados nas faixas de 96-690°C, semelhante aos resultados encontrados por (GOULART, 2019).

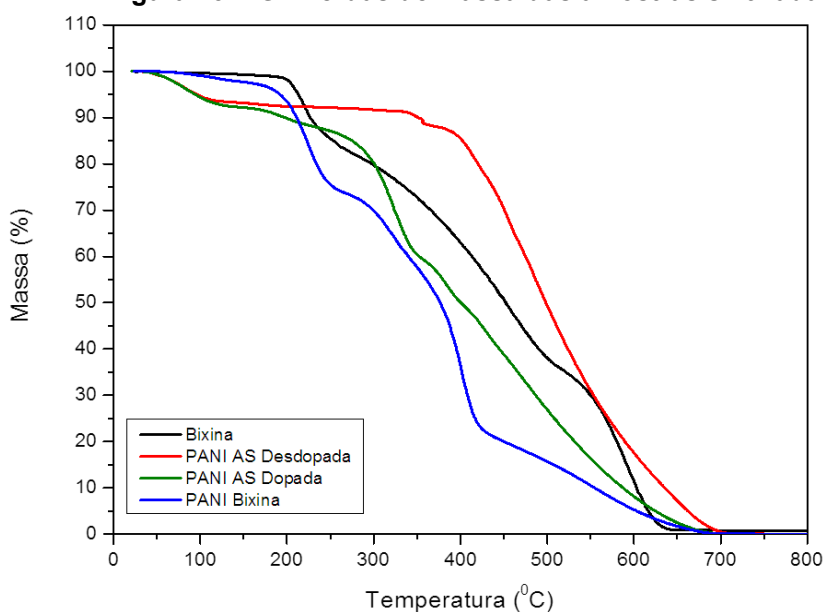
Os pontos de temperaturas, que mostram as perdas de massas da síntese, indicam as modificações da estrutura da PANI desdopada, por meio das quebras de ligações químicas, indicando estabilidade menor que a nova PANI bixina. Os resultados corroboram com os de (BEGUM, 2013).

A PANI bixina sintetizada com H_2SO_4 , teve início de degradação em temperatura de 98°C, em uma porcentagem de 25,73%, a primeira perda de massa significativa foi em 240°C, com uma porcentagem de 51,33%, o segundo ponto de perda de massa aconteceu em 405°C, com uma porcentagem de 22,38%, os

resultados encontrados estão nas faixas de 98-690° C. Resultados que se aproximam aos de (BEGUM, 2013). Esta análise de caracterização termogravimétrica, mostra boa estabilidade térmica do PANI na presença de H_2SO_4 , corroboram com resultados encontrados por (ALESARY, 2018).

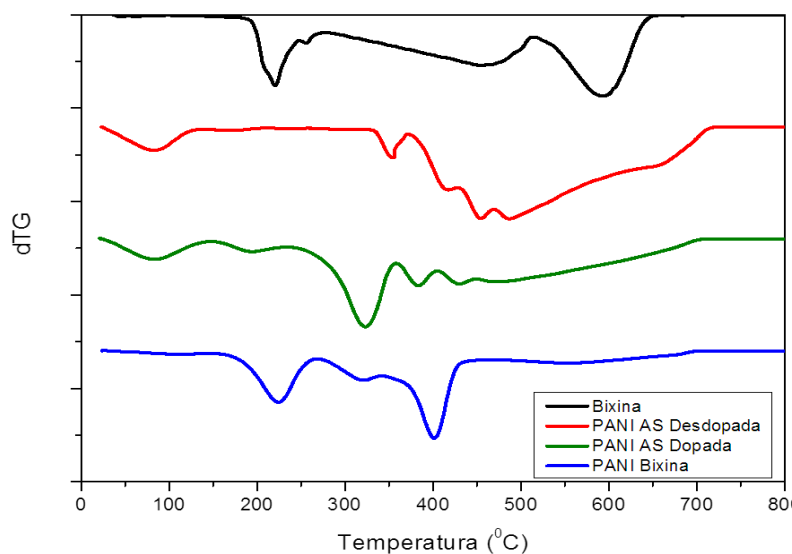
Os resultados foram caracterizados para obtenção da estabilidade das amostras, cada amostra indicou seus pontos de perda de massas em temperaturas diferentes, podendo analisar qual delas é a mais estável. A figura 23 mostra as perdas de massas das amostras sintetizadas. A figura 24 mostra a dTG das perdas de massas das amostras sintetizadas.

Figura 23. TG - Perdas de massa das amostras sintetizadas



Fonte: Próprio autor, (2021)

Figura 24. dTG – Perdas de massa das amostras sintetizadas



Fonte: Próprio autor, (2021)

5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

5.4.1 Análise (DSC) das amostras sintetizadas

A síntese bixina pura, foi analisada em alta temperatura, é obtida curva de caráter endotérmica, a bixina tem uma curva em um pico máximo de 194°C, mostrando a curva da bixina, onde a síntese sofre fusão se estabilizando em temperatura de 201°C, indicando pouca degradação do material, através da evaporação de moléculas do solvente, parecidos aos resultados encontrados por (MASDAROLOMOOR, 2019).

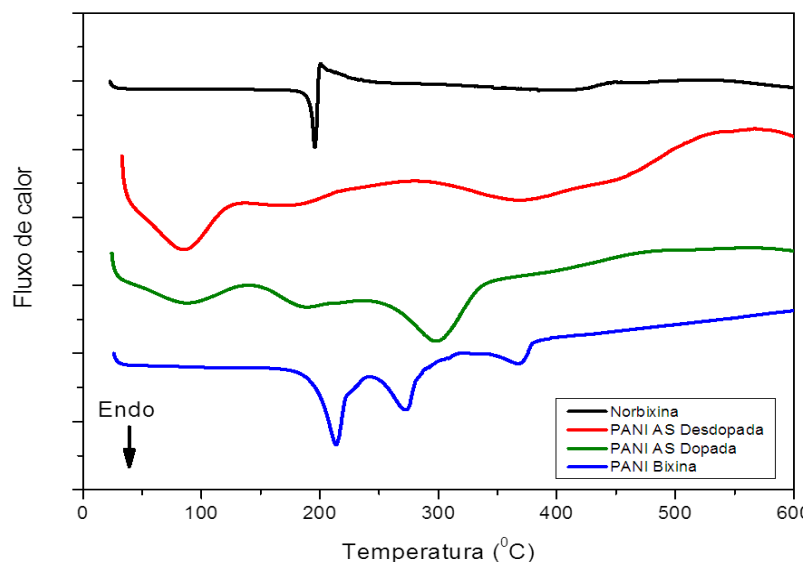
A síntese de PANI dopada, foi analisada e encontrada curvas em diferentes pontos de temperaturas, no início da degradação do material, é encontrada uma curva em 88°C, com baixa estabilidade da síntese, observa-se um pico em 141°C, mostrando um ganho de massa, o aumento de massa é normal acontecer em material no processo de fusão. A curva localizada em 188°C, mostra características da anilina, com perdas de massa, em temperaturas menores que da nova PANI bixina, indicando uma menor estabilidade. No maior pico de temperatura, é encontrada a curva de caráter da bixina, em um ponto de 288°C, indicando a resistência da bixina em altas temperaturas. Esses resultados podem ser encontrados nas faixas 92-500°C.

A PANI desdopada foi analisada por meio de transição endotérmica, encontra-se em temperatura de 95°C, uma curva de características da bixina, sendo degradada a uma baixa temperatura, mostrando uma menor estabilidade do material. Na curva em temperatura de 170°C, encontra a curva de caráter da anilina, em ponto de fusão baixa, indicando menor estabilidade que a nova PANI bixina. A curva com maior temperatura, está em um ponto de 370°C, indicando curva endotérmica e de caráter de persulfato de amônio, o solvente mostra características de ligações químicas resistentes da síntese (GOULART, 2019).

A análise da PANI bixina, mostrou, pontos de fusão diferentes, na curva de temperatura de 213°C, é encontrado o maior pico de perda de massa, o pico máximo indica característica da bixina, deixando a síntese mais estável, as curvas são de caráter endotérmico. É encontrada uma segunda curva em temperatura de 272°C, esse ponto é característico da persulfato de amônio, melhorando suas ligações químicas, e deixando a estrutura mais difíceis de serem quebradas, é o último ponto em temperatura de 287°C, tem caráter de anilina, é indicativo de um material com boa estabilidade térmica. Os resultados podem ser encontrados em faixa de 150-400°C, corroboram com resultados os de (BEGUM, 2013).

Os resultados foram caracterizados para obtenção das curvas endotérmicas das amostras sintetizadas, cada amostra indicou curvas em pontos de temperaturas diferentes, sendo possível verificar suas estabilidades em ponto de fusão. A figura 25 mostra as curvas endotérmicas das amostras sintetizadas em diferentes pontos de fusão.

Figura 25. DSC – curvas endotérmicas das amostras sintetizadas



Fonte: Próprio autor, (2021)

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho realizado com a bixina e PANI, para formar uma PANI bixina, foram sintetizadas a partir de monômero de anilina em soluções ácidas, usando a síntese química para polimerização do material. Foram preparadas amostras de PANI a partir de H_2SO_4 , o ácido foi usado como dopante do material. Com os resultados das análises, indica um efeito positivo do ácido nas propriedades físico-químicas da PANI, realizadas pelas técnicas de TG, DSC, Uv-vis e FTIR, mostrando resultados relevantes, melhor que a PANI dopada (padrão). A condutividade da PANI bixina que foi produzida utilizando H_2SO_4 , mostrou em seus resultados, ser mais eficaz quanto a PANI dopada, indicando condutividade de $1,70 \text{ S/cm}^{-1}$ sendo maior que da bixina pura de $1,50 \text{ S/cm}^{-1}$.

Os resultados mostram as transições π - π^* de anilina, que indica radicais de transições de grupos quinoides e benzenoides, sendo confirmadas pela técnica de Uv-vis. A alta estabilidade térmica da PANI bixina é confirmada na TG entre as de 320-

470° C, com perda de massas do material em diferentes pontos, tais com 473 25,7; 51,3 e 21,3%, obtendo suas características de PANI, através da curvas de DSC entre as faixas de 200-400° C.

Conclui-se que a PANI bixina sintetizada, tem boa condutividade e estabilidade em seu material, os resultados confirmam que o material produzido, pode ser usado para os mesmo fins da PANI padrão, seja na área eletroeletrônica ou saúde. Trabalhos futuros podem ser realizados, utilizando a PANI bixina para produção de sensores ou cicatrização de feridas.

REFERÊNCIAS

- ALESARY, HASAN FISAL et al. **effects of dopant ions on the properties of polyaniline conducting polymer**. *oriental journal of chemistry*, v. 34, n. 5, p. 2525, 2018.
- BARBOSA-FILHO, JOSÉ MARIA, et al. **teor de bixina em quatro variedades de bixa orellana l. cultivadas na paraíba**. *revista brasileira de farmacognosia*, 1998, 7.1: 41-47.
- BEGUM, A. NISHARA et al. **influence of annealing effects on polyaniline for good microstructural modification**. *optik*, v. 124, n. 3, p. 238-242, 2013.
- CARVALHO, ISMAGNO CANTANHEDE. **células solares sensibilizadas com corantes: influência dos pigmentos naturais bixina, norbixina e do aditivo 2, 2'-bipiridina na tensão de densidade de corrente**. 2019.
- DE CASTRO, ERYZA GUIMARÃES et al. **síntese, caracterização e estudo eletroquímico de material híbrido formado entre polianilina e fe₃o₄**. *revista virtual de química*, v. 9, n. 6, 2017.
- DEMCHUK JR, BOGDAN; RIBANI, ROSEMARY HOFFMANN. **atualidades sobre a química e a utilização do urucum (bixa orellana l.)**. *revista brasileira de pesquisa em alimentos*, 2015, v. 6.1: 37-50.
- FARIA, WESLEY DANTAS. **preparo de amostra empregando a polianilina como material adsorvente**. 2016.
- FRANCO, CFO et al. **etnobotânica e taxonomia do urucuzeiro**. 2008. artigo em hipertexto. disponível em:< [http://www. infobibos. com/artigos/2008_1/urucumtaxon/index. htm](http://www.infobibos.com/artigos/2008_1/urucumtaxon/index.htm)> acesso em, v. 14, n. 06, 2013.
- FONTINELE, LEONARDO PINHEIRO et al. **norbixin extracted from urucum (bixa orellana l.) for the formation of conductive composites with potential applications in electrochemical sensors**. *surfaces and interfaces*, v. 13, p. 92-100, 2018.
- GOULART, BRUNO HENRIQUE FERMINO. **síntese e caracterização da polianilina por diferentes métodos**. 2019. trabalho de conclusão de curso. universidade tecnológica federal do paraná.
- HINO, TETSUO et al. **synthesis and characterization of polyanilines doped with several carboxylic acids and with a carboxylic acid equivalent**. *polymer international*, v. 55, n. 2, p. 243-247, 2006.
- JÚNIOR, LINDEMBERGUE PEREIRA COSTA et al. **polimerização da anilina com argila montmorilonita modificada e avaliação da condutividade do nanocompósito produzido**. *cientec-revista de ciência, tecnologia e humanidades do ifpe*, v. 10, n. 1, 2019.

KARAOĞLAN, N.; BINDAL, CUMA. **synthesis and optical characterization of benzene sulfonic acid doped polyaniline**. *engineering science and technology, an international journal*, v. 21, n. 6, p. 1152-1158, 2018.

LUCARINI, ADRIANA CÉLIA et al. **estudo da extração de corante natural que confere proteção ultravioleta em fibras naturais**. *the journal of engineering and exact sciences*, v. 3, n. 2, p. 082-094, 2017.

MAIA, LENIZE f. et al. **understanding solvent/bixin interactions by raman spectroscopy**. *journal of the brazilian chemical society*, v. 31, n. 7, p. 1370-1382, 2020.

MASDAROLOMOOR, FATEMEH, et al. **novel approach to the synthesis of polyaniline possessing electroactivity at neutral ph**. *synthetic metals*, 2019, 250: 121-130.

MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades**. *química nova, são paulo*, v. 19, n.4, p. 388-399, out. 1996.

MEDEIROS, E.S.; OLIVEIRA, J.E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. **uso de polímeros condutores em sensores**. parte 1: introdução aos polímeros condutores. *revista eletrônica de materiais e processos, campina grande*, v. 7, n. 2, p. 62-67, 2012.

MOLAPO, K. M.; NDANGILI, P. M.; AJAYI, R. F.; MBAMBISA, G.; MAILU, S. M.; NJOMO, N.; MASIKINI, M.; BAKER, P.; IWUOHA, E .L. **electronics of conjugated polymers (i): polyaniline**. *international journal of electrochemical science, belgrade*, v. 7, p. 11859-11875, out. 2012.

OLIVEIRA, VINICIUS JESSÉ RODRIGUES DE et al. **aplicações da lei de ohm para o ensino médio**. 2015.

PEREIRA, F. S.G. **Polímeros: fundamentos científicos e tecnológicos**. recife: ifpe, 2009.

SILVA, Pollyanna Ibrahim et al. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (Bixa orellana L.)**. 2007.

TAHAM, THIAGO; CABRAL, FERNANDO ANTONIO; BARROZO, MARCOS AS. **extração da bixina do urucum utilizando diferentes tecnologias**. *blucher chem engineer proc*, v. 1, n. 2, p. 16232-9, 2015.

TRÂN, THANH HIỀN; DEBARNOT, DOMINIQUE; RICHAUD, EMMANUEL. **thermal oxidative stability of polyanilines**. *polymer testing*, 81: 106187. 2020

VERÍSSIMO, SILVAGNER ADOLPHO. **extração, caracterização e aplicação do corante de urucum (bixa orellana l.) no tingimento de fibras naturais**. 2003. master's thesis. universidade federal do rio grande do Norte.

VIVEKANANDAN, J. et al. **synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods**. *archives of applied science research*, v. 3, n. 6, p. 147-153, 2011.

YUSA-MARCO, D. J.; et-al. **characterization of clouring compounds in annatto(bixa orellana l.) used in historic textiles by means of uv-vis spectrophotometry and ft-ir spectroscopy.** arché. n. 3, p. 154-158, 2008.