

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RAIANE VALENTI GONÇALVES

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EMPREGANDO FENÓIS NATURAIS
PROVENIENTES DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EMPREGANDO
FENÓIS NATURAIS PROVENIENTES DO LÍQUIDO DA CASCA DA
CASTANHA DE CAJU**

RAIANE VALENTI GONÇALVES

ENGENHEIRA QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2018

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EMPREGANDO
FENÓIS NATURAIS PROVENIENTES DO LÍQUIDO DA CASCA DA
CASTANHA DE CAJU**

RAIANE VALENTI GONÇALVES

ENGENHEIRA QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). NARA REGINA DE SOUZA BASSO

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2018**

Ficha Catalográfica

G643d Gonçalves, Raiane Valenti

Desenvolvimento de materiais poliméricos empregando fenóis naturais provenientes do líquido da casca da castanha de caju / Raiane Valenti Gonçalves . – 2018.

132 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso.

1. Líquido da casca da castanha de caju. 2. Cardanol. 3. Polianilina. 4. Resina benzoxazina. 5. grafeno. I. Basso, Nara Regina de Souza. II. Título.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS
EMPREGANDO FENÓIS NATURAIS PROVENIENTES DO
LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU**

CANDIDATA: RAIANE VALENTI GONÇALVES

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. CARLOS ARTHUR FERREIRA - DO PPGE3M - UFRGS

DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - FEEVALE - UNIVERSIDADE FEEVALE

DR. EDUARDO CASSEL - PGETEMA - FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese às pessoas mais importantes da minha vida, que sempre estiveram ao meu lado, sendo o meu suporte, apoiando e incentivando a minha trajetória, à minha mãe, Vera Maria Valenti Gonçalves, e à memória inesquecível do meu querido e amado pai, Pedro Cesar Machado Gonçalves.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

À minha orientadora, Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso, pela amizade, dedicação e pelas diretrizes seguras. Por estar sempre presente e disposta a me orientar.

À Profa. Dra. Mara Lise Zanini pela participação fundamental em toda a minha pesquisa, incentivo, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge pelas discussões de resultados de caracterização e pelas medidas de condutividade elétrica.

À pesquisadora Dra. Leila Bonnaud por toda ajuda nas discussões dos resultados.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira e ao doutorando Mauro Ricardo Silveira, do LAPol/UFRGS, pelas análises térmicas das resinas benzoxazinas.

Ao Prof. Dr. Eduardo Cassel, Profa. Dra. Aline Machado Lucas e ao mestrando Alexandre Timm, do LOPE/PUCRS, pelas análises de HPLC dos compostos do LCC técnico.

À Vernisul pela doação do LCC técnico, que sem ele esse trabalho não teria sido concretizado, considerando a imensa dificuldade da obtenção do mesmo.

À colega Ma. Thuany Maraschin pela amizade, doação dos derivados de grafeno e todo o ensinamento sobre esse material.

À aluna de iniciação científica Isadora Quinhones pela amizade, interesse e ótimo trabalho realizado.

Às amigas e colegas do PGETEMA Graciane Silva, Cristhiane Valente, Elisa Magno Nunes, Maria Helena Reis e Gi Selli pela amizade e apoio.

Agradeço especialmente aos grandes responsáveis por chegar aonde cheguei: meus pais, Pedro Cesar e Vera Maria. A minha eterna gratidão por estarem sempre ao meu lado, e por todo o amor, apoio, incentivo, compreensão e paciência transmitidos em todos os momentos da minha vida.

Às minhas irmãs, Raquel e Rosane, e aos meus queridos e amados sobrinhos Diego, Ana Júlia, Giovanna e Arthur, por toda amizade e carinho.

Ao meu namorado Felipe pela paciência, apoio e compreensão durante essa fase.

Aos meus queridos amigos e familiares por tudo.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Gonçalves, Raiane Valenti; Zanini, Mara Lise; Malmonge, José Antonio; Bonnaud, Leila; Basso, Nara Regina de Souza. Cashew nut shell liquid, a valuable raw material for generating semiconductive polyaniline nanofibers. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2018.

Gonçalves, Raiane Valenti; Zanini, Mara Lise; Malmonge, José Antonio; Bonnaud, Leila; Basso, Nara Regina de Souza. Pristine cardanol as biobased dopant for polyaniline. **Materials Letters (General ed.)**, 15, 327-330, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.138>

Gonçalves, R. V.; Liposki, I. Q.; Valente, C. A.; Zanini, M. L.; Malmonge, J. A.; Basso, N. R. S. Effects of the Cashew Nut Liquid Shell as Primary Dopant on the Morphology and Electrical Conductivity of Polyaniline. In: XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado - RS.

Gonçalves, R.V.; Reis, M.H.; Malmonge, J.A.; Zanini, M.L.; Basso, N.R.S. Síntese de nanofibras de polianilina na presença do líquido da casca da castanha do caju. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal - RN.

Gonçalves, R. V.; Reis, M.H.; Malmonge, J.A.; Zanini, M.L.; Basso, N.R.S. Effects of the Polymerization Temperature on the Morphology and Electrical Conductivity of Polyaniline Nanofibers. In: XIV Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro - RJ.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	10
SUMÁRIO	11
LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS	18
LISTA DE SÍMBOLOS	19
RESUMO	21
ABSTRACT	22
1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1. Polímeros à base de fontes renováveis	27
3.2. Líquido da casca da castanha de caju (LCC)	28
3.2.1. Cardanol	32
3.3. Resinas Benzoxazinas	34
3.4. Compósitos.....	37
3.5. Polianilina	38
3.5.1. Nanofibras de polianilina.....	44
3.6. Grafeno	48
3.6.1. Óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR).....	52
3.7. Material híbrido de polianilina e óxido de grafeno	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1. Síntese da PANi na presença do LCC técnico	58
4.2. Obtenção do cardanol a partir do LCC técnico	58
4.2.1. Cromatografia em camada delgada (CCD).....	58
4.2.2. Cromatografia em coluna (CC)	59
4.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	60
4.2.4. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN H ¹)	61
4.2.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ...	61

4.3. Síntese da PANi utilizando cardanol e LCC técnico como dopantes primários	61
4.4. Caracterizações das amostras de PANi	62
4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)	62
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	62
4.4.3. Medidas Elétricas.....	63
4.4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ...	63
4.4.5. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e no Visível (UV-Vis)	63
4.4.6. Difração de Raio-X (DRX).....	63
4.4.7. Análise Termogravimétrica (TGA).....	64
4.4.8. Medidas de Solubilidade	64
4.5. Preparação de materiais híbridos formados por PANi.cardanol e derivados de grafeno	64
4.5.1. Material híbrido PANi.cardanol/OG	64
4.5.2. Material híbrido PANi.cardanol/OGR.....	66
4.5.3. Caracterização dos materiais híbridos PANi.cardanol/OG e PANi.cardanol/OGR	67
4.6. Cardanol e resinas benzoxazinas	67
5. RESULTADOS	69
5.1. PANi sintetizada na presença do LCC técnico	69
5.1.1. Influência da concentração de LCC técnico nas propriedades da PANi ...	69
5.1.2. Influência do tempo e temperatura de reação na morfologia e propriedade elétrica da PANi sintetizada com 25% de LCC.....	76
5.1.3. Conclusão parcial	78
5.2. Obtenção do cardanol a partir do LCC técnico	78
5.2.1. Separação do cardanol por cromatografia em coluna	78
5.2.2. Caracterização qualitativa do cardanol por CLAE	80
5.2.3. RMN H ¹ do cardanol	81
5.2.4. FTIR do cardanol e LCC	82
5.2.5. Conclusão parcial	82
5.3. PANi dopada com cardanol ou LCC técnico	83
5.3.1. FTIR da PANi dopada com cardanol ou LCC.....	83
5.3.2. Espectroscopia UV-vis da PANi dopada com fenóis naturais	84
5.3.3. Microscopia MEV-FEG da PANi dopada	85

5.3.4. Condutividade elétrica	86
5.3.5. Conclusão parcial	87
5.4. Materiais híbridos PANi.cardanol/OG e PANi.cardanol/OGR	88
5.4.1. Caracterização estrutural	88
5.4.2. Caracterização morfológica	94
5.4.3. Propriedades elétricas	97
5.4.4. Conclusão parcial	100
5.5. Cardanol e resinas benzoxazinas	101
5.5.1. Resina benzoxazina comercial preparadas na presença de cardanol....	102
5.5.2. Preparo de compósitos formados por benzoxazina comercial e polianilina	105
5.5.3. Conclusão parcial	109
6. CONCLUSÃO.....	110
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Cajueiro, <i>Anacardium occidentale</i> L. (Nordeste rural, 2016).....	28
Figura 3.2. (A) Caju e (B) castanha de caju.	29
Figura 3.3. Principais constituintes do LCC (adaptada de Gandhi et al., 2012).....	29
Figura 3.4. Conversão do ácido anacárdico em cardanol (adaptada de Mazzeto e Lomonaco, 2009).	30
Figura 3.5. Sítios reacionais da molécula do cardanol (adaptada de Mazzetto e Lomonaco, 2009).	33
Figura 3.6. Reação de síntese da resina benzoxazina (Agag et al., 2013).....	35
Figura 3.7. Estrutura dos principais polímeros integrantes do grupo PCIs (adaptada de Balint et al., 2014).	39
Figura 3.8. Estrutura química da polianilina (adaptada de Balint et al., 2014).	40
Figura 3.9. Representação das formas mais comuns da PANi (adaptado de Gospodinova et al., 1998).	41
Figura 3.10. Esquema da explicação simplificada da condutividade elétrica dos PCIs. (A) O dopante remove ou adiciona o elétron da/para cadeia polimérica, gerando uma carga deslocalizadas. (B) Isso é energeticamente favoravelmente para localizar essa carga e cerca-lo com uma distorção local da rede cristalina. (C) Uma carga cercada pela distorção é conhecida como polaron (íon radical associado com a rede distorcida). (D) O polaron pode movimentar-se ao longo da cadeia polimérica, permitindo a condutividade elétrica (adaptada de Balint et al., 2014)....	42
Figura 3.11. Morfologia das nanoestruturas de PANi (Adaptado de Wang et al., 2016; Chutia e Kumar, 2015; Summers et al., 2015; Chen et al., 2016C; Han et al., 2007).	44
Figura 3.12. Esquema do processo de automontagem das nanoestruturas de Pani, utilizando surfactante (adaptado de Zhang et al., 2003, Xia et al., 2010).....	46
Figura 3.13. Estrutura química do grafite (adaptada de Chung, 2002).	49
Figura 3.14. Esquematização do processo de formação do óxido de grafeno reduzido a partir da esfoliação química do grafite em flocos (adaptada de Chua e Pumera, 2014).....	50

Figura 3.15. Estrutura do óxido de grafeno segundo Lerf-Klimowski (adaptada de Dreyer et al., 2010).....	52
Figura 4.1. Esquema da reação de polimerização da anilina na presença de OG. Etapas: (A) Aquecimento da solução aquosa formada pelo dopante e monômero (Solução I); (B) aquecimento da solução aquosa de OG e adição dos agentes oxidantes (Solução II), (C) mistura da solução aquosa I em solução II, (D) etapa final da polimerização: lavagem, purificação e armazenamento do material híbrido resultante.	65
Figura 5.1. Espectro de FTIR do LCC técnico e das nanofibras de PAni.HCl sintetizadas com e sem o LCC.....	70
Figura 5.2. Espectro de UV-vis das nanofibras de PAni.HCl preparadas com e sem LCC.	71
Figura 5.3. Micrografias eletrônicas de MEV-FEG das polianilinas sintetizadas com: (A) 0%, (B) 10% (C) 25% e (D) 40% de LCC.	72
Figura 5.4. Micrografia de MET da PAni sintetizada na presença de 25% de LCC. .	73
Figura 5.5. Padrões de DRX para as nanofibras de PAni sintetizadas com 0,10, 25 e 40% de LCC.	74
Figura 5.6. Solubilidade em água a 25 °C de 0,25 mg de PAni sintetizada com: (A) 0% LCC; (B) 10% LCC, (C) 25% LCC e (C) 40% LCC.	75
Figura 5.7. Termograma de TGA das amostras de PAni com diversas concentrações de LCC.	76
Figura 5.8. Imagens de micrografias de PAni preparada com adição de 25 % de LCC a 25 °C e nos tempos de reação: (A) 30 minutos, (B) 60 minutos e (C) 120 minutos.....	77
Figura 5.9. Imagens de micrografias de PAni preparadas com adição de 25 % de LCC, tempo de reação de 60 minutos e nas temperaturas de reação: (A) 0 °C, (B) 25 °C e (C) 55°C.....	78
Figura 5.10. Análise em CCD do LCC bruto em diferentes eluentes. Fase móvel: n-hexano:diclorometano: (H) 100:0, (HD1) 80:20, (HD2) 60:40, (HD3) 40:60, (HD4) 20:80; diclorometano:acetato de etila: (DA1) 50:50, (DA2) 30:70, (DA3) 10:90, (A) 0:100, (D) 100:0; n-hexano:clorofórmio: (HC) 50:50 e clorofórmio:acetato de etila: (CA) 95:5.....	79
Figura 5.11. Frações do produto da CC.....	80
Figura 5.12. Cromatograma de CLAE do cardanol obtido por CC.	81

Figura 5.13. Espectro de RMN ¹ H da região dos aromáticos e das oleofinas do cardanol obtido a partir da cromatografia em coluna do LCC técnico....	81
Figura 5.14. FTIR do cardanol obtido a partir do LCC técnico.....	82
Figura 5.15. Espectro de FTIR das amostras de PAni dopadas e desdopada.	84
Figura 5.16. Espectro de UV-vis de PAni desdopada e dopada com Cardanol, APTS, ADDBS e HCl.	85
Figura 5.17. Imagens de micrografias de PAni dopada com: (A) cardanol, (B) LCC, (C) ADDBS, (D) HCl e (E) APTS.....	86
Figura 5.18. Espectro de FTIR de PAni.cardanol, OG e das diferentes formulações de materiais híbridos formados por PAni.cardanol/OG.	89
Figura 5.19. Espectro de FTIR de OG e OGR.	90
Figura 5.20. Espectro de FTIR dos materiais híbridos PAni.cardanol/OGR.	90
Figura 5.21. Espectro de UV-vis dos materiais híbridos PAni.cardanol/OG.....	91
Figura 5.22. Espectro de UV-vis dos materiais híbridos PAni.cardanol/OGR.	92
Figura 5.23. Padrões de DRX dos materiais híbridos PAni.cardanol/OG.	93
Figura 5.24. Padrões de DRX dos materiais híbridos PAni.cardanol/OGR.....	94
Figura 5.25. Micrografia de MEV-FEG do material: (A) PAni.cardanol, (B) OG; (C e D) PAni.cardanol/OG5, (E e F) PAni.cardanol/OG15, (G e H) PAni.cardanol/OG25, (I e J) PAni.cardanol/OG50, e (K) PAni.cardanol/OG100.	95
Figura 5.26. Imagens de MET de: (A) PAni.cardanol, (B) PAni.cardanol/OG15, (C) PAni.cardanol/OG25 e (D) PAni.cardanol/OG100.	96
Figura 5.27. Micrografia de MEV-FEG do material: (A e B) PAni.cardanol/OGR - 1%, (C e D) PAni.cardanol/OGR - 5%, e (E e F) PAni.cardanol/OGR - 10%.97	
Figura 5.28. Imagens de MET de: (A) PAni.cardanol/OGR - 1%, (B) PAni.cardanol/OGR - 5% e (C) PAni.cardanol/OGR - 10%.....	97
Figura 5.29. Termogramas DSC das benzoxazinas comerciais preparadas com Jeffamine Ed 600 (BzJeff) e com cardanol (BzCard).....	103

- Figura 5.30. Termogramas TGA e DTGA das resinas benzoxazinas comerciais preparadas com (A) Jeffamine Ed 600 (BzJeff) e (B) cardanol (BzCard).105
- Figura 5.31. Revestimentos baseados em resinas benzoxazinas comerciais: (A) BzCard, (B) BzJeff, (C) BzPAniHCl e (D) BzPAniCard..... 106
- Figura 5.32. Termogramas DSC dos compósitos formados por resinas benzoxazinas e PAni..... 107
- Figura 5.33. Termogramas TGA e DTGA dos revestimentos de resinas benzoxazinas comerciais com PAni: (A) BzPAniHCl-1%; (B) BzPAniHCl-3%; (C) BzPAniCard-1% e (D) BzPAniCard-3%;..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Percentual dos componentes fenólicos presente no LCC natural e no técnico (Mazzeto e Lomonaco, 2009).	30
Tabela 4.1. Lista de reagentes e solventes utilizados neste trabalho.	57
Tabela 4.2. Relação das fases móveis e suas proporções utilizadas na cromatografia em camada delgada.....	59
Tabela 4.3. Dados experimentais da síntese de material híbrido PAni.cardanol/OG.	66
Tabela 4.4. Dados experimentais da síntese de material híbrido PAni.cardanol/OGR.	66
Tabela 4.5. Formulação utilizada para o preparo de compósitos baseados em resinas benzoxazinas e polianilina.	68
Tabela 5.1. Solubilidade, propriedades elétricas, térmicas e dados de DRX da PAni sintetizada com e sem LCC.	73
Tabela 5.2. Condutividade elétricas da PAni preparada em diferentes condições experimentais (tempo e temperatura).	76
Tabela 5.3. Valores da razão das áreas Q e B para as amostras de PAni preparadas.	84
Tabela 5.4. Condutividade elétrica das polianilinas dopadas.	87
Tabela 5.5. Valores de condutividade elétrica da PAni e dos materiais híbridos.....	99
Tabela 5.6. Dados de temperaturas e variação de entalpia do processo de cura de BzJeff e BzCard obtidos a partir dos termogramas DSC.	104
Tabela 5.7. Dados de temperaturas e variação de entalpia do processo de cura dos compósitos.	107
Tabela 5.8. Dados de temperaturas e resíduo dos compósitos, obtidos por TGA..	109

LISTA DE SÍMBOLOS

0D	Dimensão zero
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ACS	Ácido canforsulfônico
ADBS	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
AL	Ácido láurico
APS	Persulfato de amônio
APTS	Ácido p-tolueno sulfônico
B	Benzenóide
CCD	Cromatografia em camada delgada
cm ⁻¹	Centímetro ⁻¹ (número de onda)
CNSL	Cashew nut shell liquid
DRX	Difração de Raio-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTGA	Termogravimetria derivada
FeCl ₃	Cloreto férrico
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IQ/IB	Razão entre as intensidades quinóide e benzenóide
LCC	Líquido da casca da castanha do caju
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
N	Newton kg·m/s²
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
PAni	Polianilina
PAni.cardanol	Polianilina dopada com cardanol
PAni.cardanol/OG	Material híbrido formado por polianilina e óxido de grafeno
PAni.cardanol/OGR	Material híbrido formado por polianilina e óxido de grafeno reduzido
PAni.HCl	Polianilina dopada com HCl

PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
Q	Quinóide
S.cm ⁻¹	Siemens.centímetro ⁻¹ (condutividade elétrica)
TGA	Análise Termogravimétrica
T _{max}	Temperatura de taxa máxima de perda de massa
T _{onset}	Temperatura no início da perda de massa
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível

RESUMO

VALENTI GONÇALVES, Raiane. **Desenvolvimento de materiais poliméricos empregando fenóis provenientes do líquido da casca da castanha de caju.** Porto Alegre. 2018. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Devido às preocupações ambientais e sociais relacionadas aos polímeros sintéticos, os estudos sobre a preparação de polímeros derivados de fontes renováveis têm sido explorados pela academia e indústria. Dentro desse contexto, o uso de resíduos da indústria do caju ricos em compostos fenólicos, tais como, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) e o seu derivado, o cardanol, na síntese de materiais poliméricos pode ser uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente. Este trabalho visa preparar materiais poliméricos empregando fenóis provenientes do LCC. A influência da presença dos fenóis na síntese da polianilina (PAni) nanoestruturada foi avaliada. Materiais híbridos baseados em PAni dopada com cardanol e derivados do grafeno, óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR), também foram preparados. Ainda, foi investigada a influência do cardanol e da PAni dopada com cardanol nas propriedades térmicas das resinas benzoxazinas. Os materiais poliméricos foram caracterizados por FTIR, UV-vis, MEV-FEG, MET, DRX, TGA, DSC e metodologia de quatro pontas para determinação de condutividade elétrica. A partir dos resultados, foi constatado que o cardanol e o LCC atuaram como dopantes primários nas sínteses de PAni condutiva (condutividade elétrica na ordem 10^{-1} S.cm⁻¹). Além disso, o LCC atuou como *soft template* e plastificante para as sínteses convencionais de nanofibras de PAni dopadas com ácido clorídrico. A metodologia desenvolvida para o preparo de PAni dopada com cardanol combinada tanto com OG quanto com OGR foi capaz de preparar materiais híbridos nanoestruturados e condutores (condutividade elétrica na ordem 10^0 S.cm⁻¹). Ainda, cardanol e PAni dopada com cardanol foram incorporados a matriz de benzoxazina formando materiais com estabilidade térmica e densidade de reticulação superiores àquelas típicas da resina benzoxazina.

Palavras-Chaves: líquido da casca da castanha de caju; cardanol; polianilina; resina benzoxazina; grafeno.

ABSTRACT

VALENTI GONÇALVES, Raiane. **Development of polymers materials prepared of phenols from cashew nut shell liquid.** Porto Alegre. 2018. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Due to environmental and social concerns about synthetic polymers, studies on the preparation of polymers based on renewable sources have been explored by academia and industry. In this context, the use of cashew industry residues rich in phenolic compounds, such as cashew nut shell liquid (CNSL) and its derivative, cardanol, in the synthesis of polymeric materials may be a less aggressive alternative to environment. This work aims to prepare polymeric materials using phenols from the CNSL. The influence of phenols in nanostructured polyaniline (PAni) synthesis were evaluated. Hybrid materials based on PAni doped with cardanol and derivatives of graphene, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), were also prepared. In addition, the influence of cardanol and PAni doped with cardanol on the thermal properties of benzoxazine resins was investigated. The polymeric materials were characterized by FTIR, UV-vis, FESEM, TEM, XRD, TGA, DSC and four-point methodology for determination of electrical conductivity. From these results, it was found that cardanol and CNSL acted as primary dopants in the synthesis of conductive PAni (electrical conductivity in order 10^{-1} S.cm⁻¹). CNSL acted as soft template and plasticizer for the conventional synthesis of nanofibers PAni doped with hydrochloric acid. The methodology developed for preparation of cardanol doped PAni combined with both GO and rGO was able to prepare conductive (electrical conductivity in order 10^0 S.cm⁻¹) and nanostructured hybrid materials. Furthermore, cardanol and PAni doped with cardanol were incorporated into the benzoxazine matrix to form materials with thermal stability and crosslink density greater than those of the benzoxazine resin.

Keywords: cashew nut shell liquid; cardanol; polyaniline; benzoxazine resin; graphene.

1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade ambiental no desenvolvimento de monômeros e sínteses de polímeros se tornou uma prioridade nas áreas de inovações tecnológicas, engenharia de materiais e química. A produção desses polímeros, que seguem os princípios da química verde, atinge beneficentemente os vários pilares da sustentabilidade (economia, sociedade e ambiente). Existe um interesse crescente na substituição de substâncias à base de fósseis por matérias-primas derivadas de fontes renováveis (Espino et al., 2016). Nesse sentido, tem sido relatado o uso de fenóis provenientes de fontes renováveis na preparação de polímero condutor e resinas benzoxazinas (Yan et al., 2016; Shukla et al., 2016).

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) e seus derivados são exemplos de matérias-primas renováveis que vêm sendo amplamente explorados e aplicados nos mais diversos segmentos. Eles têm sido utilizados como inseticida natural e na produção de resinas, tintas e vernizes (Balgude e Sabnis, 2014). A região costeira do nordeste brasileiro concentra a maior produção nacional de castanha de caju. Estima-se que a produção em 2016 seja de aproximadamente 228 mil toneladas (CONAB, 2016). Durante o processamento térmico da castanha de caju, as cascas se rompem e liberam um subproduto, o LCC. O LCC consiste em alquifenóis naturais e contém quatro componentes majoritários com cadeia alifática de quinze carbonos (Lochab et al., 2014). A composição fenólica do LCC está relacionada com a sua metodologia de extração. O LCC obtido através da extração a frio é classificado como LCC natural, composto majoritariamente por uma estrutura química formada por ácido salicílico ligado a uma longa cadeia alifática lateral. Quando o LCC é extraído por processos térmicos, ele é classificado como LCC técnico apresentando em sua composição elevado teor de cardanol (fenol ligado a uma longa cadeia alifática na posição *meta*). O cardanol tem atraído considerável atenção por proporcionar maior potencial para aplicações tecnológicas devido à boa

processabilidade, alta solubilidade em solventes orgânicos, não toxicidade e biodegradabilidade (Kanehashi et al., 2013). A funcionalização da molécula do cardanol permite que ele seja utilizado como uma matéria-prima de origem natural na síntese de poliuretanos e de resinas fenólicas, como as benzoxazinas (Voirin et al., 2014).

As resinas benzoxazinas são uma alternativa ao uso de resinas tradicionais, pois atendem alguns princípios da química verde: elas não geram subprodutos durante sua cura, nem liberam gases tóxicos durante o processo de condensação. Essas resinas são termorrígidas e obtidas a partir da condensação de três componentes: formaldeído, fenol e amina primária, os quais são todos consumidos durante a síntese, sem geração de resíduos. Elas são consideradas polímeros de alto desempenho que combinam excelentes propriedades mecânicas com propriedades térmicas e retardantes de chama. Além disso, apresentam baixa inflamabilidade, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade, estabilidade a condições ambientes, resistência ao impacto, ao calor e à degradação, e baixa viscosidade, o que permite maior facilidade de processamento. Devido essas características, as resinas podem ser aplicadas em plantas industriais e de processamento, em indústrias navais e aeroespaciais. Porém, elas apresentam algumas desvantagens como elevada temperatura de cura (acima de 250 °C) e baixa densidade de reticulação das cadeias poliméricas (Dumas et al., 2015; Zúñiga et al., 2014). A incorporação de grupos aminas da polianilina na matriz polimérica baseada em benzoxazina pode ser uma estratégia para resolver as limitações da resina.

A polianilina, PANi, é considerada um polímero condutor muito promissor por causa da sua fácil síntese, baixo custo do monômero, elevada condutividade elétrica, estabilidade térmica e baixa toxicidade (Kumar et al., 2016). A PANi nanoestruturada em uma dimensão (nanofibras, nanofios e nanofitas) apresenta alta área superficial e é usada na fabricação de dispositivos em dimensões nanométricas e na preparação de conexões elétricas em nanoescala em compósitos poliméricos altamente condutivos. Também, os derivados de grafeno, tais como, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, são nanomateriais caracterizados por morfologia de lâminas, e têm despertado o interesse de pesquisadores por causa de

suas excelentes propriedades mecânicas e elétricas, tais como, resistência a tensão e alta condutividade elétrica (Becerril et al., 2008; Balandin et al., 2008; Lee et al., 2008). Ao serem adicionados a uma matriz polimérica, os derivados de grafeno podem melhorar a condutividade elétrica do polímero, bem como o tornar mais resistente termicamente (Pavoski et al., 2015; Fim et al., 2013; Milani et al., 2013).

Entre a estrutura grafítica das nanolâminas de grafeno e o anel quinóide da PANi existe uma interação que facilita o transporte de carga entre os domínios da PANi. A lâmina de grafeno é vista como uma ponte condutiva entre os domínios da PANi dentro da matriz e isto leva a um aumento da condutividade elétrica do compósito em relação ao material de partida (Du et al., 2004; Zheming et al., 2009). A combinação do baixo custo de preparação da PANi com a grande disponibilidade do grafite faz com que o material híbrido PANi/grafeno seja um atrativo para a preparação de materiais com propriedades elétricas e termomecânicas melhoradas.

Tendo em vista a necessidade crescente do desenvolvimento de polímeros preparados a partir de sínteses menos agressivas ao meio ambiente, este trabalho visou à substituição de ácidos orgânicos e inorgânicos comumente utilizados como dopantes primários da polianilina por compostos fenólicos provenientes do subproduto da indústria do caju. Caracterizações estruturais, morfológicas e elétricas da PANi dopada com os compostos fenólicos naturais foram realizadas. Para avaliar a eficiência desses fenóis na dopagem da PANi, os resultados dessas caracterizações foram comparados com aqueles encontrados para a PANi sintetizada com dopantes convencionais. Além disso, a influência da adição do LCC na síntese da PANi dopada com HCl também foi avaliada. A PANi dopada com cardanol foi usada na preparação de materiais híbridos com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Os materiais híbridos preparados foram caracterizados por FTIR, UV-vis, DRX, morfologia e quanto a condutividade elétrica. Neste trabalho também foi investigada a ação do cardanol e da PANi dopada com cardanol nas propriedades de cura e estabilidade térmica das resinas benzoxazinas obtidas a partir do pré-polímero de benzoxazina comercial.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a aplicação de fenóis provenientes de subproduto da indústria do caju na preparação de materiais poliméricos visando a preparação de compósitos com resina benzoxazina.

2.1. Objetivos Específicos

- Substituir dopantes ácido orgânicos e inorgânicos da síntese da PANi condutora por dopantes derivados de compostos fenólicos de origem natural, LCC técnico e cardanol;
- Avaliar a influência do LCC técnico nas propriedades térmicas, elétricas, e morfológicas da PANi dopada com ácido clorídrico;
- Preparar materiais híbridos condutivos baseados em derivados do grafeno e PANi dopada com cardanol;
- Investigar a ação do cardanol e da polianilina dopada com cardanol nas propriedades térmicas das resinas benzoxazinas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros à base de fontes renováveis

A preocupação com o meio ambiente tem levado os pesquisadores a explorarem a aplicação de materiais provenientes de fontes renováveis como monômeros nas sínteses de polímeros. Os recursos renováveis podem fornecer matéria-prima sustentável para substituir parcialmente, e até totalmente, os polímeros existentes à base de petróleo (Secchi et al., 2016). Em geral, as matérias-primas de fontes renováveis apresentam como principais características o baixo custo, baixa toxicidade, baixa geração de resíduos durante o processamento e possível biodegradabilidade do produto final (Yu et al., 2006).

Muitas investigações foram realizadas utilizando produtos naturais, tais como açúcares, óleos vegetais e polissacarídeos como materiais de partida na síntese de polímeros (Feng et al., 2011; Sadler et al., 2014; Gália et al., 2010; Wang e Shuman, 2013; Sionkowska, 2011; Alagi et al., 2016; Ionescu et al., 2015; Niedermann et al. 2015). Esses materiais renováveis podem ser convertidos em materiais macromoleculares de baixo custo e fácil acesso. Os triglicerídeos provenientes dos óleos vegetais, por exemplo, são utilizados na síntese de polímeros termorrígidos. Isto porque, os triglicerídeos contêm grupos éteres e ligações duplas C=C, que favorecem as reações químicas e a introdução de grupo de polimerização, além de serem facilmente epoxidados. A escolha do óleo vegetal a ser utilizado é importante, pois cada óleo possui distribuição distinta de ácidos graxos que influenciam as propriedades do produto final (Gália et al., 2010). Estudos indicam, por exemplo, o uso do óleo de soja epoxidado, em sínteses de resinas epóxis, e o óleo de oliva é aplicado na produção de poliamidas, poliuretanos e poliésteres (Raquez et al., 2010). Derivados do milho, como o sorbitol e o isosorbideo, e derivados do líquido da casca da castanha de caju, como o cardanol, apresentam potencial aplicação na

síntese da resina epóxi livre de bisfenol A, como relatam os pesquisadores (Fenouillot et al., 2010; Lukaszzyk et al., 2011; Jaillet et al., 2014; Huang et al., 2012; Shukla et al., 2016).

3.2. Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O cajueiro, Figura 3.1, de nome científico *Anacardium occidentale* L., é uma árvore pertencente à família Anacardiaceae. Ele apresenta como principais características: caule tortuoso com ramos contorcidos, folhas obovadas, com ápices arredondados e bases agudas, e fruto reniforme, denominado de castanha de caju. O cajueiro é a planta que é encontrada em solos arenosos, como os que ocorrem nas regiões costeiras do nordeste brasileiro. Além da região nordeste do Brasil, o caju é uma cultura de grande importância econômica e social para os países como Índia, Moçambique, Indonésia e Vietnã (Mothé e Milfont, 1994).



Figura 3.1. Cajueiro, *Anacardium occidentale* L. (Nordeste rural, 2016).

O caju é formado pelo fruto do cajueiro, conhecido como castanha de caju, e pelo pseudofruto, o pedúnculo de coloração variante entre o amarelo e o vermelho (Figura 3.2A) (Mothé e Milfont Jr, 1994). A castanha de caju é constituída de três partes: amêndoa, película e casca, que apresenta no seu interior um mesocarpo esponjoso, (Figura 3.2B). Durante o processo de tratamento térmico da castanha de caju, as cascas externas se rompem e liberam alquifenóis presentes no mesocarpo esponjoso. Esses alquifenóis representam cerca de 25% do peso da castanha e

consistem em um líquido viscoso, marrom escuro, inflamável, considerado fonte natural de lipídeos fenólicos, e é denominado de líquido da casca da castanha de caju (LCC), conhecido internacionalmente como *cashew nut shell liquid* (CNSL) (Mazzeto e Lomonaco, 2009).

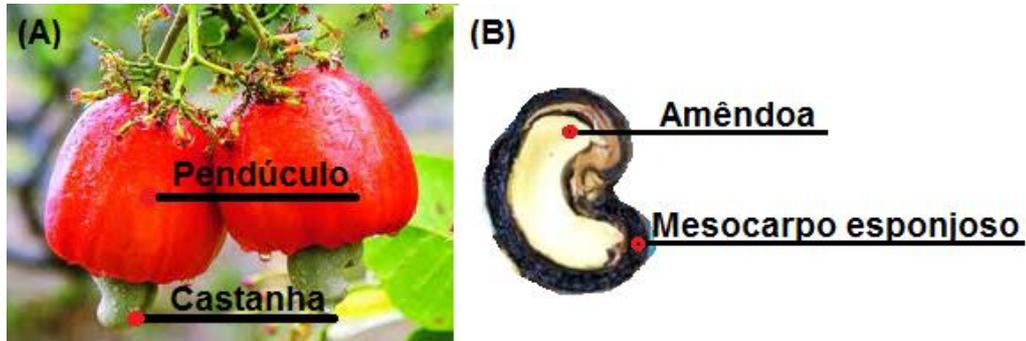


Figura 3.2. (A) Caju e (B) castanha de caju.

O LCC é rico em lipídeos fenólicos não-isoprenóides de origem natural. Ele é constituído por uma mistura de compostos de cadeias fenólicas ligadas a uma longa cadeia alifática de quinze carbonos, na posição *meta*, que pode ser saturada ($C_{15}H_{31}$) e/ou insaturada com uma ($C_{15}H_{29}$), duas ($C_{15}H_{27}$) e três ($C_{15}H_{25}$) insaturações. Quatro derivados fenólicos compõem o LCC, sendo eles: o ácido anacárdico (ácido 6-pentadecilsalicílico), cardanol (3-pentadecil fenol), 2-metil-cardol (2-metil 5-pentadecilresorcinol) e cardol (5-pentadecilresorcinol) (Gandhi et al., 2012). As estruturas químicas dos componentes do LCC estão ilustradas na Figura 3.3.

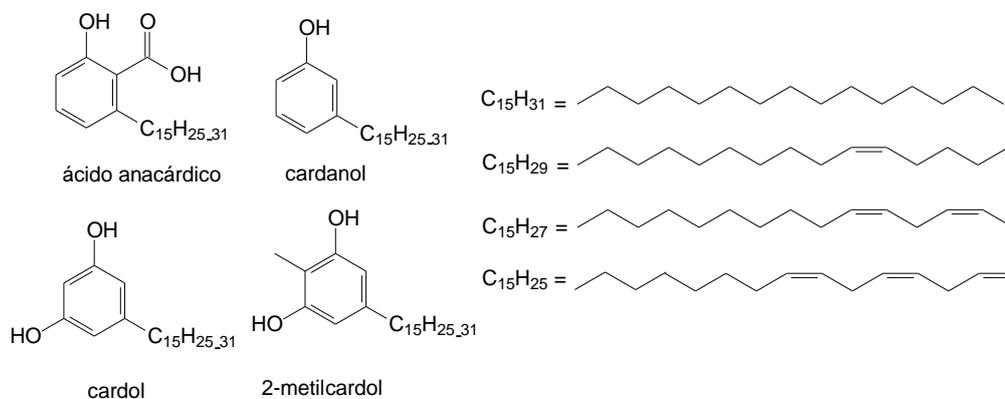


Figura 3.3. Principais constituintes do LCC (adaptada de Gandhi et al., 2012).

A composição e classificação do LCC são baseadas no modo de extração do líquido, que pode ser por extração a frio, prensagem e extração por solventes, ou por extração a quente, método térmico-mecânico (Gandhi et al., 2012). O LCC extraído pelo método de extração a frio é classificado como LCC natural, que contém principalmente ácido anacárdico, enquanto que os demais componentes se encontram em quantidades menores. No processo de beneficiamento da castanha do caju, o LCC natural é submetido a um tratamento térmico, a temperaturas entre 180°C e 200°C. Esse tratamento tem a finalidade de retirar o gás carbônico (CO₂), a umidade e evitar polimerização do LCC quando armazenado por um longo período em temperatura ambiente. Durante o tratamento térmico ocorre a descarboxilação do ácido anacárdico, na qual ele é completamente convertido em cardanol (Balachandran et al., 2013; Shobha e Ravindranath, 1991), conforme o esquema da Figura 3.4. A composição do LCC técnico é de aproximadamente 90% de cardanol, e, ainda, existe a ocorrência de material polimérico em seus componentes devido ao processo contínuo de aquecimento que promove reações de polimerização nos componentes insaturados (Mazzeto e Lomonaco, 2009; Pimentel et al., 2009). O percentual, aproximado, de cada componente do LCC natural e do LCC técnico, está representado na Tabela 3.1.

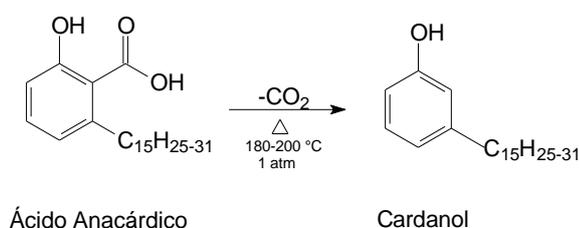


Figura 3.4. Conversão do ácido anacárdico em cardanol (adaptada de Mazzeto e Lomonaco, 2009).

Tabela 3.1. Percentual dos componentes fenólicos presente no LCC natural e no técnico (Mazzeto e Lomonaco, 2009).

Compostos fenólicos	LCC Natural (%)	LCC técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 - 82,00	1,09 - 1,75
Cardanol	1,60 - 9,20	67,82 - 94,60
Cardol	13,80 - 20,10	3,80 - 18,86
2-Metilcardol	1,65 - 3,90	1,20 - 4,10
Material Polimérico	---	0,34 - 21,63

Do ponto de vista químico, o LCC configura-se como uma matéria-prima valiosa e versátil. Ele é um líquido viscoso de coloração escura, fato ocasionado pela presença de fenóis polihídricos. Além disso, possui caráter anfifílico, é solúvel em solventes de polaridade mediana e apolares e apresenta caráter hidrofóbico. A versatilidade do LCC é devida, principalmente, à sua estrutura química que apresenta diversos grupos funcionais no anel aromático e múltiplas insaturações na cadeia acíclica. Portanto, o LCC pode vir a encontrar diversas aplicações industriais, tais como: produção de tintas, vernizes, inseticida natural, polímeros, pó de fricção, compensados e isolantes térmicos. Dentre as principais aplicações no setor de polímeros destacam-se o uso em tintas anticorrosivas, materiais a prova de água, retardantes de chama, em revestimento de superfícies, e na modificação de borrachas. Tais fatos fazem deles uma alternativa ao uso dos derivados do petróleo (Balgude e Sabnis, 2014).

Além do LCC, os seus derivados também são amplamente explorados isoladamente, principalmente quanto as suas propriedades como, por exemplo, ação antioxidante. Segundo a literatura, esses compostos fenólicos apresentam elevada atividade antioxidante, ou seja, eles têm a finalidade de inibir ou retardar a oxidação de materiais orgânicos oxidantes, prolongando a vida útil de substratos. Com isso, eles são utilizados para estabilizar principalmente alimentos, combustíveis, lubrificantes e polímeros (Balachandran et al., 2013). Ainda, aplicações biológicas desses extratos estão mencionadas na literatura, como atividade antitumoral, antibactericida, antimicrobica, inseticida e atividade contra fungos (Balgude e Sabnis, 2014; Oliveira et al., 2011). Existem prévios estudos, visando à síntese de derivados do LCC com potencial atividade no tratamento da doença de Alzheimer (Lemes et al., 2016).

O baixo custo, a natureza química, a facilidade de obtenção e de funcionalização dos derivados do LCC têm despertado o interesse de grupos de pesquisa que buscam uma alternativa aos produtos sintéticos. A fim de potencializar o uso das propriedades dos derivados do LCC, é necessário isolar seus componentes. Os seus componentes majoritários têm sido foco de diversos estudos incluindo a preparação de materiais poliméricos e estudos relacionados com inibição da doença de Alzheimer (Ladmiral et al., 2017; Fu et al., 2018; Jadhav et al., 2018;

Lemes et al., 2016; Yu et al., 2016). A área de pesquisa focada no cardanol é superior à do ácido anacárdico. Embora seja altamente corrosivo e tóxico, o ácido anacárdico tem efeitos medicinais, como atividade antimicrobiana e antitumoral, isto porque, a adição de um grupo carboxílico (COOH-) ao cardanol resulta em um aumento expressivo da atividade microbiana (Himejima e Kubo, 1991). Leite et al. (2015) realizou a análise da toxicidade do LCC técnico, contendo 91,3% de cardanol a partir de bioensaios com *Allium cepa*. O LCC baseado em cardanol não apresentou efeitos tóxicos e citóxicos em qualquer concentração. Logo, o cardanol não apresenta toxicidade e pode ser separado dos demais componentes do LCC técnico.

O processo de purificação do LCC foi estudado pela primeira vez por Tyman et al. (1989), o qual foi realizado em duas etapas: reação de Mannich e extração líquido-líquido (éter de petróleo-metanol). Os resultados não foram favoráveis, sendo encontrado baixo rendimento de, aproximadamente, 25 % de cardanol, e apresentado como desvantagens: reagentes caros e solventes altamente inflamáveis. Em 2002, Kumar et al. realizaram adaptações nas técnicas de obtenção do cardanol de Tyman et al. (1989) utilizando apenas extração líquido-líquido, como resultado foi relatado rendimento de 45% cardanol, porém com traços de cardol e 2-metilcardol no produto final. Melhores resultados foram obtidos com a utilização do método de cromatografia em coluna. Yuliana et al. (2014) utilizaram sílica gel, como fase fixa, e metanol e clorofórmio, como fase móvel, obtendo cerca de 80% de cardanol.

3.2.1. Cardanol

O cardanol consiste em uma mistura de 3-n-pentadecilfenol, 3-(n-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,11-dienil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol. Seus sítios reacionais da molécula, como posições das ligações duplas e os usuais do anel fenólico, Figura 3.5, fornecem ao cardanol estabilidade térmica em altas temperaturas, caráter anfifílico e lipídico, e permite a funcionalização de sua molécula (Lochab et al., 2014; Voirin et al., 2014). A funcionalização da molécula do cardanol faz com que ele seja explorado pela academia e pela indústria, uma vez que, a funcionalização da molécula permite ampliar as aplicações do cardanol. Ele

apresenta uma série de propriedades atraentes, como boa processabilidade, elevada solubilidade em solventes orgânicos, além de baixa volatilização e ponto de ebulição mais alto que os outros compostos fenólicos. Assim, sendo aplicado como surfactantes, plastificantes, revestimentos antibactericida, adesivos, entre outros (Bloise et al., 2014, Balachandran et al., 2013).

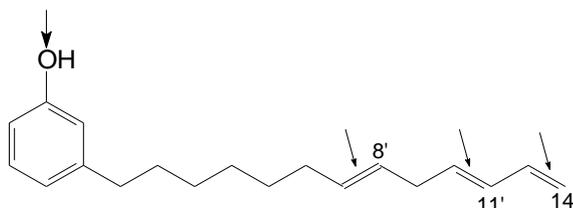


Figura 3.5. Sítios reacionais da molécula do cardanol (adaptada de Mazzetto e Lomonaco, 2009).

Os produtos da condensação do cardanol são úteis em vernizes isolantes, tintas anticorrosivas e adesivos laminados. Os derivados sulfonados do cardanol com resinas aldeídicas produzem excelentes resinas e membranas para troca iônica, além de pigmentos, corantes e materiais coloridos. Sais quaternário de amônio, obtidos a partir do cardanol, já eram utilizados como desinfetantes, germicidas e agentes sanitários na indústria de alimentos e de limpeza por mais de meio século (Voirin et al., 2014).

Um dos campos mais importantes de aplicação do cardanol é na química de polímeros e resinas. Rao e Palanisamy (2011) estudaram a conversão do monômero cardanol em resinas termofixas: epóxi e benzoxazinas. Cardanol foi epoxidado a partir da reação do cardanol com ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio. Resina benzoxazina-cardanol foi obtida a partir da reação do cardanol com amina e formaldeído. As duas resinas foram misturadas em diversas concentrações, a fim de serem investigados os seus potenciais de agentes de cura. Os autores concluíram que resinas epóxi-cardanol apresentam função fenólica livre que atua como acelerador de cura para a reação de abertura de anel da benzoxazina.

Aggarwal et al. (2007) avaliaram as propriedades anticorrosivas de tintas epóxi à base de cardanol. A resina epóxi-cardanol foi preparada a partir da reação epiclorigrina, bisfenol A e cardanol. A tinta formulada com a resina em questão

exibiu propriedades mecânicas e anticorrosivas superiores as tintas epóxi convencionais. Essas propriedades indicaram que tintas à base dessas resinas derivadas de cardanol seriam mais duráveis do que as comerciais.

O cardanol tem sido empregado na síntese de resina benzoxazinas por apresentar grupo fenólico OH⁻ reativo, posições *orto* e *para* livres, e longa cadeia alifática na posição *meta* que promovem baixa viscosidade do produto final. O monômero de benzoxazina é obtido via reação de Mannich do cardanol, com amina e formaldeído. A baixa viscosidade do cardanol facilita a reação sem solvente e os monômeros benzoxazina foram sintetizados através de rota em que o subproduto da reação é água (Calò et al., 2007).

3.3. Resinas Benzoxazinas

As resinas benzoxazinas, conhecidas também como polibenzoxazinas, constituem a classe de resinas fenólicas termorrígidas que foram relatadas pela primeira vez em 1944 por Holly e Care. Entre as décadas de 50 e 60, Burke et al. sintetizaram diversas resinas benzoxazinas e naftoxazinas com fins medicinais, destinadas ao combate de tumores. Desde então, devido às necessidades crescentes de utilização de polímeros de baixo custo de fabricação e com elevada resistência mecânica e alta estabilidade térmica uma série de pesquisas com resinas benzoxazinas vem sendo realizadas (Ambrožič et al., 2014).

As benzoxazinas são constituídas quimicamente por anéis de oxazinas, composto por anel heterocíclico com um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio, ligados a anéis aromáticos benzênicos com grupos funcionais reativos. A síntese de polibenzoxazina é realizada a partir da mistura de composto fenólico com formaldeído, na presença de uma amina (Wang e Ishida, 2002; Calò et al., 2007). A Figura 3.6 ilustra a reação de síntese da resina benzoxazina (Agag et al., 2013).

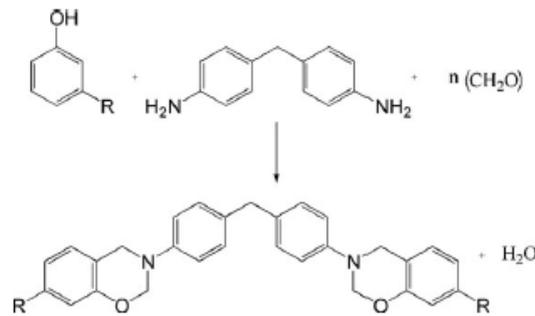


Figura 3.6. Reação de síntese da resina benzoxazina (Agag et al., 2013).

No processo de polimerização de resinas fenólicas tradicionais, a reação de cura da resina é realizada com auxílio de catalisadores, como ácidos fortes, através da polimerização de condensação, e pode haver o desprendimento de gases durante a reação, assim, representando potencial tóxico ao meio ambiente e sociedade. As resinas benzoxazinas apresentam as seguintes vantagens em relação as resinas fenólicas tradicionais: não necessitam de catalisadores, não geram subprodutos e podem ser armazenadas em condições ambientes, por um longo período de tempo. As reações de cura das resinas benzoxazinas podem ser térmicas. Nesse processo ocorre o mecanismo de abertura do anel, por polimerização catiônica, por meio de um cátion imínio (imina protonada) e um intermediário poliéter que rapidamente sofre arranjo da cadeia principal, resultando na cura da resina (Agag et al., 2013).

O interesse pelo desenvolvimento e fabricação de polibenzoxazinas acontece devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas que superam as resinas epóxis e fenólicas. Esse material de alto desempenho destaca-se pelo fato de apresentar os seguintes aspectos: baixo (quase próximo a zero) grau de encolhimento após a cura, elevada temperatura de transição vítrea, boa resistência química, térmica e mecânica, e baixa absorção de água. Essas características e o baixo índice de inflamabilidade fazem da resina benzoxazina uma alternativa ao uso de resinas tradicionais, e encontram diversas aplicações, tais como em isolantes em componentes microeletrônicos e estruturas internas aeroespaciais e navais (Caló, 2007; Agag et al., 2013; Ambrožič et al., 2015).

As propriedades das resinas benzoxazinas, ainda, podem ser aperfeiçoadas devido à sua característica de flexibilidade de *design* de molécula, que permite manipular uma variedade de arranjos moleculares. A manipulação ocorre com a introdução de grupos funcionais na abertura do anel oxazina, assim, conferindo as propriedades desejadas (Sharma et al., 2016).

Apesar de todas as vantagens listadas, as resinas benzoxazinas apresentam algumas limitações tais como: elevada temperatura de cura (acima de 250 °C) e baixa densidade de reticulação. Esse fator de limitação justifica as investidas estratégias para melhorar o material. Um número expressivo de estudos voltados para a redução da temperatura de cura, desenvolvimento de novos catalisadores de cura de baixa temperatura e o aumento da densidade de reticulação estão sendo realizados. Uma via promissora para alcançar uma maior densidade de reticulação e acelerar o processo de cura consiste na incorporação de ligações duplas (C=C) insaturadas ou de grupos fenólicos na matriz benzoxazina (Ambrožič et al., 2015; Ambrožič et al., 2014).

Ambrožič et al. (2015) desenvolveram polibenzoxazinas à base de um composto fenólico proveniente de fonte renovável, o cardanol. Duas polibenzoxazinas foram preparadas, uma resultante da mistura entre o composto fenólico natural (cardanol), formaldeído e anilina, e, outra, seguindo a mesma metodologia, porém, com o diferencial do uso do cardanol epoxidado. A inserção do grupo epóxi na resina benzoxazina derivada de cardanol aumentou, em cerca de dez vezes a densidade de reticulação comparada com a do outro material preparado. Além disso, os autores concluíram que a introdução de grupos epóxis nas moléculas de benzoxazinas melhorou a taxa de reação e a energia de ativação. De forma geral, as resinas sintetizadas com cardanol apresentaram, depois da cura, densidade de reticulação, temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento melhores aos resultados encontrados para os termorrígidos convencionais.

Os temas sustentabilidade e química verde têm sido foco de pesquisas ligadas a ciência dos materiais devido às preocupações com as questões ambientais e o esgotamento de fontes não renováveis. Calò et al. (2007)

prepararam biocompósito de resina benzoxazina à base de cardanol com fibras naturais de celulose que melhorou as propriedades mecânicas das resinas.

Uma bis-benzoxazina foi desenvolvida, por Sharma et al. (2016), através da mistura de cardanol com formaldeído, na presença de uma amida derivada de garrafas de polietileno tereftalato. A resina preparada apresentou elevada estabilidade térmica e excelente resistência ao cisalhamento. Lochab et al. (2010) também fabricaram de forma eficiente uma polibenzoxazina com elevada estabilidade térmica e menor temperatura de cura, por polimerização de cardanol, anilina e formaldeído.

De maneira geral, as polibenzoxazinas provenientes do cardanol apresentam as seguintes vantagens em relação as resinas convencionais: (i) a matéria-prima fenólica utilizada na síntese é baseada em subprodutos da indústria do caju; (ii) benzoxazinas monofuncionais têm baixa viscosidade devido à presença de uma longa cadeia alifática no anel aromático do cardanol; (iii) polibenzoxazinas podem ser mais flexíveis devido à plastificação interna do substituinte alquila; e (iv) facilidade de síntese, uma vez que, a polimerização das resinas benzoxazinas ocorrem, preferencialmente, nas regiões *orto* e *para* do fenol, sendo essas regiões livres no cardanol (Lochab et al., 2010).

3.4. Compósitos

Os compósitos consistem em materiais multifásicos, cujas fases constituintes apresentam identidade química e formas diferentes que se conservam distintas após o processamento. Além disso, essas fases são separadas por uma interface definida. Uma abordagem no desenvolvimento de compósitos consiste na incorporação de cargas orgânicas ou inorgânicas em uma matriz polimérica, resultando em um compósito polimérico de propriedades superiores a dos materiais de partida. A matriz polimérica confere a estrutura ao compósito, enquanto que a carga atua transferindo suas propriedades para o material. Os compósitos poliméricos apresentam elevado nível de desempenho por causa da incorporação das propriedades dos componentes (Mohammad et al., 2009; Hussain et al., 2006).

Os polímeros são excelentes suportes para as cargas, porque facilitam o seu processamento e as protegem da degradação física e química (Hussain et al, 2006). Biru et al. (2016) desenvolveram um compósito de resina benzoxazina e óxido de grafeno com o objetivo de produzir um material com maior tenacidade e rigidez do que a resina pura. Esse material foi produzido a partir da polimerização dos monômeros da benzoxazina na superfície do óxido de grafeno. Outro grupo de pesquisadores (Cui e Kuo, 2013) melhorou as propriedades térmicas e mecânicas das resinas benzoxazinas a partir da incorporação de argila montmorilonita como carga. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, as resinas são amplamente utilizadas como matrizes poliméricas para fibras condutivas, tais como, polianilina (Oyharçabal et al., 2012). Porém, não tem sido investigada a dispersão de carga condutiva baseada em polianilina em matrizes de polibenzoxazinas.

3.5. Polianilina

Uma classe de materiais que abrange polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica, sem a adição de cargas condutivas, foi descoberta e desenvolvida por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, na década de 70. Essa classe, denominada de polímeros intrinsecamente condutores (PICs), combina as excelentes propriedades elétricas dos metais com a flexibilidade de processamento e facilidade de síntese dos polímeros convencionais. A descoberta desses novos e fascinantes polímeros condutores rendeu aos seus pesquisadores o prêmio Nobel de química do ano 2000. Os PICs são compostos por mais de 25 polímeros, entre eles destacam-se polipirrol, polianilina, politiofeno e poliacetileno, representados estruturalmente na Figura 3.7 (Laslau et al., 2010; Balint et al., 2014).

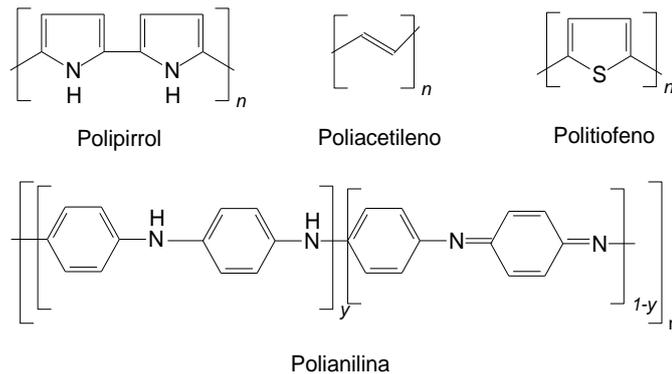


Figura 3.7. Estrutura dos principais polímeros integrantes do grupo PICs (adaptada de Balint et al., 2014).

Os PICs são constituídos por cadeias hidrocarbônicas e por longos sistemas π conjugados, o que significa que eles são formados por ligações simples e duplas alternadas ao longo de sua cadeia. Essa estrutura é responsável por suas propriedades elétricas. A partir da alteração do estado de oxidação, por processo de dopagem, esses polímeros passam de isolantes a condutores (Laslau et al., 2010; Shrivastava et al., 2016). Os processos de dopagem e desdopagem dos PICs permitem controlar as suas propriedades físicas e eletroquímicas, o que gera potencial aplicação desses materiais em dispositivos eletrônicos, sensores, capacitores, entre outros. A condutividade elétrica dos PICs pode ser explicada, basicamente, pela facilidade de “saltos” de elétrons dentro e entre as cadeias poliméricas (Balint et al., 2014).

Dentre os polímeros inclusos no grupo PICs, a polianilina (PAni) se destaca desde que foi utilizada como tal por MacDiarmid em 1985. Ela é um dos polímeros condutores mais estudados por ser facilmente sintetizada e dopada. O seu monômero (anilina) é amplamente disponibilizado e vendido por um custo baixo. Além disso, o polímero final tem grande estabilidade quando exposto a condições ambientais e excelente propriedade elétrica (Lai et al., 2016). Entretanto, a PAni é conhecida por sua baixa processabilidade e por ser um polímero insolúvel na maioria dos polímeros convencionais (Sinha et al., 2009).

A estrutura química da PAni, representada na Figura 3.8, é composta por dois tipos de unidades: benzenóide (unidade reduzida) e quinóide (unidade oxidada). A

presença dessas unidades confere flexibilidade química à cadeia que leva a existência de diferentes estados de oxidação do polímero (Albuquerque et al., 2000).

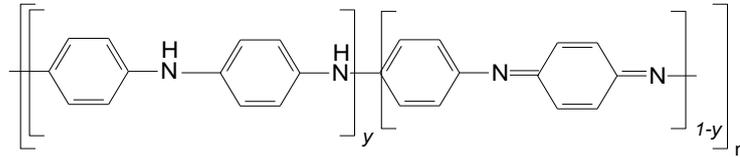


Figura 3.8. Estrutura química da polianilina (adaptada de Balint et al., 2014).

Conforme a Figura 3.8, a PAni contém unidades reduzidas (y) e oxidadas ($1-y$), nas quais y pode variar de 0 a 1. A polianilina pode apresentar três estruturas básicas, que dependem de seu estado de oxidação. As estruturas das diferentes formas da PAni estão apresentadas na Figura 3.9. A leucoesmeraldina é a forma totalmente reduzida da PAni ($y=1$), composta apenas por nitrogênios amina (benzenóides), ela apresenta coloração amarela e é eletricamente isolante. A forma intermediária ($y=0,5$) desse polímero, de coloração azul (desprotonada) ou verde (protonada), é conhecida como esmeraldina. Essa forma de 50% oxidado/reduzido, quando dopada, apresenta maiores valores de condutividade elétrica e, portanto, é a mais utilizada dentre as três estruturas. O estado totalmente oxidado ($y=0$), isolante, com ligações imina (quinóide), de coloração violeta, representa a pernigranilina (Albuquerque et al., 2000; MacDiarmid et al., 1987; Gospodinova et al., 1998).

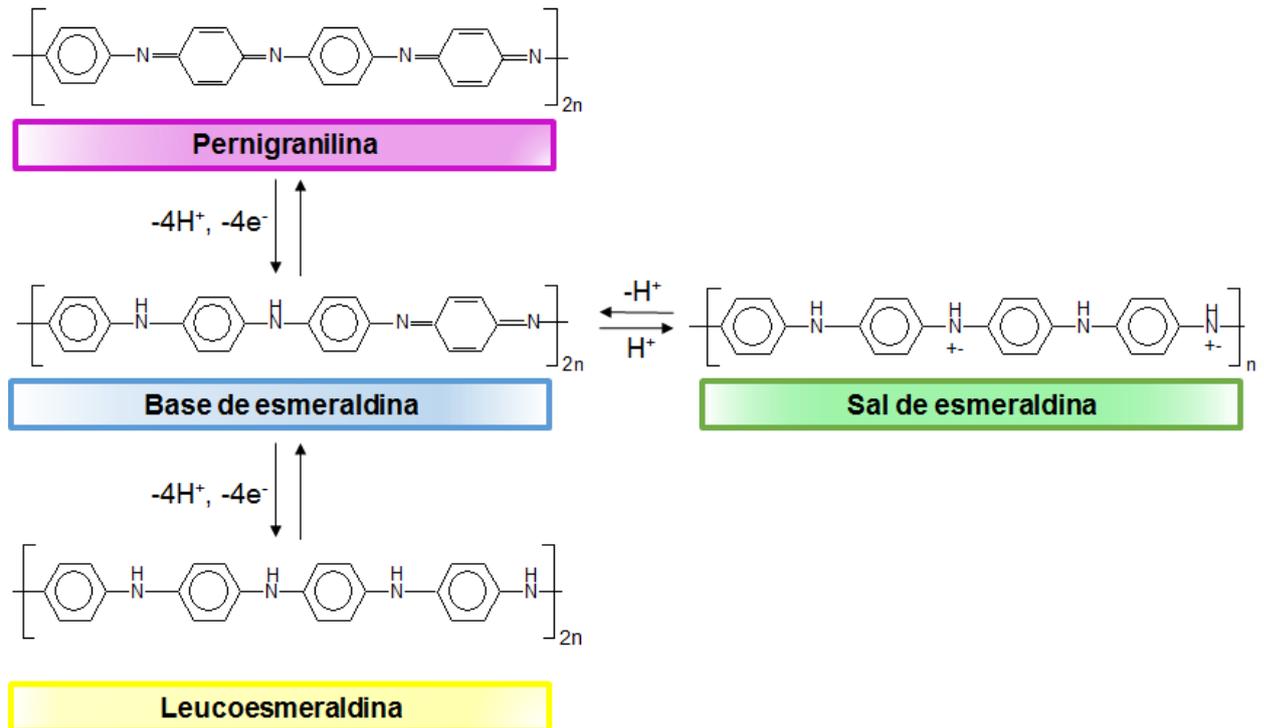


Figura 3.9. Representação das formas mais comuns da PANi (adaptado de Gospodinova et al., 1998).

Os estados de oxidação da PANi, leucoesmeraldina e pernigranilina, mesmo quando dopados com ácidos fortes, não conduzem eletricidade. Já o estado parcialmente oxidado, esmeraldina, apresenta duas formas com propriedades elétricas distintas: base de esmeraldina (isolante) e sal de esmeraldina (forma dopada, condutiva), Figura 3.9. A base de esmeraldina tem como característica elevada estabilidade, cor azul e caráter isolante. A dopagem da base de esmeraldina ocorre por processo de protonação, em solução ácida aquosa, necessitando de um contra-ânion para neutralizar as cargas. Diferente da dopagem redox usual dos demais polímeros condutores, nesse processo não ocorre alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Os nitrogênios imina das cadeias poliméricas são totalmente ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma sal de esmeraldina. O sal de esmeraldina, de coloração esverdeada, é a forma dopada, condutora da PANi. O processo de dopagem da PANi é reversível e a desprotonação pode ocorrer a partir de tratamento com solução alcalina (Mattoso, 1996; Balint et al., 2014; Ghasemi-Mobarakeh et al., 2009).

O aumento de condutividade da esmeraldina protonada pode ser explicado a partir da geração de defeitos estruturais na cadeia polimérica durante a polimerização. O dopante introduz um portador de carga no sistema a partir da remoção ou adição de elétrons da/para cadeia polimérica e os relocalizam como polarons e bipolarons (Figura 3.10). Nas reações eletroquímicas, com a aplicação de um potencial elétrico, o dopante inicia o movimento dentro ou fora do polímero (dependendo da polaridade), interrompendo a estrutura principal estável e permitindo a carga ser passada através de um polímero na forma de polaron e bipolaron (Balint et al., 2014). O polaron é definido como um íon radical com spin igual a $\frac{1}{2}$ e está associado a uma distorção do retículo (da forma aromática para a quinóide). Quando um segundo elétron é removido de uma cadeia polimérica que já contém um polaron, o bipolaron é formado. O bipolaron consiste em um par de cargas iguais, dicátion, com spin igual a zero e é associado a uma forte distorção do retículo (Kalagi e Patil, 2016; Sun et al., 2010).

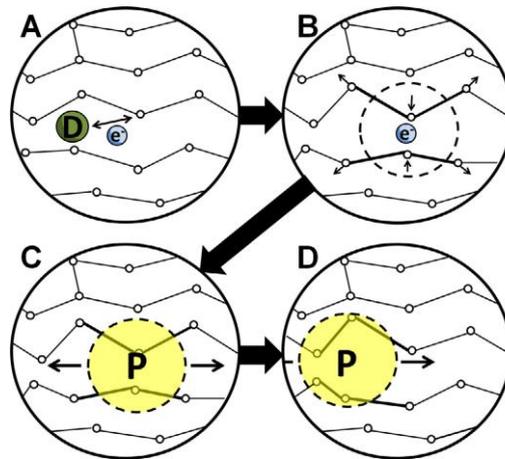


Figura 3.10. Esquema da explicação simplificada da condutividade elétrica dos PCIs. (A) O dopante remove ou adiciona o elétron da/para cadeia polimérica, gerando uma carga deslocalizadas. (B) Isso é energeticamente favoravelmente para localizar essa carga e cerca-lo com uma distorção local da rede cristalina. (C) Uma carga cercada pela distorção é conhecida como polaron (íon radical associado com a rede distorcida). (D) O polaron pode movimentar-se ao longo da cadeia polimérica, permitindo a condutividade elétrica (adaptada de Balint et al., 2014).

Diversas técnicas de polimerização da anilina são propostas na literatura. As duas mais utilizadas são o método químico e o método eletroquímico. A síntese química da PANi ocorre a partir de reações de poliadicação através da oxidação dos monômeros. Nesse método um oxidante é adicionado a um meio ácido para que

ocorra a protonação. As técnicas de polimerização química podem ser subdivididas em solução, interfacial, metástase, mistura rápida, automontagem e polimerização sonoquímica. O método eletroquímico é caracterizado pela aplicação de um potencial elétrico. A escolha da síntese depende da aplicação do polímero condutor (Kang et al., 1998).

De forma geral, o mecanismo de polimerização da anilina, por via química, inicialmente ocorre com a oxidação da anilina, com o objetivo de obter um cátion radical. Esse cátion radical reage com um monômero neutro, seguido por oxidação e desprotonação, originando um dímero. O dímero também é oxidado, obtendo um cátion radical dimérico. Esse combina-se com um outro monômero neutro, resultando em um trímero. Essa reação continua e a cadeia cresce monômero a monômero (Ćirić-Marjanović, 2013; Balint et al., 2014).

A síntese da PANi pode ser conduzida utilizando um agente oxidante (persulfato de amônio ou cloreto férrico) em um meio ácido (agente dopante). Vários ácidos dopantes podem ser empregados na síntese química da PANi, os mais utilizados são os ácidos inorgânicos, ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), e ácidos funcionalizados, tais como, ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), ácido *para*-toluenosulfônico (APTS) e ácido cânforssulfônico (ACS). O tipo do dopante utilizado na síntese química, assim como o pH, temperatura e tempo de reação influenciam as propriedades e morfologia do polímero final (Yin e Yang, 2011; Sinha et al., 2009; Ćirić-Marjanović, 2013).

Sinha et al. (2009) realizaram um estudo comparativo sobre o efeito dos diferentes tipos de dopantes nas propriedades da PANi. Eles estudaram os efeitos de ácido inorgânico forte (HCl), ácidos orgânicos e aromáticos (APTS e ADBS) e ácido orgânico de longa cadeia alifática (ácido láurico, AL). Os pesquisadores relataram que as propriedades da PANi dopada dependem do tipo e tamanho da cadeia do dopante. O dopante com menor tamanho de cadeia (HCl) apresentou maior cristalinidade e condutividade elétrica que os demais. Porém, os dopantes com maior comprimento de cadeia (AL e ADBS) apresentaram maior solubilidade em solventes, como dimetilformamida.

A PAni nanoestruturada tem sido alvo de diversas pesquisas por apresentar propriedades particulares que combinam as características únicas dos polímeros convencionais com os efeitos quânticos dos nanomateriais (Dallas e Georgakilas, 2015). A partir do ajuste dos parâmetros experimentais, a PAni pode ser sintetizada na forma de nanoestruturas de dimensão zero, nanoesferas (Wang et al., 2016), uma dimensão, nanofibras (Miao et al., 2015), nanotubos (Chutia e Kumar, 2015) e nanobastões (Summers et al., 2015), e duas dimensões, nanofitas (Chen et al., 2016C) e nanofolhas (Han et al., 2007), conforme a Figura 3.11.

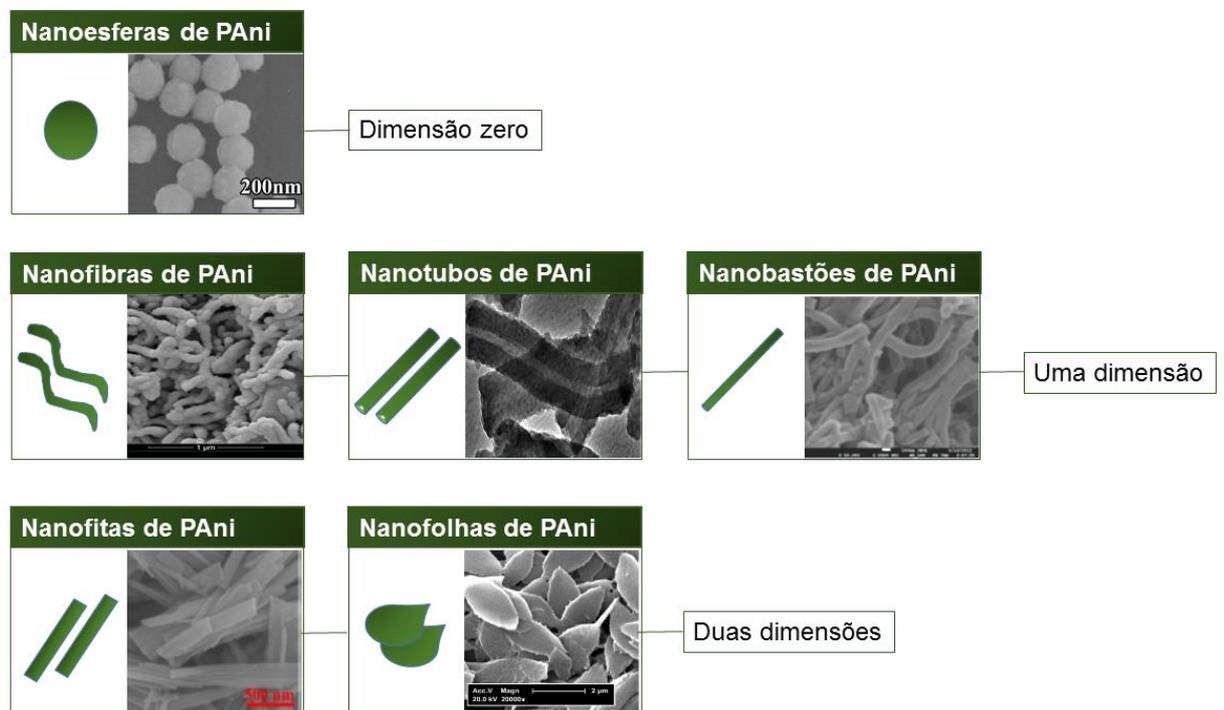


Figura 3.11. Morfologia das nanoestruturas de PAni (Adaptado de Wang et al., 2016; Chutia e Kumar, 2015; Summers et al., 2015; Chen et al., 2016C; Han et al., 2007).

3.5.1. Nanofibras de polianilina

A polianilina pode ser sintetizada na forma de nanofibras. Os materiais poliméricos nessa dimensão despertam o interesse de diversos autores, pois eles apresentam, geralmente, algumas propriedades superiores a dos polímeros convencionais. A superioridade das características desse material é justificada pela alta área superficial, ou seja, o aumento de átomos na superfície. No caso da polianilina, a razão de aspecto, isto é, a razão entre o diâmetro da fibra pelo seu

comprimento, é elevada, proporcionando aumento na condutividade elétrica da nanofibra (Oyharçabal et al., 2012).

A morfologia e as propriedades da polianilina são determinadas a partir dos métodos de síntese. Métodos de polimerização interfacial e de mistura rápida são os mais indicados para a obtenção de nanofibras de polianilina pura e de alta qualidade. Esses métodos controlam o crescimento secundário da PAni, evitando o crescimento de estruturas irregulares. O pH reacional também interfere na morfologia do polímero final. Quando a anilina é oxidada em pH elevado, nanofibras de polianilina são formadas. Quando o pH está entre 3 e 4, tem-se a formação de nanoesferas de PAni, que são largamente aplicadas em área médica, no encapsulamento e na liberação de medicamentos (Stejskal et al., 2010).

Outro método eficiente para produzir nanoestruturas de PAni de uma dimensão consiste no uso de *soft templates*. O método de *soft template* é baseado no processo de auto-montagem do monômero. Este é dirigido pelas moléculas do *soft template*, que são seletivamente controladas por interações covalentes. Os *soft templates* mais comuns são os surfactantes, líquidos iônicos, ácidos anfifílicos, entre outros (Pahovnik et al., 2013). Zhang e seus colaboradores (2003) estudaram a atuação de um dopante com função de surfactante como *soft template* na síntese da PAni. Eles relataram que quando é empregado um dopante-surfactante, ele facilmente forma micelas por causa de seus grupos estruturais hidrofílicos e lipofílicos. Em solução aquosa, os ácidos reagem com a anilina para formar sal anilinium no sistema reacional. Ao mesmo tempo, pode existir no meio reacional, surfactante, sal de *anilinium* e anilina livre (coexistente por causa do excesso de anilina inicialmente usado). Então, micelas esféricas como *templates* podem ser formadas. Os cátions *anilinium* podem ser solubilizados na interface micela-água para formar a micela A ou parte da anilina livre pode difundir dentro das micelas para formar a micela B, Figura 3.12. Com o processo de polimerização, as micelas podem se transformar em formas cilíndricas através de procedimentos de alongamento. As micelas A e B foram assumidas como *templates* podendo formar nanotubos e nanofibras, respectivamente. O esquema do mecanismo de formação das nanoestruturas da PAni, em um processo de automontagem, está apresentado na Figura 3.12.

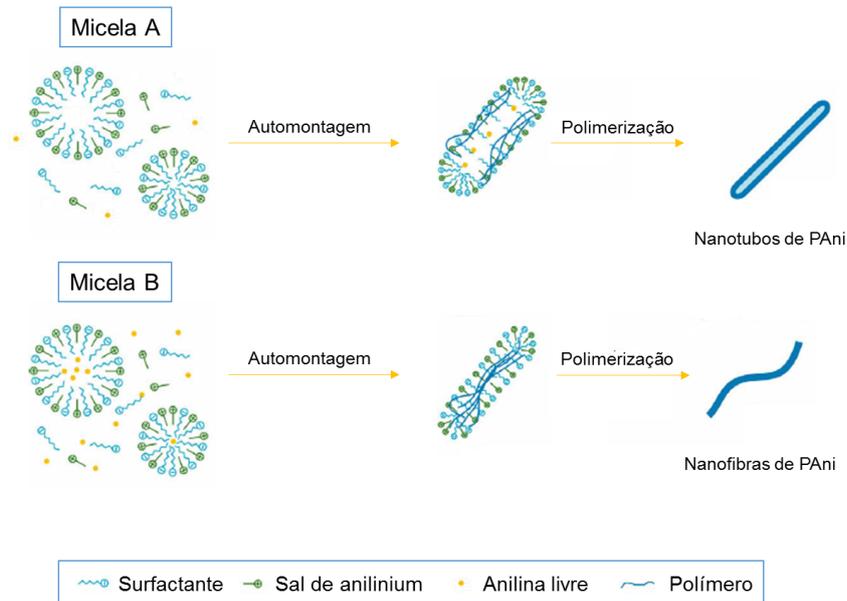


Figura 3.12. Esquema do processo de automontagem das nanoestruturas de Pani, utilizando surfactante (adaptado de Zhang et al., 2003, Xia et al., 2010).

Pesquisadores (Anilkumar e Jayakannan, 2007) reportaram o uso de uma molécula dopante anfílica a base de cardanol, funcionalizado com grupo funcional do ácido sulfônico, na síntese da PANi. Devido a função de surfactante e a estrutura anfílica do cardanol, micelas esféricas foram formadas em meio aquoso. Além disso, os autores concluíram que materiais dopados com ácido sulfônico apresentam alta sensibilidade à formação de micelas em água, influenciando a estabilidade das mesmas. O complexo dopante-anilina, presente no sistema reacional, existe em mais de uma forma supramolecular de agregado como bicamadas e micelas. Como resultado, microesferas agregadas, nanofibras e nanotubos foram obtidos conforme a variação da razão dopante/monômero, com valores de condutividade elétrica variando de 6×10^{-6} até $6,6 \times 10^{-2}$ S/cm.

A polianilina possui estrutura semicristalina, sendo a região cristalina, de natureza metálica, a responsável pela condução elétrica. As transições eletrônicas ocorrem devido à estrutura ordenada dessa região. Porém, a estrutura cristalina está dispersa em uma região amorfa, desordenada, não condutiva que pode influenciar negativamente a mobilidade dos transportadores de carga (Bhadra et al., 2009). Devido, principalmente, as propriedades elétricas da polianilina, ela é utilizada, desde a sua forma particulada, convencional, até a sua forma

nanométrica, no preparo de compósitos e blendas. Por ser insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, ela pode ser dispersa em uma matriz polimérica, como se fosse uma carga inorgânica. As nanofibras de polianilina têm sido utilizadas no preparo de nanocompósitos poliméricos de resina epóxi. A combinação das propriedades mecânicas e térmicas da resina epóxi com as excelentes propriedades elétricas das nanofibras de polianilina resultam em nanocompósitos poliméricos que podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos, materiais para blindagem eletromagnética e adesivos condutivos (Oyharçabal et al., 2012).

Entre os estudos de compósitos formados por resina epóxi e PAni, destaca-se o trabalho de Jang et al. (2005) que sintetizou nanofibras de polianilina a partir de polimerização por dispersão. Essas nanofibras foram utilizadas como agente de cura da resina epóxi, devido ao grupo amina presente em sua estrutura. Elas, também, atuaram como carga orgânica nos nanocompósitos poliméricos. O grupo sintetizou nanofibras de polianilina com diâmetro médio entre 21 e 53 nm e comprimento entre 0,5 e 1,0 mm. O grupo de pesquisadores produziu o nanomaterial com elevado rendimento (>95%) usando o método de polimerização por dispersão. O comportamento de cura dos nanocompósitos poliméricos apresentou característica semelhante à da resina epóxi convencional. A incorporação de carga condutiva resultou em um material curado com elevada condutividade elétrica e maior estabilidade térmica em relação a resina epóxi de partida.

A facilidade do processo dopagem/desdopagem da PAni, assim como seu baixo custo fazem dela um potencial para aplicações em supercapacitores. Com o objetivo de preparar-se supercapacitores de elevado desempenho utiliza-se um material híbrido, como por exemplo, PAni e óxido de grafeno. O uso do material híbrido na produção de supercapacitores foi investigado. Como resultado constatou-se que um maior valor de capacitância específica (746 F.g^{-1}) foi obtido para o material híbrido, sendo esse valor duas vezes maior do que o encontrado para a PAni pura. A combinação de PAni com óxido de grafeno resultou em um promissor material para armazenamento de energia, mais especificamente, nas aplicações em supercapacitores, células solares, baterias recarregáveis e células combustíveis (Wang et al., 2016).

3.6. Grafeno

O grafite é um mineral natural de coloração cinza e aspecto metálico, extremamente abundante no território brasileiro. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de grafite, sendo a produção liderada pela China e Índia (USGS, 2016). Derivado do carbono, o grafite, à pressão ambiente, apresenta a configuração mais estável desse elemento químico. Destaca-se por ser um bom condutor elétrico, razoavelmente maleável e altamente anisotrópico (Ke e Wang, 2016).

A estrutura química do grafite é caracterizada por camadas de redes cristalinas, na forma de favos de mel (*honeycomb lattice*), compostas por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal (Figura 3.13). A interação química entre os átomos de carbono acontece através de ligações covalentes, para os átomos no mesmo plano. As estruturas laminares são ligadas fracamente a partir de forças de van der Waals. As células unitárias hexagonais de carbono apresentam distância lamelar equivalente a 3,35 Å. O comprimento das ligações no mesmo plano corresponde a 1,45 Å. Cada lâmina de grafite possui configuração de elétrons 2s, 2p_x e 2p_y que formam três orbitais híbridos sp² planares, separados por um ângulo de 120°. A sobreposição desses orbitais conduz à formação de ligações covalentes do tipo σ (sigma) entre os átomos de carbono planares, que são responsáveis pelas propriedades estruturais do grafite. Os átomos de carbono perpendiculares se encontram no orbital não hibridizado, 2p_z, e formam um orbital deslocalizado de simetria do tipo π (pi). Essas ligações π deslocalizadas conferem ao grafite excelentes propriedades elétricas, pois os elétrons nesse orbital são fracamente ligados e podem, facilmente, saltar entre os átomos vizinhos (Chung, 2002).

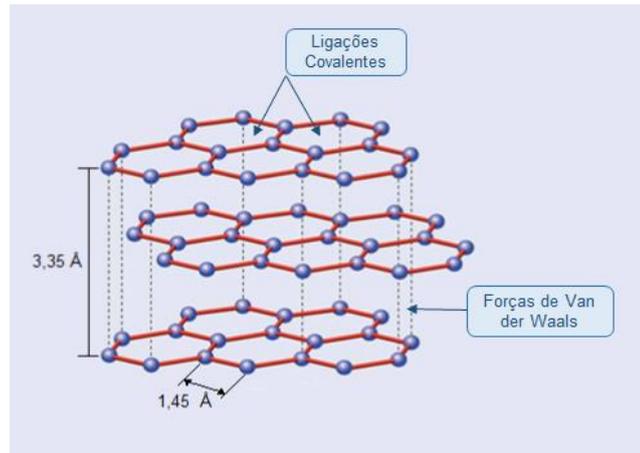


Figura 3.13. Estrutura química do grafite (adaptada de Chung, 2002).

Cada estrutura laminar e planar do grafite é denominada de grafeno, ou seja, o grafite consiste no empilhamento de diversas lâminas de grafeno. Logo, o grafeno pode ser definido como uma monocamada planar de átomos de carbono fortemente empacotados em uma rede bidimensional (2D). Apesar de ser estudado teoricamente pela comunidade científica há muitos anos, o grafeno foi obtido experimentalmente pela primeira vez em 2004, por Geim e Novoselov. Pesquisadores acreditavam que o cristal em uma rede bidimensional seria termodinamicamente instável. Seus argumentos teóricos eram baseados no fato de que as vibrações térmicas fora do plano atingiriam amplitudes comparáveis as distâncias interatômicas no cristal, o que, conseqüentemente, levaria ao rompimento das estruturas de grafeno em temperaturas superiores a 0 K. Porém, contradizendo as teorias relatadas, os ganhadores do prêmio Nobel de 2010 foram capazes de obter experimentalmente uma folha de grafeno e estabilizá-la em um substrato de silício. Os cientistas da Universidade de Manchester utilizaram um método simples, baseado no processo de esfoliação mecânica que consiste em separar as camadas atômicas individuais do grafeno a partir de flocos de grafite, usando fita adesiva. Como resultado, monocamadas de grafeno com baixo número de defeitos foram obtidas a partir de uma técnica relativamente fácil e de baixo custo (Geim e Novoselov, 2007).

Após a descoberta experimental das folhas carbonáceas cristalinas e de espessura monoatômica, o grafeno foi prontamente estudado e caracterizado, e inúmeras propriedades físicas e químicas únicas foram relatadas. O grafeno

destaca-se pelas seguintes propriedades: extraordinária condutividade elétrica e térmica, alto módulo de Young, alta transparência, forte elasticidade, estabilidade química, área de superfície específica teórica superior à $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ com grande razão de aspecto, maior que 2000 (Chen et al., 2016B; Tan e Thomas, 2016). Em virtude dessas propriedades, o grafeno encontra diversos campos de aplicações como em supercapacitores (Ke e Wang, 2016), armazenamento de energia como células solares, baterias de Li-íon (Bak et al., 2016; Yan et al., 2016), biossensores (Rabti et al., 2016), entre outros.

Desde a descoberta do grafeno pelo método de esfoliação mecânica, diversas estratégias de síntese de grafeno vêm sendo desenvolvidas para adaptar a grande demanda, uma vez que, a técnica apresentada em 2004 produz material de alta qualidade e é reprodutível, porém, a escala de produção é pequena, tornando o produto final caro. Os pesquisadores têm desenvolvido vários métodos de preparação do grafeno, tais como, esfoliação química de grafite, crescimento epitaxial, deposição por vapor químico, redução do óxido de grafite, pirólise de líquidos iônicos, entre outros (Zhao et al., 2016; Lee et al., 2016).

Entre os diversos processos de obtenção do grafeno, uma técnica promissora pela sua facilidade, baixo custo e potencial aplicação em larga escala é a oxidação química do floco/pó de grafite seguida esfoliação do óxido de grafite e da redução do óxido de grafeno. O processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido ocorre em três etapas, esquematizadas na Figura 3.14.

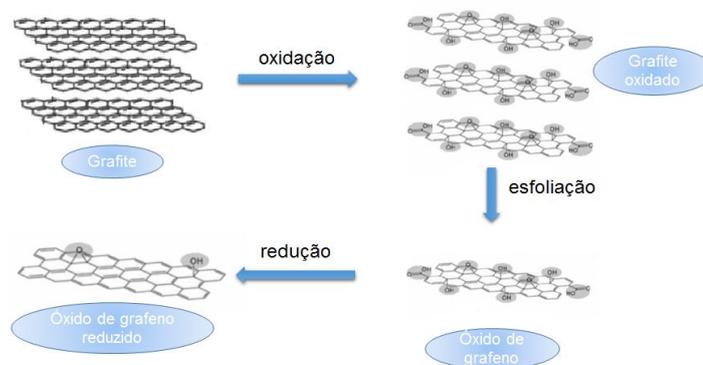


Figura 3.14. Esquematização do processo de formação do óxido de grafeno reduzido a partir da esfoliação química do grafite em flocos (adaptada de Chua e Pumera, 2014).

Processo de oxidação do grafite: O grafite oxidado é obtido a partir da oxidação do grafite em flocos, onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , utilizando agentes oxidantes e ácidos fortes. Durante essa etapa, ocorre a oxidação das ligações duplas entre os átomos de carbono das folhas de grafeno, resultando na formação de grupos funcionais oxigenados (grupo epóxi, carboxilas e hidroxilas) na sua superfície. A superfície da folha de grafeno do grafite oxidado contém os grupos epóxi e hidroxilas, enquanto que o grupo carboxila localiza-se nas bordas (Chen et al., 2016B; Dreyer et al., 2010). Devido à presença desses átomos, o grafite oxidado é hidrofílico, pois os grupos epóxi e hidroxilas podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água (Wei et al., 2015).

Processo de esfoliação de óxido de grafite: O óxido de grafeno (OG) é originado com a quebra das ligações entre as lâminas de grafite, diminuindo o empilhamento das folhas de grafeno. Essa quebra ocorre quando o grafite oxidado é submetido ao processo de ultrassom. O grafite oxidado e OG são quimicamente iguais e se diferem estruturalmente. A diferença consiste no número de folhas de grafeno empilhadas. O OG apresenta monolâminas de grafeno ou pequeno empilhamento, enquanto que no grafite oxidado a quantidade de monolâminas empilhadas é maior (Dreyer et al., 2010).

Processo de redução do óxido de grafeno: O OG pode ser reduzido a partir do emprego de agentes redutores como borohidreto de sódio, hidroquinona e hidrazina. O processo químico utilizando a hidrazina, agente redutor convencional, não é seguro ambientalmente, pois ela é altamente tóxica e explosiva. Outra opção, além do método químico, é a redução térmica, na qual, o OG é submetido a atmosfera inerte a 1000°C por 30 segundos, e sofre uma rápida expansão térmica, resultando no óxido de grafeno reduzido. O rápido aquecimento provoca a liberação de pequenas moléculas de monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO_2) e água forçando as lâminas a se separarem (Pavoski et al., 2015). Nessa técnica, há a decomposição dos grupos funcionais oxigenados e evaporação de água (Ding et al., 2015; Ke e Wang, 2016; Dreyer et al., 2010).

3.6.1. Óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR)

Conforme abordado anteriormente, o OG consiste em uma folha de grafeno que contém em sua superfície grupos epóxi, hidroxilas, carboxilas e carbonilas. Ele é obtido a partir do grafite em condições fortemente oxidantes. Na literatura existem diversas metodologias para a síntese de OG, sendo os mais usuais o de Staudenmaier e o de Hummer. No método de Staudenmaier o grafite é oxidado em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico, juntamente com o oxidante, clorato de potássio. Já, no método de Hummer o OG é obtido a partir do tratamento do grafite em ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio (Zhao et al., 2016; Dreyer et al., 2010).

Devido às variações da metodologia e condições de sínteses do OG, a distribuição e composição dos grupos na superfície do OG podem variar e, com isso, a estrutura do óxido de grafeno, ainda, não é bem definida. Existem diversos modelos estruturais que visam explicar a distribuição dos grupos oxigenados do OG, entre os modelos propostos acredita-se que o de Lerf-Klimowski seja o mais adequado. Segundo esse modelo, os grupos epóxi e hidroxilas estariam presentes no plano basal do OG, enquanto que os grupos carboxilas e carbonilas seriam dispostos nas bordas, Figura 3.15 (Chen et al., 2016B; Dreyer et al., 2010).

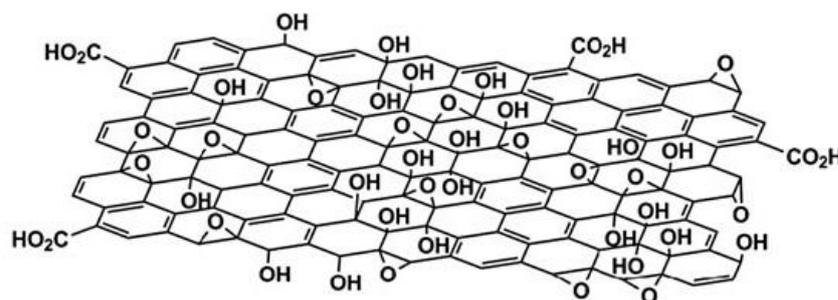


Figura 3.15. Estrutura do óxido de grafeno segundo Lerf-Klimowski (adaptada de Dreyer et al., 2010).

O OG pode ser facilmente reduzido a partir de um tratamento térmico ou químico, no qual a estrutura e as propriedades elétricas do grafeno podem ser restauradas (Schöche et al., 2017). Os processos de redução térmicos e químicos do óxido de grafeno apresentam como desvantagens o surgimento de defeitos nas estruturas das monolâminas de grafeno devido à decomposição dos grupos

funcionais oxigenados, e a toxicidade da reação por causa do uso de solventes, respectivamente. Com o objetivo de contornar esses problemas, pesquisadores vêm buscando desenvolver sínteses de redução de óxido de grafeno utilizando agentes não tóxicos como açúcar, vitamina C e chá verde (Ke e Wang, 2016, Zhu et al. 2010, Gao et al. 2010, Akhavan et al. 2012).

A estrutura e o número de empilhamento de lâminas de OGR são muito semelhantes aos do grafeno puro. Porém, existem algumas diferenças estruturais entre eles em virtude da presença de alguns grupos funcionais de oxigênio formados durante a oxidação do OG que não foram totalmente reduzidos. As propriedades térmicas, mecânicas e elétricas do OGR também se assemelham as do grafeno puro (Dreyer et al., 2010).

O OG apresenta como vantagem em relação ao OGR a solubilidade em água e em outros solventes. Os grupos funcionais oxigenados do OG fornecem característica hidrofílica, favorecendo a dispersão estável do material em água. Essa característica é favorável para a preparação de nanocompósitos, uma vez que, o material pode ser disperso mais facilmente na matriz polimérica do que o OGR (Hou et al., 2018). Em relação a propriedade elétrica, o OGR apresenta valores de condutividade elétrica superior ao do OG. Os grupos funcionais oxigenados presentes em OG quebram a rede de ligação sp^2 das folhas de grafeno e convertem o material de um estado condutor para um estado inferior de condutividade elétrica (Schöche et al., 2017). Ainda, OGR pode ser produzido a partir de processos de baixo custo, apresenta alto rendimento e capacidade de processamento em temperaturas ambientes (Kim e Kim, 2017). O desempenho eletroquímico de materiais híbridos em relação a materiais puros é superior em razão da condutividade e dos locais ativos para o transporte de elétrons, ao efeito sinérgico dos componentes, a difusão iônica dentro do material híbrido e ao fornecimento de alta capacitância específica para o material híbrido (Zhu et al., 2016).

Os derivados do grafeno encontram uma vasta aplicação em eletrodos de baterias, capacitores de dupla camada, células solares e biosensores. Além disso, tanto o OG quanto o OGR podem ser empregados em matrizes macroscópicas formando compósitos e aumentando a elasticidade, resistência à tensão,

condutividade elétrica e estabilidade térmica do polímero de partida (Ke e Wang, 2016; Dreyer et al., 2010).

3.7. Material híbrido de polianilina e óxido de grafeno

O material híbrido formado por PANi e derivados de grafeno destaca-se por suas propriedades elétricas e físicas. Um aspecto importante para o desenvolvimento desses materiais é manter o óxido de grafeno com um número pequeno de empilhamento de lâminas, inferior a 10 unidades, para garantir a sua dispersão homogênea na PANi. Uma dispersão uniforme do óxido de grafeno na matriz polimérica favorece a formação de uma rede, mais eficiente, para o transporte de cargas. Um sistema bem disperso faz com que o óxido de grafeno tenha uma alta área superficial, fato que contribui para a formação de um material com excelentes propriedades mecânicas e elétricas e alta estabilidade térmica (Ji et al., 2016).

As melhoras das propriedades elétricas do material híbrido são devidas às interações $\pi - \pi$ entre as folhas de grafeno e a PANi juntamente com confinamento físico das moléculas da PANi na estrutura compactada do grafeno (Xi et al., 2016). A polimerização do material híbrido ocorre em um ambiente altamente confinado. Essa condição favorece um elevado grau de ordenação da cadeia polimérica e maior mobilidade dos transportadores de carga, em comparação a PANi pura (Ansari et al., 2014). As ligações π presentes na superfície do grafeno podem interagir fortemente com as estruturas quinóides da PANi. Essa interação facilita o processo de transferência de cargas entre os componentes do sistema e aumenta o grau de eficiência de deslocalização de elétrons, aumentando, conseqüentemente, a condutividade elétrica do material híbrido (Saini et al., 2012).

Saini et al. (2012) estudaram o mecanismo de formação do material híbrido PANi/óxido de grafeno. Quando o monômero, anilina, é adicionado na suspensão de grafeno, a anilina adere-se imediatamente a superfície do grafeno devido a interações eletrostáticas. Durante a polimerização, o grafeno fornece um elevado

número de sítios ativos para a nucleação da PANi, assim, agindo como um material de suporte.

Ansari et al. (2014) prepararam PANi com óxido de grafeno a partir de polimerização *in situ* visando formar um sistema de reação homogeneamente disperso. Ao comparar as propriedades elétricas do material sintetizado com PANi pura, valores superiores de condutividade elétrica foram obtidos, 26 S.cm^{-1} para o material híbrido e 6 S.cm^{-1} para a PANi pura. O aumento da condutividade foi justificado pelo efeito sinérgico dos materiais de partida, pois ambos são condutores elétricos, e as interações químicas entre os dois materiais. Além disso, a densidade de potência máxima do material obtido foi alta, $0,01795 \text{ W.m}^{-2}$. O material híbrido desenvolvido pelo grupo de pesquisadores pode ser potencialmente aplicado em uma variedade de dispositivos elétricos e eletrônicos, devido ao seu eficiente desempenho termoelétrico e elétrico.

A combinação do polímero condutor PANi e o material derivado de carbono OGR tem sido vastamente estudada. Liu e colaboradores (2018) reduziram o OG a partir de um processo hidrotérmico na presença de ácido ascórbico (vitamina C) e nanopartículas de carbono. O material resultante foi combinado a PANi com o objetivo de produzir material compósito de excelente comportamento eletroquímico. O emprego das nanopartículas de carbono no processo de redução de OG facilitou a separação das lâminas de grafeno e, ainda, melhorou a velocidade de transferência de íons eletrólitos ao longo dos eletrodos do filme, durante o processo de carga e descarga. Como resultado, filmes de eletrodos flexíveis, robusto com alta atividade eletroquímica foram produzidos e pode apresentar potencial aplicação em dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho.

A principal aplicação de compósitos formados por PANi e OGR é na fabricação de supercapacitores. Isto porque a PANi apresenta como vantagens alta densidade de energia, rápido processo de dopagem/desdopagem, fácil síntese e baixo custo. Porém, ela possui baixa estabilidade cíclica, o que limita sua aplicação prática. Para minimizar os efeitos dessa desvantagem, o emprego de OGR seria uma alternativa. A combinação das propriedades da PANi com a alta área superficial

específica, alta condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas do OGR favorecem as propriedades capacitativas dos compósitos (Duan et al., 2017).

Uma nova abordagem pode ser a adição de óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido na síntese *in situ* da PAni dopada com cardanol. Esses sistemas podem ser uma boa alternativa para a fabricação de materiais híbridos com melhores propriedades elétricas. Além do mais, a dispersão dessas cargas condutivas híbridas em matrizes poliméricas pode resultar em um material com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas promissoras para diversas aplicações.

Neste trabalho foram desenvolvidas metodologias de preparo de materiais condutivos a partir de fenóis provenientes de fontes renováveis. A influência do LCC nas propriedades finais da PAni dopada com HCl foi investigada. Além disso, polianilina dopada com cardanol foi sintetizada e suas propriedades finais foram comparadas com PAni dopadas com ácidos convencionais. A metodologia de polimerização da anilina empregando cardanol como dopante principal também foi utilizada para preparar materiais híbridos com OG e OGR. O cardanol foi adicionado à polimerização do pré-polímero de benzoxazina comercial e compósitos foram preparados utilizando resina benzoxazina comercial e dois tipos distintos de PAni: PAni.HCl e PAni.cardanol.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo referente a parte experimental foi dividido em cinco partes. A primeira parte refere-se à preparação de PANi.HCl (dopada com HCl) sintetizada *in situ* na presença do LCC. A segunda parte compreende a obtenção do cardanol a partir do LCC. A terceira parte engloba o emprego do cardanol e do LCC técnico como dopantes primários da PANi. A quarta parte trata-se da preparação de material híbrido de PANi dopada com cardanol e derivados de grafeno (OG e OGR). A última parte consiste na preparação de benzoxazinas curadas com cardanol, seja ele puro ou presente na composição de PANi.cardanol. A Tabela 4.1 apresenta a listagem dos reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1. Lista de reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

Produto	Fórmula	Procedência	Grau de Pureza (%)
Acetato de etila	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	Synth	99,80
Acetonitrila	CH ₃ CN	Merck	99,90
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	Merck	99,90
Ácido clorídrico	HCl	Merck	37,00
Ácido dodecilbenzenosulfônico	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	Sigma-Aldrich	95,00
Ácido p-toluenosulfônico	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	Sigma-Aldrich	98,50
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	Sigma-Aldrich	99,50
Cloreto férrico	FeCl ₃	Sigma-Aldrich	99,99
Clorofórmio	CHCl ₃	Synth	99,80
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Vetec	99,50
Jeffamine ED 600		Huntsman	
N-hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Carlos Erba Reagents	99,00

(continuação)

Produto	Fórmula	Procedência	Grau de Pureza (%)
Paraformaldeído	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Sigma-Aldrich	Grau reagente
Persulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sigma-Aldrich	98,00
Pré-polímero benzoxazina comercial Araldite® LZ8291		Huntsman	

4.1. Síntese da PAni na presença do LCC técnico

A PAni foi sintetizada na presença e na ausência do LCC usando HCl como dopante primário e mistura de oxidantes, persulfato de amônio (APS) e cloreto férrico (FeCl_3), conforme metodologia descrita por Jang et al. (2005). Em um enrlenmeyer, HCl 37% (71,2 mmol), anilina (21,48 mmol), previamente destilada, e uma quantidade pré-determinada de LCC técnico (0, 10, 25 e 40%, m/m, em relação a massa de anilina) foram dispersos em 200 mL de água destilada. Então, APS (21,0 mmol) e FeCl_3 (13,8 mmol) foram adicionados a solução. A reação ocorreu a 25°C, com agitação contínua, por 60 minutos. Um sólido de coloração verde escuro foi obtido e lavado com etanol e água para remover os oligômeros, e, então, seco por 48 horas, em dessecador. A razão [dopante]:[anilina] foi fixada em 3,3.

Além da influência da concentração de LCC técnico na síntese da PAni, os efeitos dos parâmetros experimentais, tais como tempo (30, 60 e 120 minutos) e temperatura (0, 25 e 55 °C) de reação também foram investigados, com o objetivo de verificar qual a melhor condição de síntese para a formação de nanofibras condutivas de PAni.

4.2. Obtenção do cardanol a partir do LCC técnico

4.2.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)

Para determinar o melhor solvente para extrair os compostos fenólicos de cardanol a partir do LCC técnico, doado por Vernisul, foram realizadas análises de cromatografia em camada delgada (CCD). A análise por CCD é, frequentemente, utilizada por sua simplicidade, versatilidade, alta velocidade, boa sensibilidade e

preparação de amostras simples. A técnica consiste na separação dos compostos por capilaridade com o auxílio de um solvente (fase móvel) em uma camada de adsorvente (fase estacionária) (Shawky, 2016; Machado, 2015).

Os compostos fenólicos do LCC técnico, assim como as frações da obtidas por cromatografia por coluna, foram analisados por CCD utilizando uma placa cromatográfica de sílica gel (sílica gel 60 F₂₅₄, Flexible plates for TLC, Alumínio, 250 µm layer – Whatman), como fase estacionária, e as fases móveis descritas na Tabela 4.2. A amostra foi aplicada na placa cromatográfica, a 0,5 cm da borda inferior, com o auxílio de um tubo capilar. Então, a placa cromatográfica foi colocada dentro de uma cuba cromatográfica, que continha a fase móvel. A cuba cromatográfica foi fechada e iniciou-se o processo de eluição. Após completa eluição e retirada da cuba, a placa cromatográfica foi visualizada em gabinete revelador (dist GRC-03) de lanterna ultravioleta, com comprimento de onda de 254 e 365 nm. Para identificar o melhor eluente a ser empregado na extração do cardanol, as placas cromatográficas de cada fase móvel foram comparadas com o padrão do cardanol apresentado na literatura (Tyman et al., 1989).

Tabela 4.2. Relação das fases móveis e suas proporções utilizadas na cromatografia em camada delgada.

Eluente	Proporção de mistura (%)
n-Hexano	100
n-Hexano : Diclorometano	80:20; 60:40; 40:60; 20:80
Diclorometano: Acetato de etila	50:50; 30:70; 10:90
Acetato de etila	100
Diclorometano	100
n-Hexano : Clorofórmio	50:50
Clorórmio : Acetato de etila	95:5

4.2.2. Cromatografia em coluna (CC)

Cada composto fenólico presente no LCC técnico apresenta propriedades diferentes entre si e aplicações específicas. Logo, é de extrema importância isolar e

purificar esses compostos. A cromatografia em coluna (CC) é um excelente e fácil método de separação de compostos de uma mistura líquida. A CC é baseada na capacidade de adsorção e polaridade dos compostos (Yuliana et al., 2014).

A CC foi realizada em coluna de 30 cm de altura e 3 cm de diâmetro, utilizando sílica gel 60 (70-230 mesh, Fluka), como fase estacionária, e a mistura de solventes, clorofórmio: acetato de etila (95:5), como fase móvel, com o intuito de isolar o cardanol do líquido bruto. A escolha da fase móvel foi realizada a partir da análise preliminar por CCD, comparando os compostos obtidos para cada eluente com os compostos obtidos apresentados na literatura, empregando mesma técnica (Tyman et al., 1989). Em uma coluna cromatográfica, o adsorvente seco (sílica gel 60) foi colocado, preenchendo dois terços da capacidade da coluna, e então empacotado. Lentamente, com um auxílio de uma pipeta, o LCC técnico (10 mL) foi colocado dentro da coluna, com o objetivo de não formar rachaduras no adsorvente. Após toda a amostra estar em contato com sílica, a mistura de eluentes (200 mL) foi vertida de forma contínua. As frações obtidas foram analisadas por CCD, e aquelas que apresentaram CCD semelhantes foram reunidas. O solvente, presente em cada fração, foi evaporado e condensado com o emprego de um rotavapor (Fisatom 802D) e, então, recolhido com o objetivo de ser reaproveitado nos demais ensaios de separação dos compostos fenólicos.

4.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

As frações obtidas por CC, referente a separação do cardanol, foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A CLAE é um método de separação qualitativo, que também pode ser quantitativo, rápido de alta resolução, eficiência e sensibilidade. O objetivo dessa caracterização foi avaliar a eficiência do método de separação por coluna cromatográfica.

As análises de CLAE foram realizadas em um sistema CLAE Agilent, modelo 1200 Series com detector UV. O método de análise foi baseado na literatura (Paramashivappa et al., 2001), uma coluna C18 (Zorbax Eclipse XDB - Agilent, 4,6x250 mm, 5 µm) foi utilizada. A fase móvel foi composta por acetonitrila, água Milli-Q (Millipore) e ácido acético glacial na composição de 80:20:1,

respectivamente, em uma vazão de 1 mL / min. A absorvância foi monitorada em 280 nm e a injeção de amostra foi de 10 µL. A CLAE foi realizada no Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS.

4.2.4. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN H¹)

Os produtos obtidos por CC foram analisados por RMN H¹ em espectrômetro (Inova NMR spectrometer) com frequência de 300 MHz, em clorofórmio deuterado. A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear foi realizada na UFRGS.

4.2.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de LCC técnico e cardanol foram caracterizadas estruturalmente por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR). Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer – Spectrum One, na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram confeccionadas pastilhas da amostra misturada ao brometo de potássio (KBr), sob pressão de 10 toneladas, prensadas, em uma prensa Perkin-Elmer Instruments.

4.3. Síntese da PANi utilizando cardanol e LCC técnico como dopantes primários

A PANi foi sintetizada a partir da polimerização por dispersão, de acordo com a literatura (Jang et al., 2005). No típico procedimento, o dopante, LCC ou cardanol, (46,4 mmol) e a anilina, previamente destilada para retirar as impurezas do monômero, (14,0 mmol) foram adicionados a 100 mL de água destilada. Então, a mistura de oxidantes persulfato de amônio (10,5 mmol) e cloreto férrico (6,9 mmol) foi adicionada à solução. A reação ocorreu à temperatura de 25°C com agitação constante por 5 horas. O produto verde foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada, etanol e acetona para remover oligômeros e excesso de LCC ou cardanol. Então, o produto na forma de pó foi seco a temperatura ambiente por 48 horas e estocado em dessecador. A razão [dopante]:[anilina] foi fixada em 3,3.

O cardanol, obtido por CC, ou o LCC técnico foi utilizado como dopante primário da PANi. Além disso, empregando a mesma metodologia a PANi foi sintetizada com dopantes convencionais: HCl, APTS e ADBS, para fins comparativos. Ainda com o intuito de comparar os resultados, foi preparada uma amostra de PANi desdopada. A PANi desdopada foi preparada a partir do tratamento, com agitação por 24h, da PANi dopada (dopada com HCl) em hidróxido de amônio (0,1 M), conforme metodologia descrita por Sinha et al. (2009).

4.4. Caracterizações das amostras de PANi

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

As morfologias e dimensões das amostras de PANi sintetizadas foram investigadas por MEV-FEG no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras na forma de pó foram depositadas em *stubs* e metalizadas com ouro. A caracterização foi realizada em microscópio modelo Inspect F50 – FEI com tensão de trabalho de 10 a 20 kV e resolução de ponto de 1.2 nm.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é a mais eficiente e versátil ferramenta para caracterizar materiais em faixas especiais em escala atômica. As dimensões, principalmente o comprimento, da polianilina foram verificadas através de MET. As amostras de polianilina (0,3 g) foram dispersas em 1,0 mL de álcool etílico (95% P.A.; Vetec) e submetidas ao ultrassom por 20 minutos (QUIMIS Q335D; com frequência ultrassônica de 40 kHz). A amostra em solução foi gotejada no *grid* de carbono e colocada no desumidificador, por 24 horas, com o objetivo de retirar a umidade e evaporar o solvente. As análises foram realizadas no microscópio Tecnai GM2100F, na voltagem de aceleração de 80 kV, localizado no LabCEMM/PUCRS.

4.4.3. Medidas Elétricas

A propriedade elétrica da polianilina foi avaliada, em triplicata, pelo método de sonda por quatro pontas utilizando tensão contínua e uma fonte tensão/corrente Keithley Instruments, modelo 236 e Multimeter HP34401. A condutividade elétrica das amostras (60 mg) foi medida em pastilhas (13,4 mm de diâmetro, 1,5 mm de espessura) prensadas a frio com um pastilhador da marca Perkin Elmer com força de 10×10^4 N durante 5 minutos. Ambas as faces da amostra foram pintadas com tinta de prata para o contato elétrico. Essa caracterização foi realizada na Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Campus de Ilha Solteira.

4.4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de PANi, foram caracterizadas estruturalmente por FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR). Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca Perkin Elmer - Spectrum One, na região de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ e usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), sob pressão de 10 toneladas, prensadas, em uma prensa Perkin-Elmer Instruments.

4.4.5. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e no Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro HP Hewlett Packard 8453, em uma faixa de comprimento de onda de 200 a 1000 nm. Soluções alcoólicas de PANi foram preparadas de acordo com a metodologia apresentada por Xing et al. (2008). A amostra (10 mg) foi dispersada em 50 mL de etanol (95% P.A.; Vetec), e a solução foi submetida ao ultrassom (QUIMIS Q335D; com frequência ultrassônica de 40 kHz) por 10 minutos, para total dispersão da amostra. Da solução preparada, uma alíquota de 5 mL foi retirada e completada com 50 mL de etanol.

4.4.6. Difração de Raio-X (DRX)

A cristalinidade das amostras de PANi preparadas na ausência e presença de LCC técnico foi analisada em um difratômetro de Raio-X (XRD – Shimadzu 7000),

localizado no Laboratório de Materiais e Nanociências – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI-LMN) da PUCRS. As amostras, na forma de pó, foram acondicionadas no porta amostra do equipamento e analisadas na faixa de 5 a 60 graus. Para as análises foi utilizada a radiação Cu K α ($\lambda=0.1540$ Å) e um suporte com geometria paralela para análise de superfícies.

4.4.7. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras de polianilina preparadas na ausência e presença de LCC técnico foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA), em um equipamento Q60 (TA Instruments). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR), da PUCRS. A investigação da propriedade térmica foi feita em atmosfera inerte de nitrogênio, com temperaturas de 30 a 800°C e uma taxa de aquecimento de 20°C/min. As amostras, na forma de pó, foram acondicionadas em cadinho de alumina.

4.4.8. Medidas de Solubilidade

Para avaliar a influência do LCC técnico na solubilidade da PANi em água, adaptou-se a metodologia descrita na literatura (Wang et al., 2014). A PANi dopada (30 mg) foi adicionada a 30 mL de água destilada e submetida a ultrassom (QUIMIS Q335D; com frequência ultrassônica de 40 kHz) por 30 minutos a 25 °C. A substância não dissolvida foi separada por filtração e seca a 100°C, por uma hora e armazenada em dessecador, por 24 horas. Então, as amostras foram pesadas. Os experimentos foram realizados a 25 °C.

4.5. Preparação de materiais híbridos formados por PANi, cardanol e derivados de grafeno

4.5.1. Material híbrido PANi, cardanol/OG

O OG utilizado nessa síntese foi fornecido pelo grupo de pesquisa e preparado segundo a metodologia adaptada de Staudenmaier descrita em

Maraschin (2016). A síntese do material híbrido segue a metodologia modificada de Jang et al. (2005), conforme esquema apresentado na Figura 4.1. O cardanol (31,0 mmol), utilizado como dopante principal, e a anilina (9,4 mmol) foram misturados em 20 mL água destilada e aquecidos, sob agitação mecânica, até a solução atingir a temperatura de 50 °C, Figura 4.1.A. Paralelamente, uma solução aquosa de OG (0,01583 g/mL; Tabela 4.3) foi aquecida, sob agitação, até 50 °C. Quando a solução aquosa de OG atingiu a temperatura estabelecida, uma mistura de APS (7,0 mmol), FeCl₃ (4,6 mmol) e água destilada (26,70 mL) foi adicionada a solução de OG, o aquecimento e agitação foram mantidos por 5 minutos, Figura 4.1.B. Então, a essa solução foi adicionada a solução contendo o dopante e o monômero, e o aquecimento foi desligado, Figura 4.1.C. A reação ocorreu sem aquecimento por um período de 5 horas, com agitação. O material resultante de coloração verde foi filtrado, lavado com água destilada e etanol com o objetivo de remover oligômeros e cardanol não reagido, e armazenado em dessecador de vidro. Seis composições diferentes de PAni.cardanol/OG foram preparadas, conforme Tabela 4.3.

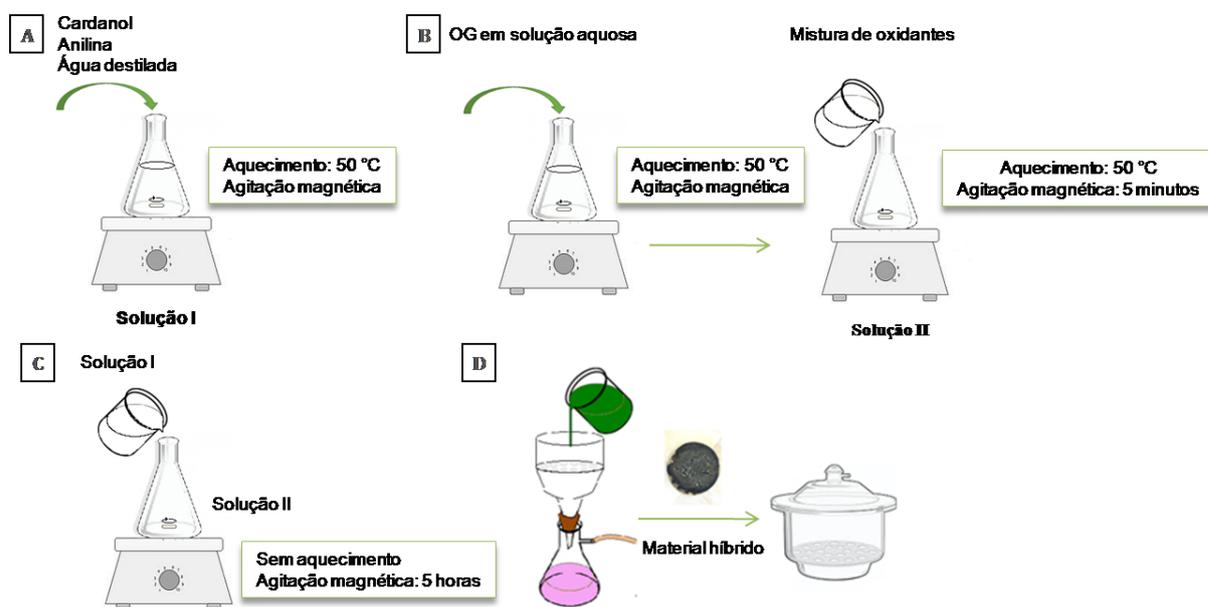


Figura 4.1. Esquema da reação de polimerização da anilina na presença de OG. Etapas: (A) Aquecimento da solução aquosa formada pelo dopante e monômero (Solução I); (B) aquecimento da solução aquosa de OG e adição dos agentes oxidantes (Solução II), (C) mistura da solução aquosa I em solução II, (D) etapa final da polimerização: lavagem, purificação e armazenamento do material híbrido resultante.

Tabela 4.3. Dados experimentais da síntese de material híbrido PAni.cardanol/OG.

Amostra	[anilina]:[OG]	Quantidade de OG (g)
PAni.cardanol	1:0	0
PAni.cardanol/OG5	1:0,05	0,0465
PAni.cardanol/OG15	1:0,15	0,1395
PAni.cardanol/OG25	1:0,25	0,2325
PAni.cardanol/OG50	1:0,50	0,4650
PAni.cardanol/OG100	1:1	0,9300

4.5.2. Material híbrido PAni.cardanol/OGR

O preparo do material híbrido composto por PAni.cardanol e OGR foi realizado de acordo com a metodologia de Jang et al. (2005), com algumas modificações. O OGR foi obtido a partir da redução térmica do OG, conforme Maraschin (2016). A anilina e o OGR, em quantidades apresentadas na Tabela 4.4, foram dispersos em água destilada (20 mL) e submetidos ao banho de ultrassom, sem aquecimento, por 2 horas, com o objetivo de permitir a adsorção do monômero de anilina sobre a superfície das folhas do OGR criando locais de nucleação. Após o tempo decorrido, cardanol (31,0 mmol) foi adicionado a dispersão OGR e anilina, e a mistura sonicada por 1 hora, a 50 °C. Então, a mistura de oxidantes APS (7,0 mmol) e FeCl₃ (4,6 mmol) foi adicionada e a sonicação foi encerrada. A reação ocorreu a 25 °C com agitação magnética por 5 horas. O material resultante foi purificado a partir da filtragem e lavagem com etanol e água destilada, e armazenado em dessecador de vidro.

Tabela 4.4. Dados experimentais da síntese de material híbrido PAni.cardanol/OGR.

Amostra	[anilina]:[OGR]	Quantidade de OGR (g)
PAni.cardanol	1:0	0
PAni.cardanol/OGR1	1:0,01	0,0093
PAni.cardanol/OGR5	1:0,05	0,0465
PAni.cardanol/OGR10	1:0,10	0,0930

4.5.3. Caracterização dos materiais híbridos PAni.cardanol/OG e PAni.cardanol/OGR

Os materiais híbridos PAni.cardanol/OG e PAni.cardanol/OGR, assim como PAni.cardanol, OG e OGR foram caracterizados estruturalmente por FTIR, UV-vis e DRX. As análises morfológicas dessas amostras foram investigadas por MEV-FEG e MET. O método de quatro pontas foi empregado para avaliar a propriedade elétrica dos materiais. As caracterizações foram realizadas conforme especificações apresentadas na seção 4.4.

4.6. Cardanol e resinas benzoxazinas

As resinas benzoxazinas foram preparadas usando pré-polímero de benzoxazina comercial LZ8291 (Hunstman) e Jeffamine® ED 600 (Hunstman) como agente de cura. O pré-polímero de benzoxazina comercial (100 g) foi aquecido a 110 °C, por 1 hora, em chapa de aquecimento (Gehaka AA-2050) e utilizando agitador mecânico (IKA RW 20 digital, 300 rpm). Então Jeffamine ED 600 (25 g) foi adicionado e a reação mantida por mais 1 minuto. A resina benzoxazina de consistência viscosa foi pincelada em chapas de aço (5x10 cm), com contra-molde de 0,7 mm de espessura, niveladas com o auxílio de uma espátula e deixadas em repouso a temperatura ambiente.

Para avaliar a influência do cardanol extraído a partir do LCC técnico nas propriedades térmicas das resinas benzoxazinas comerciais, as resinas benzoxazinas foram preparadas substituindo o Jeffamine® ED 600 por cardanol. O teor de cardanol incorporado ao pré-polímero de benzoxazina foi o mesmo do Jeffamine® ED 600, ou seja, 25%, m/m, em relação a massa inicial do pré-polímero. Os filmes de benzoxazina e cardanol também foram preparados a partir da deposição manual do material preparado sob superfícies de aço.

A influência da polianilina dopada com HCl (PAni.HCl) e da polianilina dopada com cardanol (PAni.cardanol) nas propriedades térmicas das resinas benzoxazinas foram avaliadas a partir da preparação de compósitos. Para dispersar a polianilina na matriz de benzoxazina foi necessário realizar o processo de moagem da carga em

um moinho de mão (IKA A11). A metodologia de preparo de PAni incorporada a benzoxazinas foi similar àquela descrita anteriormente nesse item. No entanto, as cargas foram adicionadas e dispersadas, por agitação mecânica, no pré-polímero de benzoxazina antes do aquecimento do sistema de reação. Os compósitos preparados foram listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Formulação utilizada para o preparo de compósitos baseados em resinas benzoxazinas e polianilina.

Amostra	Carga condutiva	Percentual de carga em relação a massa da resina benzoxazina comercial (%)
Bz	-	0
BzPAni.HCl - 1%	PAni.HCl	1
BzPAni.HCl - 3%	PAni.HCl	3
BzPAni.Card - 1%	PAni.cardanol	1
BzPAni.Card - 3%	PAni.cardanol	3

Os processos de cura dos materiais preparados com cardanol e com PAni foram investigados por calorimetria exploratória de varredura (DSC) em equipamento DSC Q20 (Ta Instruments), sob atmosfera inerte de nitrogênio com taxa de aquecimento a 10 °C/ min. Os efeitos da adição do cardanol e das polianilinas na estabilidade térmica das resinas benzoxazinas foram avaliados por análise termogravimétrica, em equipamento Q50 (TA Instruments). Os experimentos foram realizados com atmosfera inerte de nitrogênio, em faixa de temperatura de 40 a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/ min. As preparações e análises térmicas das resinas benzoxazinas e dos compósitos foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS.

5. RESULTADOS

5.1. PAni sintetizada na presença do LCC técnico

Nessa etapa do trabalho, o objetivo consistia em avaliar a influência da presença do LCC, durante a polimerização da anilina, na morfologia e nas propriedades térmicas, elétricas e morfológicas da PAni dopada com HCl (PAni.HCl). O LCC possui uma longa cadeia alifática e função de surfactante. O LCC técnico foi diretamente adicionado à síntese convencional do polímero e a influência de três parâmetros experimentais (concentração de LCC técnico, tempo e temperatura de reação) nas propriedades da PAni foram avaliados.

5.1.1. Influência da concentração de LCC técnico nas propriedades da PAni

O espectro de FTIR da PAni dopada com HCl, na presença ou não de LCC, (Figura 5.1) mostra características estruturais consistentes com a literatura. Os espectros de infravermelho das amostras apresentam características estruturais típicas da PAni na forma de sal de esmeraldina: bandas vibracionais em 1568 e 1487 cm^{-1} associadas ao estiramento C=C dos anéis quinóides (Q) e benzenóides (B), respectivamente (Zhu et al., 2012). A banda de absorção em 1294 cm^{-1} corresponde à deformação C-N da unidade benzenóide. O pico em 1118 cm^{-1} está relacionado com a vibração C-H do segmento N=Q=N (onde Q refere-se ao anel quinóide) (Mostafaei e Nasirpouri, 2014; Karpuraranjith e Thambidurai, 2016). As amostras preparadas na presença de LCC apresentam um pico em torno de 2915 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento C-H da cadeia alifática do LCC técnico (Ayad et al., 2014). De forma geral, as bandas de absorções de todas as amostras sintetizadas são aproximadamente as mesmas.

O grau de dopagem da PANi pode ser determinado a partir da razão entre as áreas dos picos Q e B. As formas isolantes da PANi, pernigranilina e leucoesmeraldina, apresentam razão da área do pico Q:B próximo a zero e acima de um, respectivamente. A razão próxima a 1, corresponde a forma condutora da PANi, sal de esmeraldina, (Silva et al., 2012). As razões entre a intensidade dos picos Q e B das amostras de PANi preparadas com diferentes concentrações de LCC estão próximos a um, confirmando a forma dopada e condutora da PANi, sal de esmeraldina.

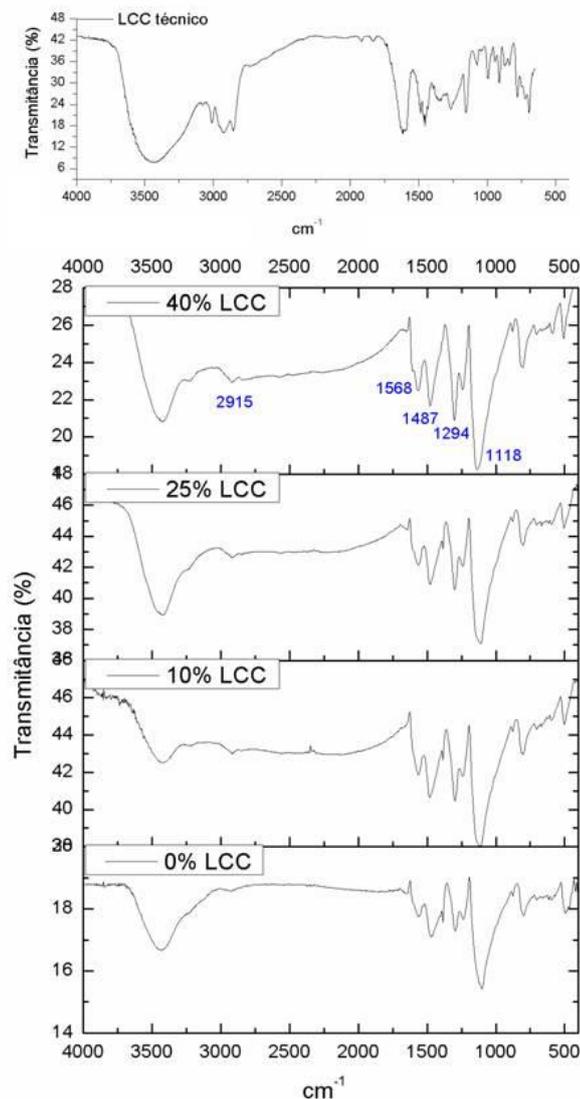


Figura 5.1. Espectro de FTIR do LCC técnico e das nanofibras de PANi.HCl sintetizadas com e sem o LCC.

O espectro de UV-Vis das amostras investigadas está apresentado na Figura 5.2. Esse espectro apresenta três bandas de absorção características do sal de

esmeraldina nas regiões de comprimento de onda em 340-370, 400-440 e 790-850 nm. A primeira banda de absorção é atribuída às transições π - π^* , envolvendo os anéis benzenóides. A segunda região representa a transição polaron- π^* e a terceira banda de absorção é atribuída à transição π -polaron. Normalmente, as duas primeiras bandas de absorção podem aparecer combinadas em um único pico distorcido, com o máximo localizado entre as duas primeiras bandas de absorção (Han et al., 2007; Rao et al., 2017). A intensidade entre as bandas de absorção relacionadas ao polaron diminui com a adição da maior quantidade de LCC. Este fenômeno pode estar relacionado a dopagem efetiva da cadeia polimérica (Han et al., 2002). A relação entre as bandas de absorção das transições π -polaron (790 - 850 nm) e π - π^* de benzenóides (340-370 nm) estima o nível de dopagem da PAni (Han et al., 2002; Han et al., 2009). Os valores entre a relação dessas bandas de absorção são de 0,91, 0,90 e 0,76 para a adição de 0%, 25% e 40% de LCC, respectivamente. A amostra com 40% de LCC mostra menor nível de dopagem, e, portanto, espera-se que tenha menor condutividade elétrica.

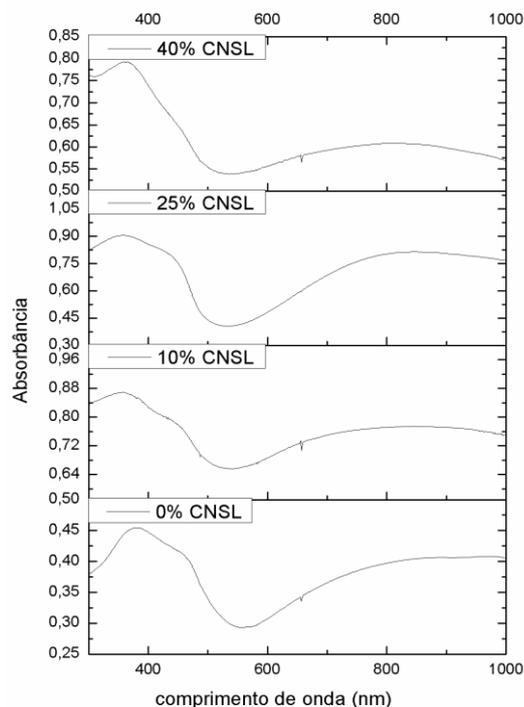


Figura 5.2. Espectro de UV-vis das nanofibras de PAni.HCl preparadas com e sem LCC.

A influência da presença do LCC na morfologia da PAni pode ser avaliada por meio de micrografias de MEV-FEG. A Figura 5.3 mostra que a PAni produzida sem

o LCC apresenta morfologia predominantemente formada por aglomerados, enquanto que o aumento da concentração de LCC favorece a formação de nanofibras. A morfologia de aglomerados da PANi sintetizada sem a adição de LCC pode ser explicada pela formação de micelas instáveis do complexo dopante-anilina em sistema aquoso. A adição de LCC pode levar a uma interação ácido-base entre o LCC e os sais de anilina, em meio reacional aquoso, para formar micelas cilíndricas estáveis (Anilkumar e Jayakannan, 2009). Portanto, LCC, pode atuar como *soft template* e promover a formação de nanofibras de PANi com dimensões controladas através do processo de auto-montagem (Grover et al., 2016).

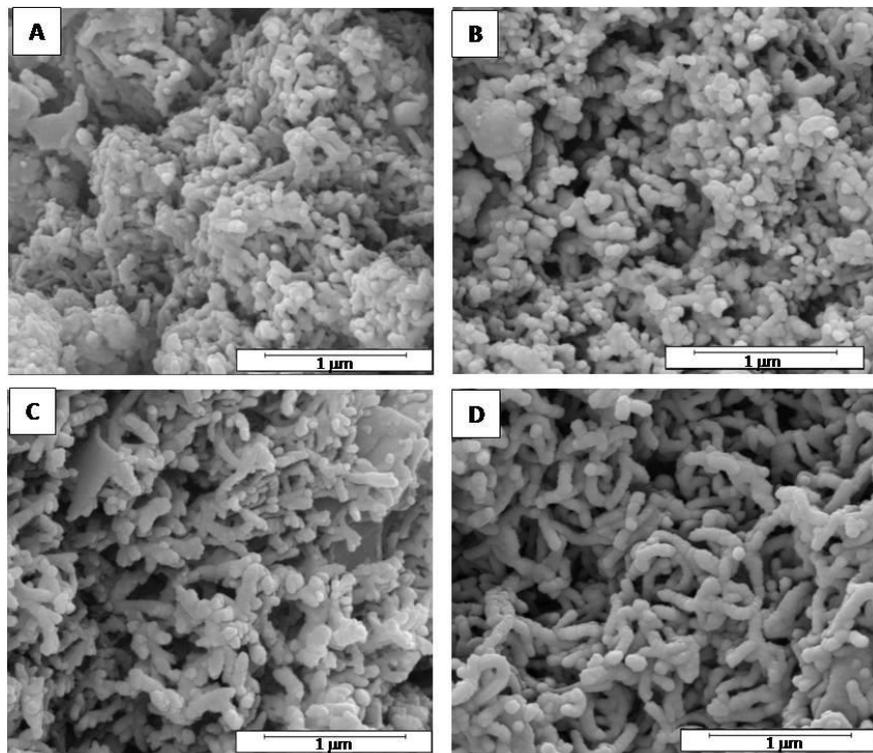


Figura 5.3. Micrografias eletrônicas de MEV-FEG das polianilinas sintetizadas com: (A) 0%, (B) 10% (C) 25% e (D) 40% de LCC.

A Figura 5.4 apresenta as imagens de MET da amostra de PANi na presença de 25% de LCC. A morfologia na forma de fibras é identificada, predominando a presença de fibras dispersas e interconectadas, com diâmetro médio em torno de 60 nm e comprimento médio de 1053 nm, resultando em uma razão de aspecto igual a 17,55.

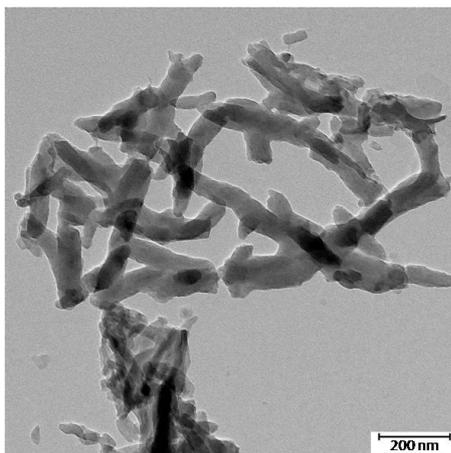


Figura 5.4. Micrografia de MET da PAni sintetizada na presença de 25% de LCC.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de condutividade elétrica do polímero sintetizado na ausência e na presença do LCC. Os valores de condutividade elétrica encontrados estão na mesma magnitude dos apresentados na literatura (Yin e Yan, 2011; Qiu et al., 2010; Grover et al., 2016). Com a adição de LCC, as propriedades elétricas da PAni diminuem, mas ainda permanecem na faixa de semicondutores. Esse resultado é esperado e pode ser explicado pela estrutura química do LCC. Especificamente, o LCC caracteriza-se por uma longa cadeia alifática ligada a um anel aromático. Os compostos de longas cadeias podem atuar como plastificantes, aumentando o espaçamento entre as cadeias poliméricas, deste modo, diminuindo a cristalinidade e aumentando a solubilidade do polímero final. O aumento do espaçamento entre as cadeias poliméricas reduz a mobilidade dos transportadores de carga (Sinha et al., 2009). Além do que, a inserção do LCC também afeta a eficiência de dopagem da PAni como mostra a Figura 5.2. A associação desses efeitos resulta na diminuição da condutividade elétrica da PAni, principalmente, para a amostra contendo 40% de LCC.

Tabela 5.1. Solubilidade, propriedades elétricas, térmicas e dados de DRX da PAni sintetizada com e sem LCC.

Percentual de LCC (%)	Condutividade Elétrica (S.cm ⁻¹)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	[I _{25°}]:[I _{19°}]	Solubilidade da PAni, em água a 25 °C (%)
0	2,6 x 10 ⁰	327	408	6	8
10	1,3 x 10 ⁻²	349	438	3	90
25	8,1 x 10 ⁻¹	350	443	2	94
40	2,3 x 10 ⁻³	352	447	1	97

Os padrões de DRX da Figura 5.5 mostra que a PANi preparada sem LCC exibe quatro picos de difração com distintas intensidades localizados em $2\theta \approx 6^\circ$, 15° , 19° e 25° como descrito na literatura (Neelgund et al., 2016; Yan et al., 2016). Os picos de difração localizados em $2\theta \approx 6^\circ$ e 15° desaparecem com a adição de LCC, indicando menor organização da cadeia polimérica. A razão entre a intensidades dos picos de difração 25° e 19° , $[I_{25^\circ}]:[I_{19^\circ}]$, indica a cristalinidade da PANi, quanto maior o valor dessa razão, melhor é a ordenação na estrutura cristalina (Grover et al., 2016). A Tabela 5.1 mostra os valores da razão $[I_{19^\circ}]:[I_{25^\circ}]$ dos materiais preparados. Maior cristalinidade é observada no polímero preparado sem a adição de LCC. Isto porque, o LCC pode atuar como plastificante da PANi, e, por conseguinte, as nanofibras de PANi que contém a maior quantidade de LCC tem menor cristalinidade. Esses resultados são coerentes com os valores de condutividade elétrica encontrados. Como discutido, menor cristalinidade resulta em menor condutividade elétrica (Bhadra e Khastgir, 2009).

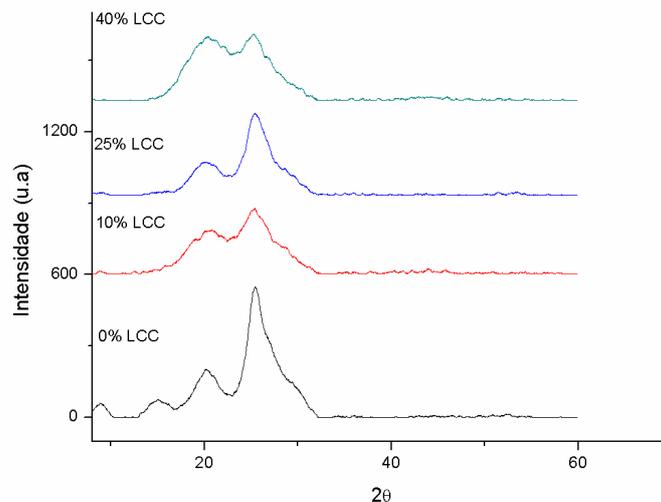


Figura 5.5. Padrões de DRX para as nanofibras de PANi sintetizadas com 0,10, 25 e 40% de LCC.

A principal desvantagem da PANi condutora, na forma de sal de esmeraldina, é a insolubilidade em água e em solventes orgânicos, além da incompatibilidade com diversos polímeros convencionais, devido ao seu elevado teor de aromaticidade (Silva et al., 2012). As solubilidades das amostras de PANi, preparadas na ausência e presença de LCC, foram avaliadas e os resultados estão apresentados na Tabela 5.1 e Figura 5.6. A Tabela 5.1 indica que a presença de LCC aumentou significativamente a solubilidade da PANi em água. O tamanho da

cadeia lateral do LCC promove a separação entre as cadeias, facilitando a penetração das moléculas do solvente nos *clusters* da cadeia polimérica (Sinha et al., 2009).

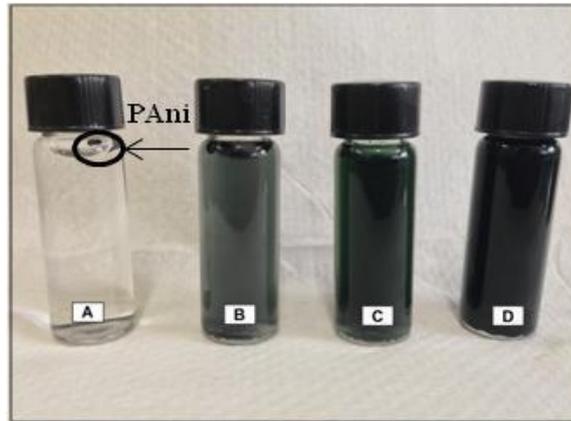


Figura 5.6. Solubilidade em água a 25 °C de 0,25 mg de PANi sintetizada com: (A) 0% LCC; (B) 10% LCC, (C) 25% LCC e (C) 40% LCC.

A Figura 5.7 mostra as curvas de TGA das nanofibras de PANi sintetizadas em diferentes concentrações de LCC. As análises térmicas da PANi pura e com diferentes concentrações de LCC foram estudadas para avaliar as possíveis interferências que o LCC possa provocar na estabilidade térmica do polímero nanoestruturado. Existem quatro estágios de perda de massa para a PANi, independente das condições experimentais. A diminuição inicial de massa da PANi, entre 50°C e 100°C, pode ser atribuída a perda de moléculas de água por evaporação. O segundo estágio de perda de massa entre 100 e 250°C se deve ao HCl livre (dopante não ligado) e a eliminação dos oligômeros de baixa massa molecular. O terceiro estágio que ocorre entre 250 e 300°C está relacionado com a perda do dopante principal, HCl. O último estágio entre 300 e 700°C representa a degradação do polímero. A PANi é degradada em torno de 700°C (Basso et al., 2014; Nobrega et al., 2015). A Tabela 5.1 mostra que o acréscimo na concentração de LCC na síntese das nanofibras de PANi leva ao aumento da temperatura no início da perda de massa (T_{onset}) e da temperatura de taxa máxima de perda de massa (T_{max}) em comparação a PANi sem o LCC. As temperaturas T_{onset} e T_{max} aumentaram, aproximadamente, 25 °C e 40 °C, respectivamente, quando usado 25% e 40% de LCC. Esses resultados indicam que o LCC melhorou significativamente a estabilidade térmica das nanofibras de PANi.

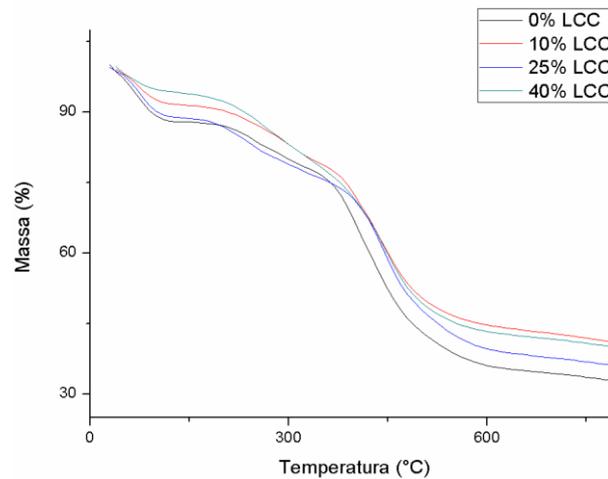


Figura 5.7. Termograma de TGA das amostras de PANi com diversas concentrações de LCC.

5.1.2. Influência do tempo e temperatura de reação na morfologia e propriedade elétrica da PANi sintetizada com 25% de LCC

A morfologia e as propriedades elétricas da PANi são fortemente influenciadas pelas condições experimentais. Portanto, a influência do tempo e temperatura de reação nas propriedades da PANi foram avaliadas (Ležaić et al., 2016; Krukiewicz e Katunin, 2016). Como descrito acima, a adição de 25% de LCC melhorou a morfologia de nanofibras e as propriedades térmicas, e, portanto, essa condição experimental foi fixada de forma a avaliar os outros parâmetros. A Tabela 5.2 mostra os parâmetros avaliados. Para avaliar a influência do tempo de reação na morfologia e propriedades elétricas da PANi, um menor e maior tempo de reação (30 e 120 minutos) em relação a amostra preparadas com 25% de LCC (60 minutos), foram investigados.

Tabela 5.2. Condutividade elétricas da PANi preparada em diferentes condições experimentais (tempo e temperatura).

Tempo de Reação (min)	Temperatura (°C)	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
30	25	8,7x10 ⁻⁴
60	25	8,1x10 ⁻¹
120	25	1,3x10 ⁻⁴
60	0	1,1x10 ⁻⁴
60	55	1,0x10 ⁻³

A Figura 5.8A e a Tabela 5.2 indicam que a PAni sintetizada com menor tempo de reação, 30 minutos, apresenta boa qualidade de fibras, mas com baixo valor de condutividade elétrica ($8.7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$), sugerindo que o tempo de reação não é adequado para o processo de dopagem. Por outro lado, a Figura 5.8C e a Tabela 5.2 indicam que um maior tempo de reação, 120 minutos, favorece a formação de aglomerados com condutividade elétrica inferior a amostra de referência (PAni sintetizada com 25% de LCC e a 25 °C). A formação de aglomerados pode ser relacionada com o crescimento secundário durante a polimerização. Quanto mais longo for o tempo de reação, maior será a probabilidade da cadeia polimérica da PAni tornar-se suporte para o crescimento de estruturas irregulares (Huang e Kaner, 2004). Como mostra a Figura 5.8B e a Tabela 5.2, o tempo de reação de 60 minutos é suficiente para produzir nanofibras de polímero condutivo com morfologia bem definida.

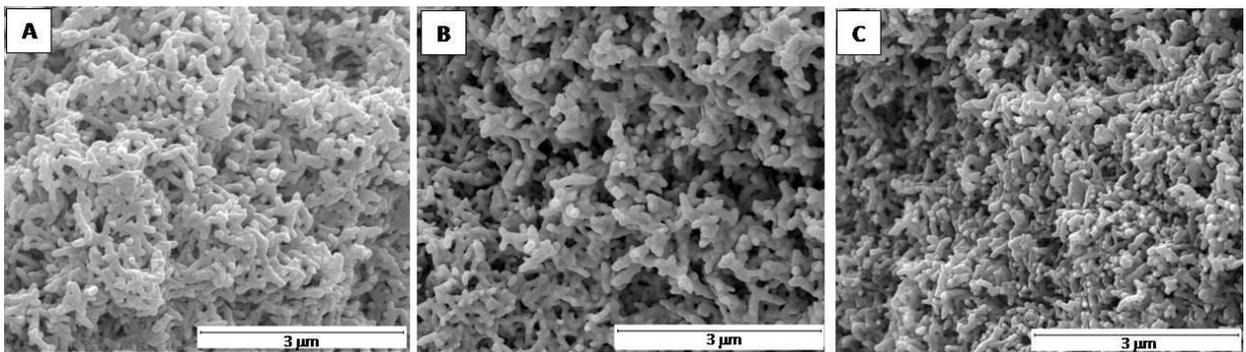


Figura 5.8. Imagens de micrografias de PAni preparada com adição de 25 % de LCC a 25 °C e nos tempos de reação: (A) 30 minutos, (B) 60 minutos e (C) 120 minutos.

A fim de avaliar a influência de temperatura de reação, a polimerização foi realizada em três temperaturas diferentes: 0°C, 25°C e 55°C, com tempo de reação de 60 minutos. As imagens de MEV-FEG mostram a presença de estruturas irregulares aglomeradas e pequenas quantidades de nanofibras para as reações em 0 °C e 55 °C (Figura 5.9A e Figura 5.9C, respectivamente), enquanto que a reação sintetizada a 25 °C caracteriza-se pela presença de nanofibras bem definidas (Figura 5.9B). As condutividades elétricas das amostras também são sensíveis à variação de temperatura. A amostra preparada a 25 °C apresenta valor de condutividade elétrica 100 e 10 vezes maior que as amostras sintetizadas a 0 °C e 55 °C, respectivamente, conforme Tabela 5.2.

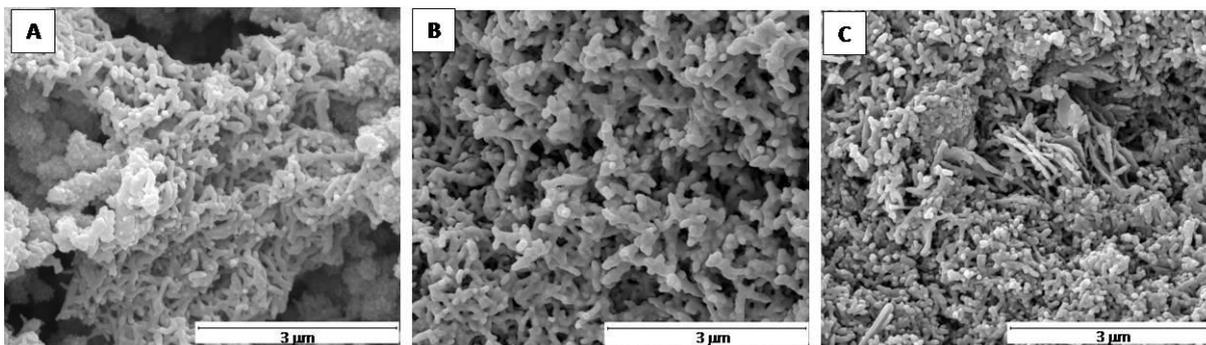


Figura 5.9. Imagens de micrografias de PANi preparadas com adição de 25 % de LCC, tempo de reação de 60 minutos e nas temperaturas de reação: (A) 0 °C, (B) 25 °C e (C) 55°C.

5.1.3. Conclusão parcial

A adição do LCC técnico durante a síntese da PANi promoveu a formação de nanofibras e aumentou a estabilidade térmica do polímero. Além disso, o LCC pareceu ser um surfactante eficaz, uma vez que, promoveu e estabilizou a dispersão das nanofibras de PANi em água, permitindo sua potencial aplicação em sínteses menos agressivas ao meio ambiente do que aquelas realizadas com o uso de solventes convencionais. A presença do LCC promoveu a plastificação das nanofibras de PANi, diminuindo as propriedades elétricas. No entanto, as nanofibras de PANi permaneceram semicondutoras mesmo em concentrações elevadas de LCC (isto é, 40%). As nanofibras de PANi com melhor condutividade elétrica e morfologia mais definida foram obtidas quando a reação ocorreu a 25 °C por 60 minutos. Esses resultados indicam que a cadeia alifática lateral permite que o LCC atue como um *soft template*, melhorando a morfologia da PANi e aumentando a área de superfície do polímero. Assim, o LCC pode potencialmente expandir as aplicações tecnológicas das nanofibras de PANi.

5.2. Obtenção do cardanol a partir do LCC técnico

5.2.1. Separação do cardanol por cromatografia em coluna

A cromatografia em camada delgada foi empregada, antes do processo de cromatografia em coluna, com o objetivo de avaliar a afinidade dos eluentes com os

componentes do LCC técnico. Diversos eluentes diferentes foram avaliados para posterior aplicação como fase móvel em CC, conforme Tabela 4.2.

As placas cromatográficas das amostras estão apresentadas na Figura 5.10. O número de compostos fenólicos de LCC técnicos obtidos a partir da CCD variam com o eluente empregado na metodologia. A maioria dos solventes avaliados arrastam uma mistura de componentes ou não conseguem separá-los. A mistura de solventes n-hexano com diclorometano nas proporções 40:60 e 20:80 proporcionam melhor separação dos compostos. Porém, na mistura clorofórmio e acetato de etila, na proporção 95:5, são observados três pontos nas placas cromatográficas (Figura 5.10CA) semelhantes a aqueles encontrados por Tyman e colaboradores (1989). Isso significa que esse eluente pode separar melhor o cardanol dos outros componentes do LCC técnico e por esta razão, ele foi empregado como fase móvel na metodologia de cromatografia em coluna para obtenção do cardanol.

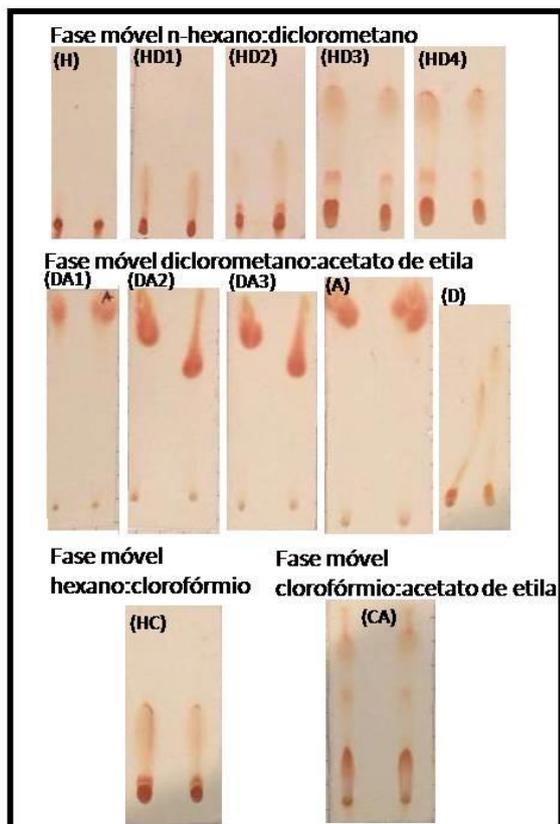


Figura 5.10. Análise em CCD do LCC bruto em diferentes eluentes. Fase móvel: n-hexano:diclorometano: (H) 100:0, (HD1) 80:20, (HD2) 60:40, (HD3) 40:60, (HD4) 20:80; diclorometano:acetato de etila: (DA1) 50:50, (DA2) 30:70, (DA3) 10:90, (A) 0:100, (D) 100:0; n-hexano:clorofórmio: (HC) 50:50 e clorofórmio:acetato de etila: (CA) 95:5.

A separação por cromatografia em coluna utilizando a mistura clorofórmio e acetato de etila (95:5) e sílica gel como fase fixa é capaz de separar o cardanol dos demais compostos fenólicos presentes no LCC técnico. A Figura 5.11 apresenta as frações obtidas, separadas por coloração, pelo processo de extração do cardanol a partir do LCC técnico. Todas as frações recolhidas do processo de cromatografia em coluna apresentaram o mesmo padrão de CCD correspondente ao primeiro ponto superior, esse relacionado com o cardanol (Figura 5.10CA) (Tyman et al., 1989). Como o tema dessa pesquisa relaciona-se com o uso do cardanol, não foi realizada a separação e identificação dos demais componentes do LCC técnico que ficaram retidos na coluna. O rendimento de cardanol nesse processo foi de aproximadamente 85%, m/m.

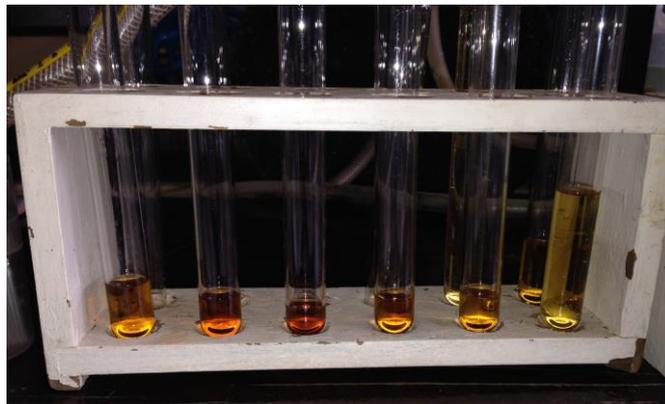


Figura 5.11. Frações do produto da CC.

5.2.2. Caracterização qualitativa do cardanol por CLAE

As frações obtidas por CC apresentaram um padrão de CCD, por tanto foram reunidas e o produto resultante foi analisado por CLAE. O cromatograma da literatura (Paramashivappa et al., 2001) foi utilizado como referência para a comparação dos perfis cromatográficos, uma vez que, não haviam padrões. Conforme Figura 5.12, a fração apresenta três picos intensos com tempos de retenção de 11,904; 17,479 e 28,156 minutos que correspondem com as formas pentadecatrienil, pentadecenil e pentadecil do cardanol, respectivamente.

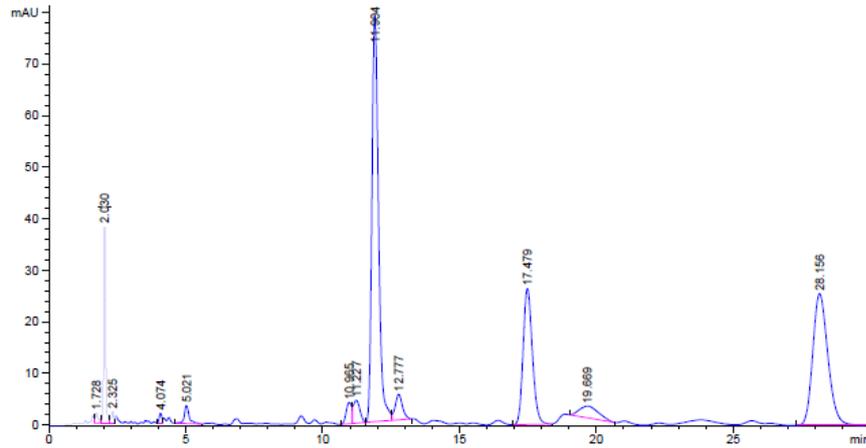


Figura 5.12. Cromatograma de CLAE do cardanol obtido por CC.

5.2.3. RMN ^1H do cardanol

A fração recolhida e identificada por CLAE também foi analisada por RMN ^1H . A Figura 5.13 apresenta o espectro de RMN ^1H da região dos aromáticos e oleofinas do cardanol obtido a partir da purificação do LCC técnico. O espectro de RMN ^1H ratifica a presença da cadeia alifática lateral do cardanol, pois a região compreendida entre 0,90 e 2,90 ppm representa os prótons de metila e metileno, e em 5,00 e 6,00 ppm são encontrados multipletos referentes a prótons $\text{CH}=\text{CH}$. A região entre 6,50 e 7,40 ppm apresenta dupletos e tripletos característicos dos grupos aromáticos do cardanol (Srivastava e Srivastava, 2015; Chen et al., 2016A). Esse espectro confirma a obtenção do cardanol e demonstra que a metodologia empregada foi eficiente para separar o cardanol do LCC técnico.

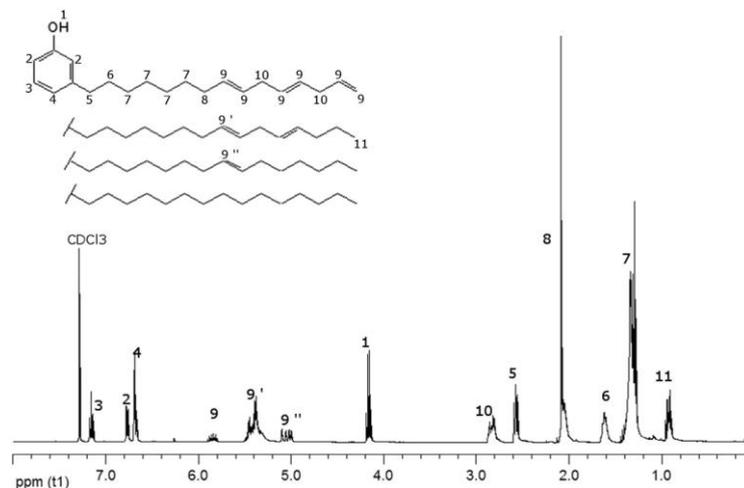


Figura 5.13. Espectro de RMN ^1H da região dos aromáticos e das oleofinas do cardanol obtido a partir da cromatografia em coluna do LCC técnico.

5.2.4. FTIR do cardanol e LCC

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para o cardanol e LCC técnico são semelhantes e apresentam as seguintes bandas de absorção: uma banda larga referente ao estiramento OH em 3363 cm^{-1} , o estiramento em 3013 cm^{-1} e a deformação axial C-H em 2924 cm^{-1} observados correspondem a =C-H de aromático e ao grupo CH_2 alifático, presente na cadeia lateral do cardanol. A deformação axial observada em 2853 cm^{-1} pode ser associada ao grupo CH_3 da cadeia alifática. Em 1590 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} tem-se a deformação axial C=C ao longo do eixo e o estiramento C=C de aromático, respectivamente (Srivastava e Srivastava, 2015).

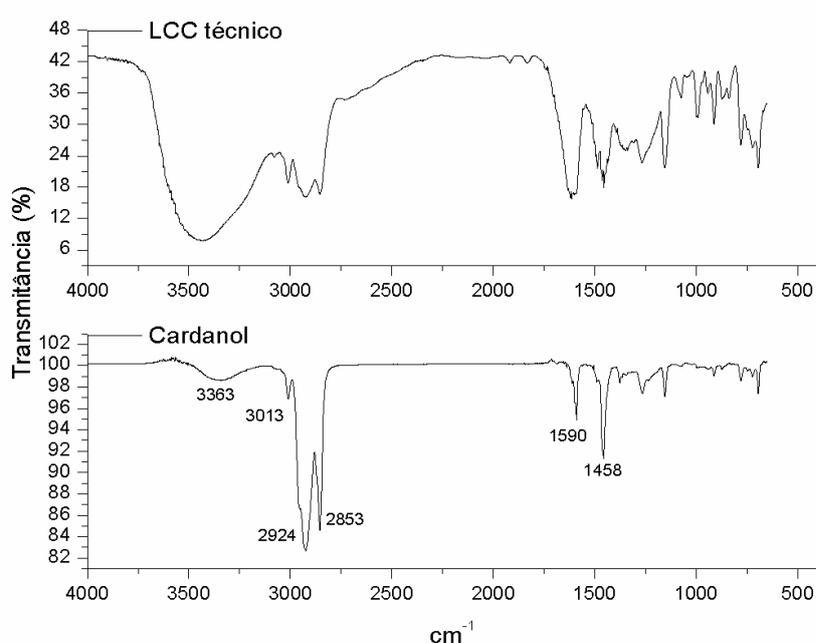


Figura 5.14. FTIR do cardanol obtido a partir do LCC técnico.

5.2.5. Conclusão parcial

Os resultados de CLAE e RMN ^1H demonstraram que o produto resultante do processo de separação do composto fenólico a partir do LCC técnico apresentou estrutura referente a do cardanol. Sendo assim, a metodologia de extração empregada foi eficiente para a obtenção do composto fenólico, com rendimento de aproximadamente 85%, m/m.

5.3. PAni dopada com cardanol ou LCC técnico

Tanto o cardanol quanto o LCC técnico são compostos fenólicos naturais que contêm longa cadeia alifática lateral. Junto a isso, as propriedades ácidas desses fenóis naturais fazem com que eles possam apresentar potencial aplicação como dopantes primários da PAni. A ação tanto do LCC técnico quanto do cardanol como dopante principal da síntese da polianilina foi avaliada nessa secção.

5.3.1. FTIR da PAni dopada com cardanol ou LCC

A Figura 5.15 apresenta os espectros de FTIR das amostras de PAni desdopada, dopada com cardanol ou LCC técnico, e com os dopantes convencionais, HCl, ADBS e APTS. Observa-se que todos os polímeros preparados apresentam os picos característicos da PAni referentes aos estiramentos C=C das unidades quinóide (Q) em 1566 cm^{-1} e benzenóides (B) em 1480 cm^{-1} (Basso et al., 2014). Os picos observados em 1301 cm^{-1} e 1113 cm^{-1} são associados à deformação C-N da unidade benzenóide e a vibração C-H do segmento N=Q=N, respectivamente (Guo et al., 2016; Li et al., 2015).

No espectro da PAni.Desdopada os picos característicos da PAni, quinóide e benzenóide, aparecem deslocados para regiões de número de onda mais elevados, em relação as amostras dopadas. Ainda, existe uma redução significativa do pico em torno de 1240 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento C-N da espécie benzenóides (estrutura bipolaron), indicando que a desdopagem da PAni.HCl é eficaz. As amostras PAni.cardanol e PAni.ADBS apresentam um pico em, aproximadamente, 2915 cm^{-1} que pode corresponder ao estiramento C-H alifático (Srivastava e Srivastava, 2015). A Tabela 5.3 apresenta o valor da razão Q: B para cada amostra e foi utilizada para comparar a eficiência de dopagem entre as amostras. PAni dopada com cardanol apresenta valor de razão Q:B próxima aos valores encontrados para os polímeros dopados com HCl e APTS, indicando que o cardanol apresenta grau de dopagem da PAni semelhante aos dos dopantes convencionais.

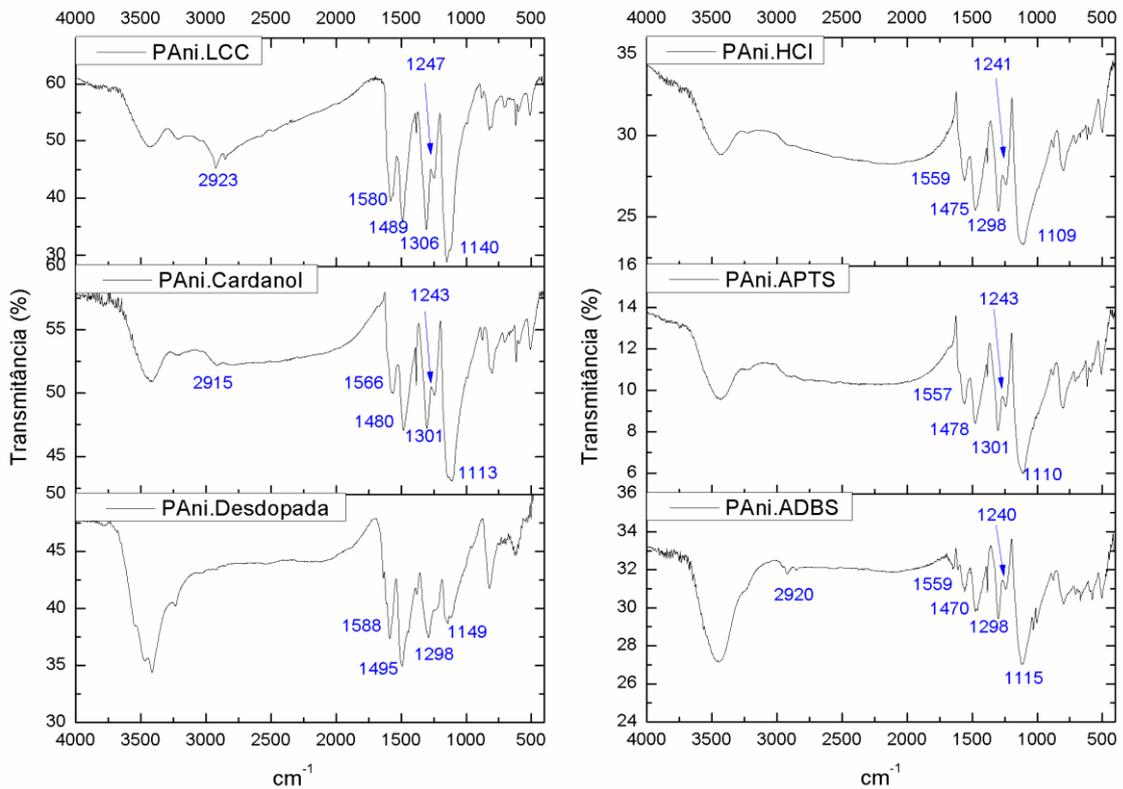


Figura 5.15. Espectro de FTIR das amostras de PANi dopadas e desdopada.

Tabela 5.3. Valores da razão das áreas Q e B para as amostras de PANi preparadas.

Amostra	Razão entre as áreas dos picos Q e B
PAni.Desdopada	0,40
PAni.LCC	0,63
PAni.cardanol	0,86
PAni.APTS	0,92
PAni.ADBS	0,63
PAni.HCl	0,82

5.3.2. Espectroscopia UV-vis da PANi dopada com fenóis naturais

Os espectros de UV-vis das amostras preparadas são apresentados e comparados na Figura 5.16. As amostras preparadas com cardanol e com os agentes dopantes convencionais apresentam as mesmas transições eletrônicas. Os espectros mostram uma banda na região de comprimento de onda entre 310 - 360 nm referente às transições $\pi - \pi^*$, envolvendo os anéis quinóides e benzenóides, a banda em 420 - 450 nm é atribuída a transição polaron - π^* e a banda de absorção

em 800 nm refere-se à transição π -polaron. Os espectros mostram os picos característicos da PANi dopada, confirmando que o polímero sintetizado está em sua forma condutora, sal de esmeraldina, como também verificado nas análises de FTIR (Basso et al., 2014; Gizdavic-Nikolaidis et al., 2016). A análise de UV-vis apresenta duas bandas de absorção para a PANi.Desdopada: a primeira região em 358 nm corresponde à transição $\pi - \pi^*$ das espécies benzenóides, e a segunda região em 656 nm refere-se à transição do éxciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas das espécies benzenóides para as quinóides (Galiani et al., 2007).

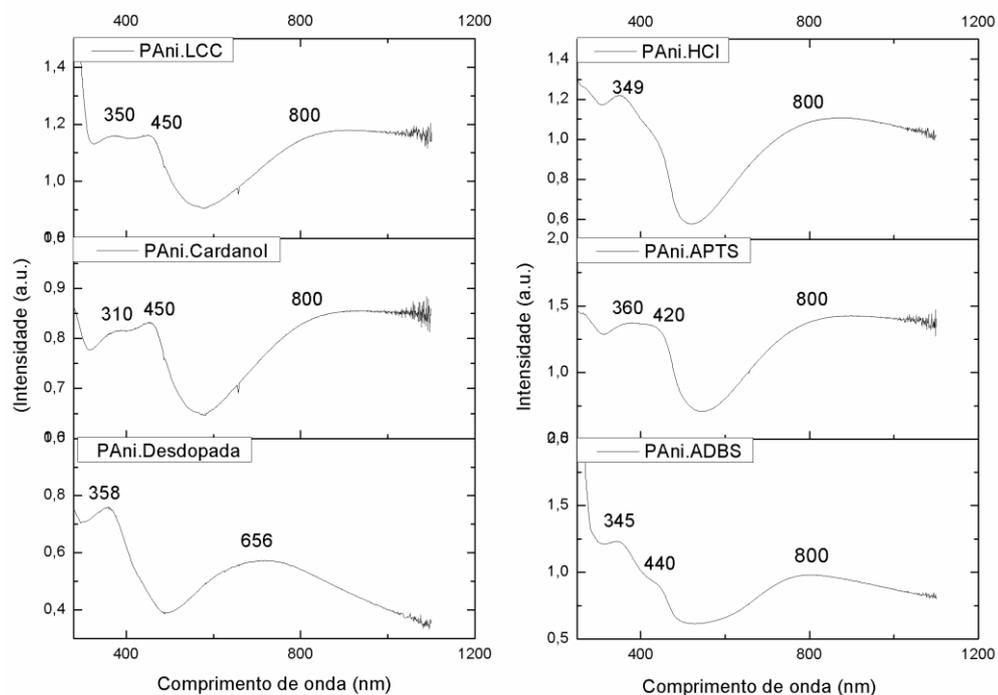


Figura 5.16. Espectro de UV-vis de PANi desdopada e dopada com Cardanol, APTS, ADDBS e HCl.

5.3.3. Microscopia MEV-FEG da PANi dopada

Diferentes parâmetros experimentais, como o tipo do dopante podem influenciar na morfologia da PANi obtida (Sinha et al., 2009; Yin e Yang, 2011). Nas condições avaliadas nesse trabalho, as morfologias resultantes exibem diferenças importantes, como mostrado na Figura 5.17: HCl e APTS favorecem a formação de nanofibras bem definidas, ADDBS produz apenas PANi com morfologia aglomerada, enquanto que PANi.cardanol e PANi.LCC apresentam mistura de nanofibras e

aglomerados. Na literatura é relatado que surfactantes como ADBS ou cardanol/LCC, por exemplo, podem se arranjar em micelas dentro de água, servindo como *soft templates* para a síntese materiais de PANi, seguindo um processo de automontagem. A presença de nanofibras nos sistemas PANi.cardanol e PANi.LCC pode ser explicado pela melhor habilidade do cardanol e LCC formarem micelas cilíndricas estáveis quando comparado a ADBS nas condições experimentais avaliadas nesse trabalho. A morfologia de nanofibras é de interesse porque apresenta várias vantagens na fabricação de nanodispositivos, além de preparar conexões elétricas nanométricas em compósitos poliméricos altamente condutores, devido à sua elevada área superficial de contato.

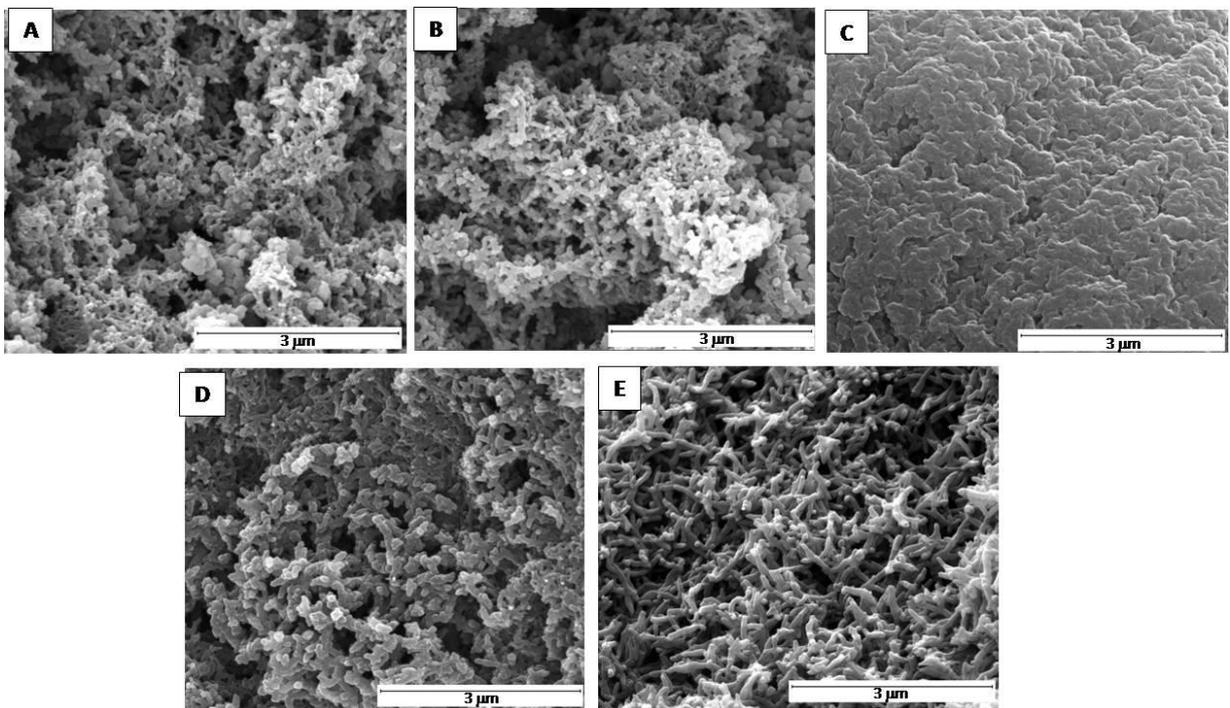


Figura 5.17. Imagens de micrografias de PANi dopada com: (A) cardanol, (B) LCC, (C) ADBS, (D) HCl e (E) APTS.

5.3.4. Condutividade elétrica

As propriedades elétricas das amostras preparadas foram avaliadas e estão apresentadas na Tabela 5.4. O tamanho da cadeia do agente dopante afeta a condutividade elétrica da PANi, que diminui à medida que aumenta o tamanho da cadeia lateral do ácido utilizado. Isto ocorre porque, quanto maior for o tamanho da cadeia alifática do dopante, relativamente mais fraca será a interação entre as

cadeias, e, conseqüentemente, menor será a mobilidade dos transportadores de carga na cadeia polimérica (Sinha et al., 2009). Os resultados apresentados (Tabela 5.4) estão coerentes com essa proposta, a ordem decrescente de condutividade elétrica encontrada para nossos polímeros segue a mesma ordem decrescente de tamanho molecular do dopante e foi a seguinte: PANi.HCl>PANi.APTS>PANi.cardanol ou PANi.LCC>PANi.ADBS.

A ação do cardanol e do LCC como dopantes primários durante a polimerização da anilina é confirmada quando os valores de condutividade elétrica são comparados com o valor observado para a PANi desdopada. Tabela 5.4. Cardanol e LCC como dopantes produziram um polímero com a característica de material semiconductor e apresenta valor similar a do ácido orgânico comumente utilizado ADBS.

Tabela 5.4. Condutividade elétrica das polianilinas dopadas.

Amostra	Condutividade (S.cm⁻¹)
PAni.Desdopada	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-8}$
PAni.cardanol	$(9,7 \pm 0,3) \times 10^{-1}$
PAni.LCC	$(5,1 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
PANI.ADBS	$(6,9 \pm 0,3) \times 10^{-1}$
PANI.APTS	$(56,5 \pm 0,3) \times 10^{-1}$
PANI.HCl	$(86,9 \pm 0,4) \times 10^{-1}$

5.3.5. Conclusão parcial

Nesse trabalho, o cardanol e o LCC técnico, abundantes recursos renováveis e de baixo custo, atuaram de forma eficiente como dopantes primários para a PANi, levando o material a exibir comportamento de semiconductor (condutividade elétrica de $9,7 \times 10^{-1}$ S.cm⁻¹ e $5,7 \times 10^{-1}$ S.cm⁻¹ para o polímero dopado com cardanol e LCC técnico, respectivamente). Como resultados morfológicos, os polímeros resultantes apresentaram a presença de nanofibras. A capacidade do cardanol e do LCC técnico permitirem a formação de nanofibras demonstra o seu potencial a preparação de nanomateriais de PANi. Esses resultados indicam que o cardanol e o LCC técnico são uma alternativa promissora e poderiam vantajosamente substituir

de forma mais sustentável os ácidos dopantes comuns e menos favoráveis ao meio ambiente (HCl, ADBS ou APTS) para preparar a PAni condutora.

O uso do cardanol como dopante da PAni pode ser mais interessante do que o emprego do LCC técnico, pois o cardanol apresenta como características a não toxicidade e biodegradabilidade. Além disso, o LCC técnico pode apresentar impurezas em sua composição, as quais podem prejudicar a futura aplicação do material produzido. Com isso, as próximas etapas desse trabalho utilizaram a PAni dopada com cardanol para preparar o material híbrido e os compósitos.

5.4. Materiais híbridos PAni.cardanol/OG e PAni.cardanol/OGR

5.4.1. Caracterização estrutural

A avaliação da estrutura química dos materiais preparados nessa etapa foi realizada a partir da análise por FTIR (Figura 5.18). O OG apresenta resultados típicos de grupos funcionais oxigenados: picos de absorção em 3425 e 2928 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos O-H dos grupos carboxílicos, e de ligações C-H, respectivamente (Mousavi et al., 2017). Os picos de absorção em 1720 e 1385 cm^{-1} , estão associados aos estiramentos das ligações C=O e C-O dos grupos carboxilas, respectivamente (Bilal et al., 2018; Duan et al., 2017). Os picos em 1628 cm^{-1} e 1106 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos C=C de aromáticos e C-O em C-OH de grupo funcional (Eris et al., 2018; Miraftab et al., 2017). Nos materiais híbridos verifica-se a presença de picos combinados de OG e PAni, na forma sal de esmeraldina: 1576 cm^{-1} e 1486 cm^{-1} relacionados ao estiramento C=C dos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente (Basso et al., 2014; Eris et al., 2018; Bilal et al., 2018). Em 1306 e 1149 cm^{-1} encontram-se os picos de absorção associados à deformação C-N da unidade benzenoíde e a vibração C-H do segmento N=quinóide=N (Guo et al., 2016; Li et al., 2015). Mousavi e colaboradores (2017) sugerem que presença de picos de absorções em números de ondas relacionados a PAni e OG indica a produção do material híbrido. Ainda, um ligeiro deslocamento de picos para números mais baixo de onda para os materiais híbridos em relação aos aos picos de absorção de PAni,cardanol pode ser atribuído a interação da PAni com o OG, como foi o caso de PAni.cardanol/OG15 e PAni.cardanol/OG25, conforme

pode ser visualizado na Figura 5.18. Por exemplo, os picos referentes aos estiramentos C=C dos anéis quinoides e benzenóides de PAni.cardanol/OG25 deslocam-se de 1576 cm^{-1} e 1486 cm^{-1} para os números de onda de 1568 cm^{-1} e 1478 cm^{-1} , respectivamente.

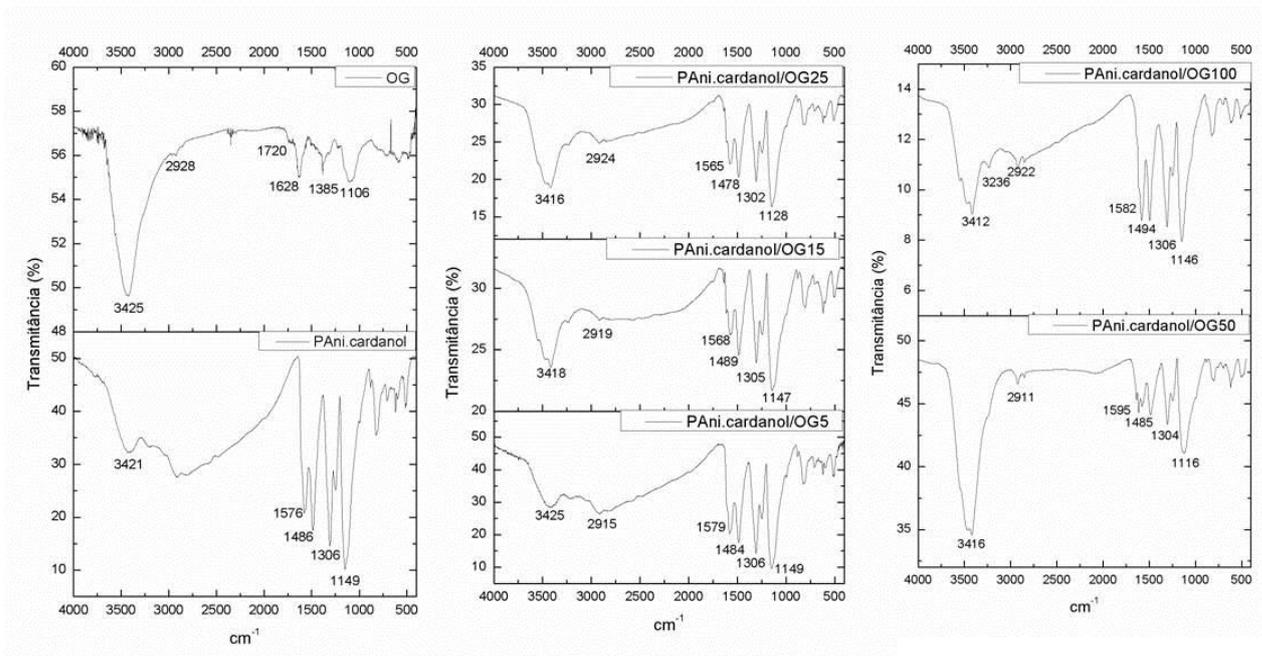


Figura 5.18. Espectro de FTIR de PAni.cardanol, OG e das diferentes formulações de materiais híbridos formados por PAni.cardanol/OG.

Análise de infravermelho na caracterização estrutural de OGR indica se a redução de OG foi bem-sucedida. Comparando o espectro de FTIR de OGR com o de OG (Figura 5.19), pode-se observar a ausência dos picos característicos dos grupos de oxigênio em 1720 e 1385 cm^{-1} e a redução de intensidade dos demais picos. Esses resultados indicam que a redução de OG a OGR por processo de redução térmica foi eficiente (Yan et al., 2017; Yu et al., 2018). Os espectros dos materiais híbridos PAni.cardanol/OGR (Figura 5.20) apresentam picos de absorção característicos tanto da PAni.cardanol, sal de esmeraldina, quanto do OGR, sugerindo a formação do material híbrido (Mousavi et al., 2017).

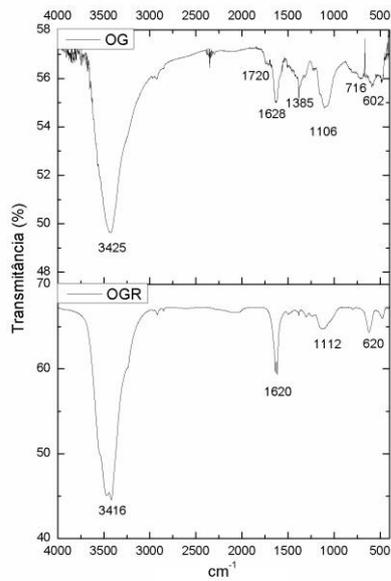


Figura 5.19. Espectro de FTIR de OG e OGR.

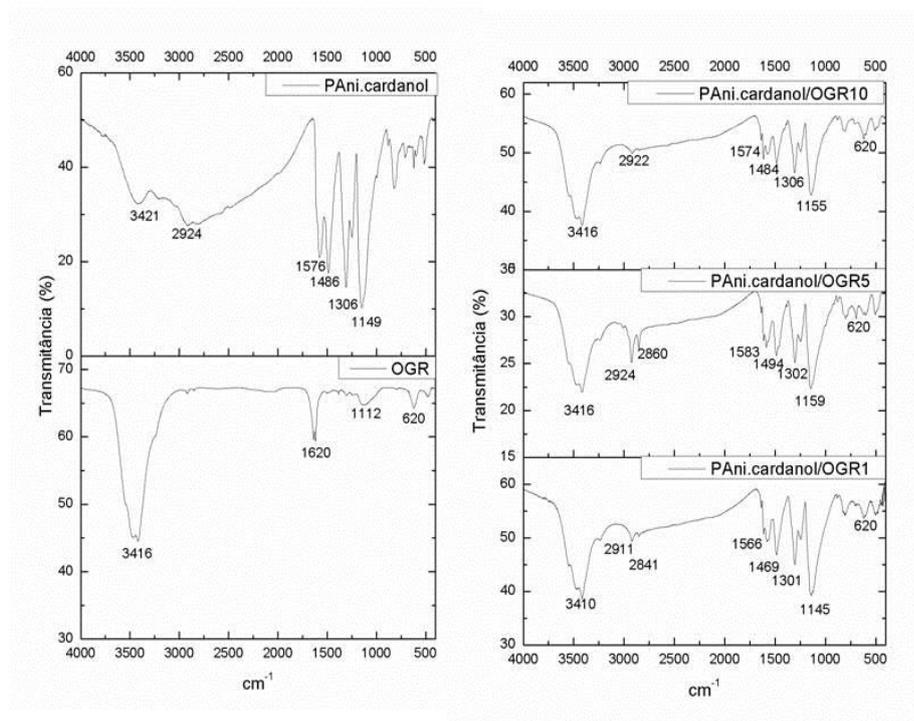


Figura 5.20. Espectro de FTIR dos materiais híbridos PAni.cardanol/OGR.

As análises de UV-vis de PAni.cardanol, OG e materiais híbridos foram realizadas e os resultados estão apresentados na Figura 5.21. O espectro de UV-vis de OG apresenta duas bandas de absorção em 253 e 306 nm relacionadas as transições $\pi-\pi^*$ de anéis aromáticos e transições $n-\pi^*$ referentes as ligações C=O (Bilal et al., 2018; Chauhan et al., 2016), enquanto que o espectro de PAni.cardanol

apresenta bandas de absorção em 352, 428 e 800 nm. A primeira região corresponde às transições $\pi-\pi^*$, envolvendo os anéis quinóides e benzenóides. A segunda região está relacionada a transição polaron- π^* e a terceira banda de absorção é atribuída à transição π -polaron (Mirafatab et al., 2017). Os espectros dos materiais híbridos apresentam picos de absorção semelhantes com a PANi na forma de sal de esmeraldina.

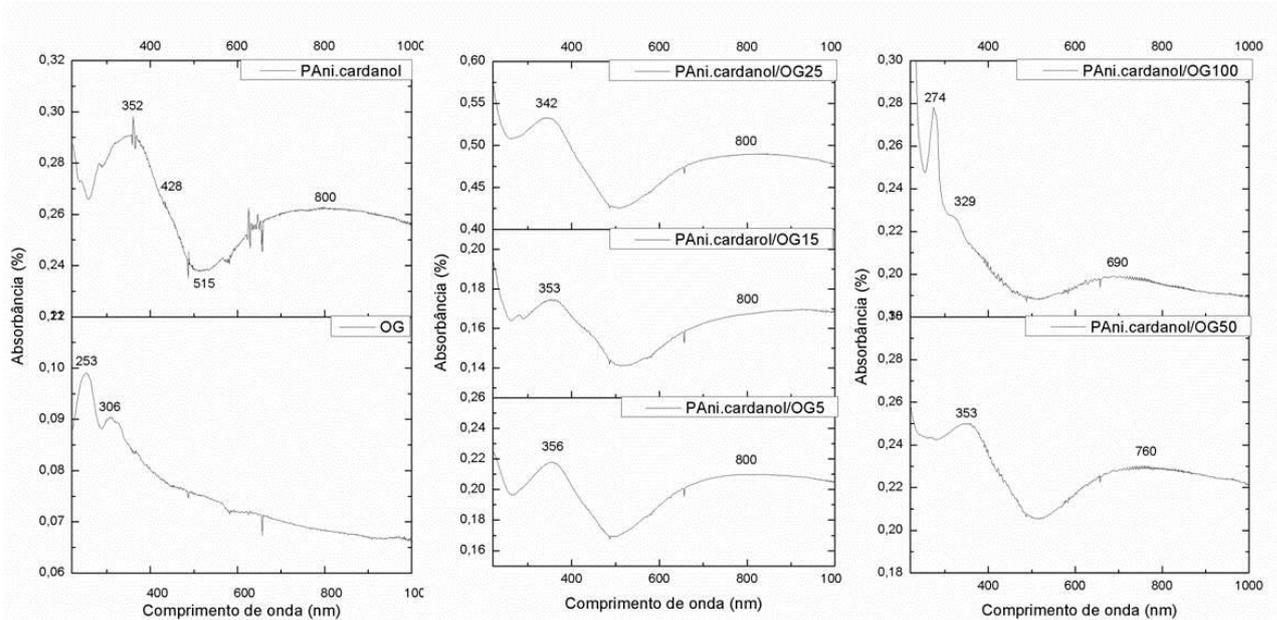


Figura 5.21. Espectro de UV-vis dos materiais híbridos PANi.cardanol/OG.

Em relação ao espectro de UV-vis do OGR e seus materiais híbridos (Figura 5.22) é evidente a redução da banda de absorção em 306 nm, em comparação com a Figura 5.21 de OG, fato o qual indica a redução dos grupos funcionais de oxigênio em sua estrutura (Saleem et al., 2017). Ainda, observa-se a presença do pico de absorção entre 270-280 nm, indicando a transição $\pi-\pi^*$ de ligação C=C de OGR (Omidi et al., 2017). A combinação dos picos de absorção da PANi e do OGR é encontrada para os espectros dos materiais híbridos.

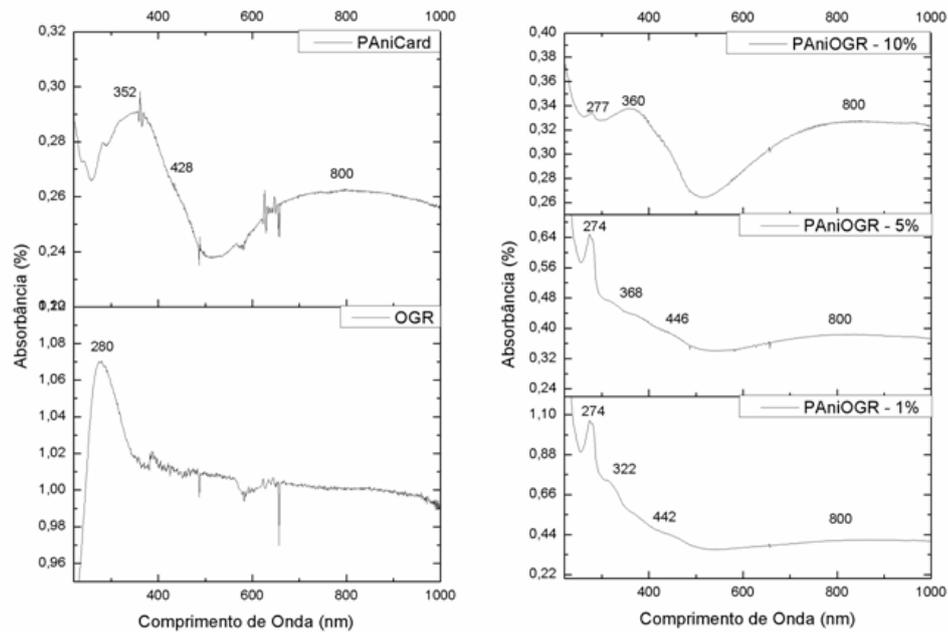


Figura 5.22. Espectro de UV-vis dos materiais híbridos PANi.cardanol/OGR.

As estruturas cristalinas dos materiais preparados podem ser verificadas por análise de DRX. A Figura 5.23 mostra o difratograma dos materiais preparados com OG. O aumento do percentual de OG na PANi.cardanol promove uma menor intensidade dos picos referentes aos planos cristalinos (020) e (200) da PANi em $2\theta \approx 19^\circ$ e 25° , respectivamente, sugerindo a obtenção de um material mais amorfo do que o material de partida (Chang et al., 2018). Além disso, é observado o aumento da intensidade do pico em 11° relacionado ao plano cristalino (002) do OG, com espaçamento interlamelar na direção de (002), típico do OG (Chauhan et al., 2016).

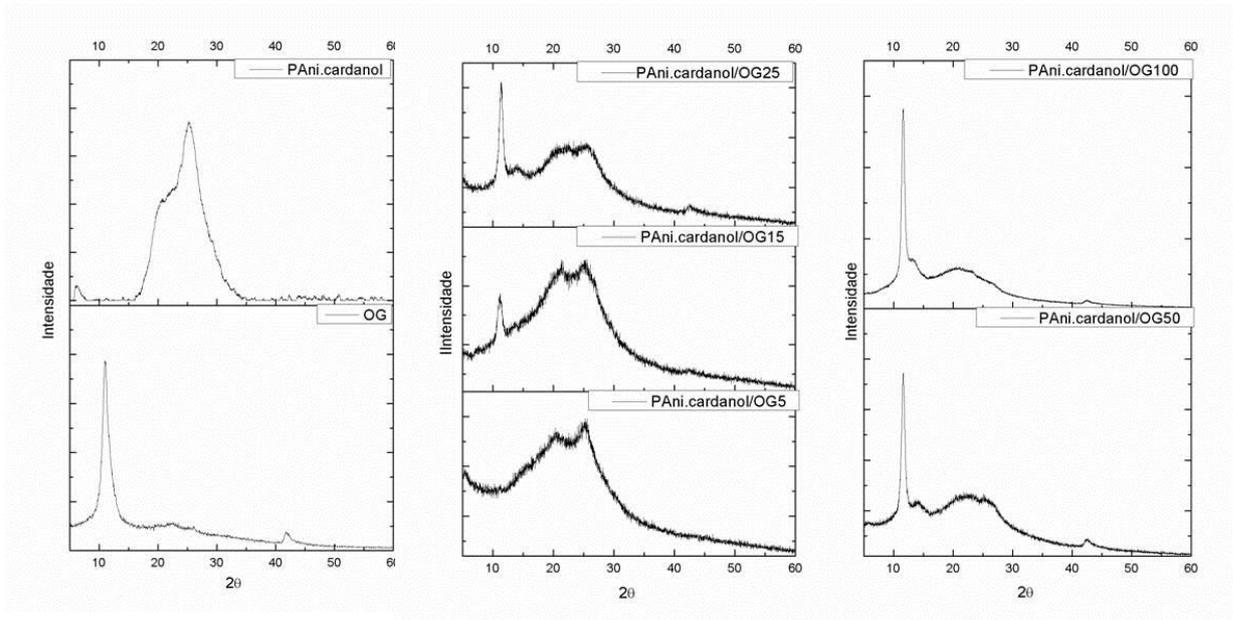


Figura 5.23. Padrões de DRX dos materiais híbridos PANi.cardanol/OG.

Comparando os padrões de DRX de OG (Figura 5.23) com os de OGR (Figura 5.24) observa-se que o pico em 2θ próximo a 11° (relacionado ao plano cristalino (002) do OG) diminui e há o aparecimento de um novo pico em 2θ próximo a 25° , fatos os quais indicam a mudança na estrutura cristalina de OG para OGR (Mousavi et al., 2017). Os difratogramas dos materiais híbridos apresentam pico em 2θ próximo a 20° que corresponde ao plano cristalino da PANi (020) e a 25° que pode ser associado tanto ao plano cristalino da PANi (200), quanto ao do OGR (002) (Chang et al., 2018; Omid et al., 2017).

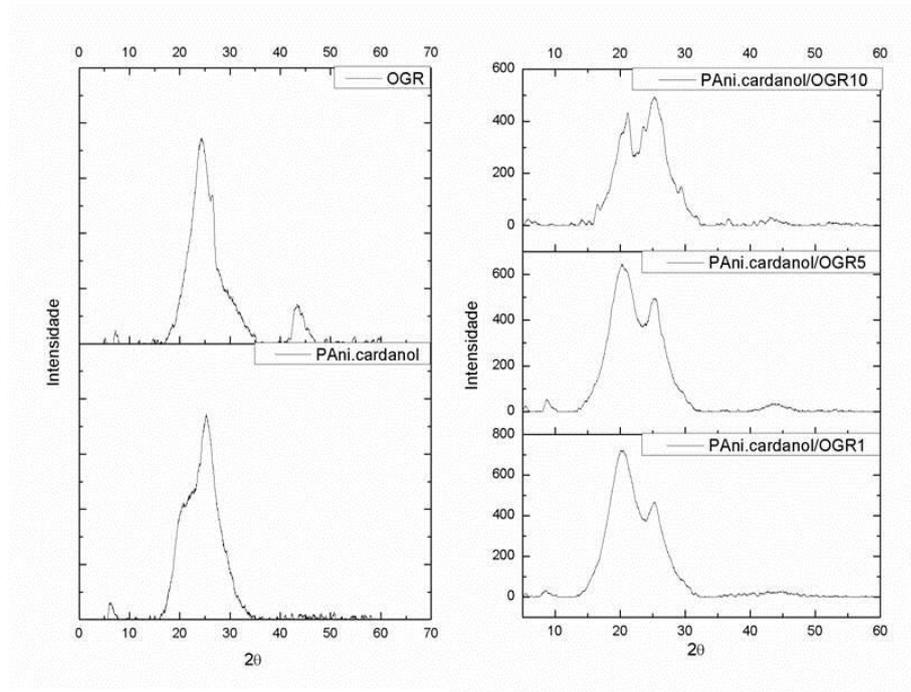


Figura 5.24. Padrões de DRX dos materiais híbridos PAni.cardanol/OGR.

5.4.2. Caracterização morfológica

Neste trabalho uma nova abordagem foi realizada, o material híbrido foi sintetizado utilizando uma polianilina dopada com um fenol natural, o cardanol. O cardanol apresenta em sua estrutura química uma longa cadeia alifática ligada a um anel fenólico. Assim, ele é considerado um surfactante e durante a síntese da PAni pode atuar como *soft template*, direcionando a morfologia do polímero, conforme discutido anteriormente. Modificações na metodologia da PAni dopada com cardanol (secção 4.3) foram necessárias para a síntese de material híbrido. Nessa etapa, o aquecimento prévio do dopante e do monômero foi realizado. Como resultado da adaptação da metodologia (Figura 5.25.A), o aquecimento favoreceu a formação de nanofibras de PAni gerando fibras mais definidas e com menor percentual de aglomerados do que as preparadas a temperatura ambiente (Figura 5.17). Em relação a morfologia do OG, a Figura 5.25.B mostra lâminas de OG em pequenos empilhamentos com bordas finas de superfícies dobráveis e enrugadas. Já nas micrografias dos materiais híbridos PAni.cardanol/OG observa-se que a PAni.cardanol se deposita nas superfícies das lâminas de OG, possivelmente em virtude das múltiplas interações entre os materiais, tais como, interações eletrostáticas entre os grupos amins de PAni e os grupos funcionais oxigenados de

OG e ligações de hidrogênio formadas entre PANi e OG, Figura 5.25.C até Figura 5.25.K, (Mousavi et al., 2017; Chang et al., 2018).

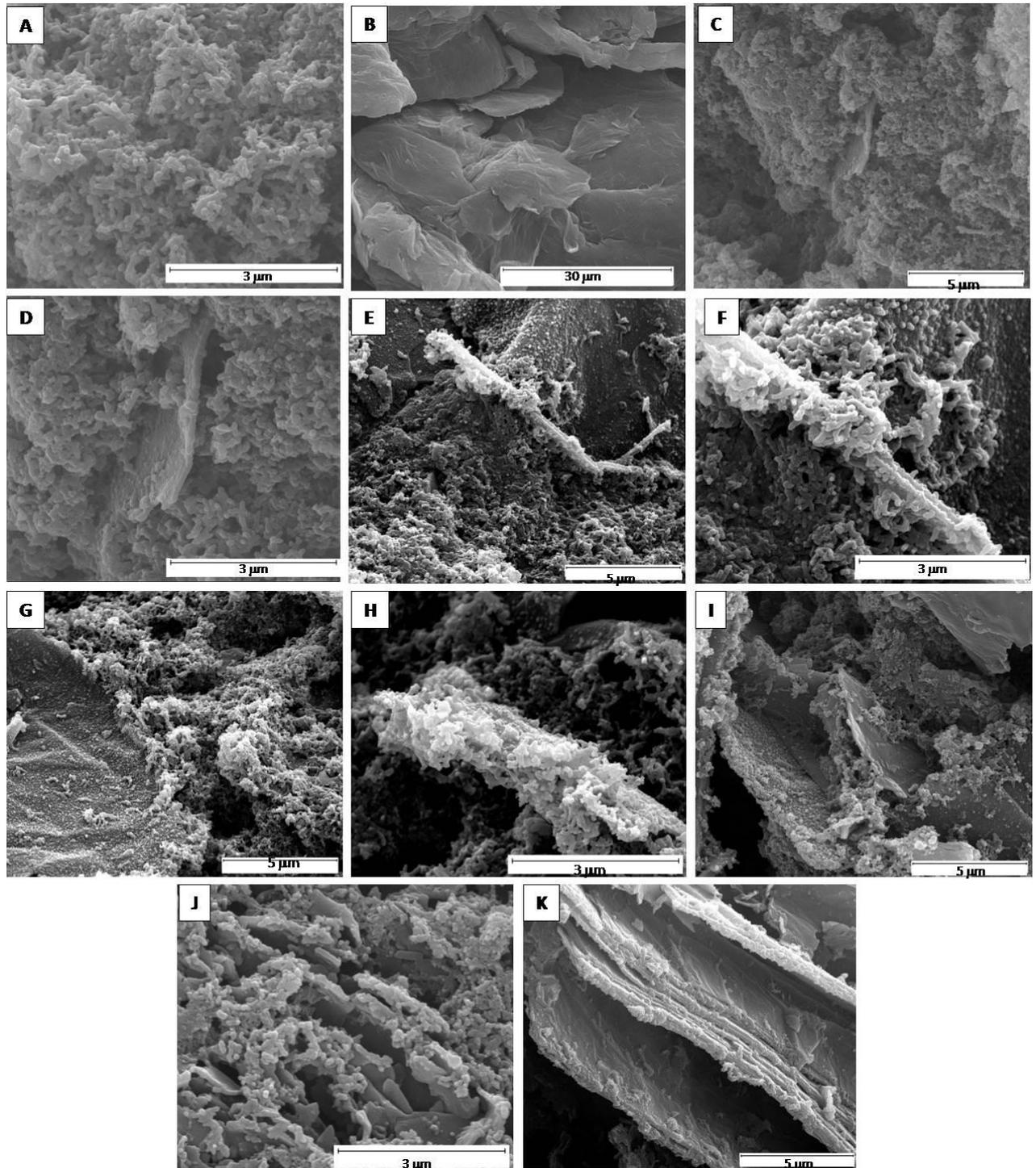


Figura 5.25. Micrografia de MEV-FEG do material: (A) PANi.cardanol, (B) OG; (C e D) PANi.cardanol/OG5, (E e F) PANi.cardanol/OG15, (G e H) PANi.cardanol/OG25, (I e J) PANi.cardanol/OG50, e (K) PANi.cardanol/OG100.

As estruturas morfológicas dos materiais híbridos também foram visualizadas por micrografias de MET, Figura 5.26. Pode-se observar os polímeros de PANi e as lâminas de OG. Conforme aumenta o percentual de OG na síntese da PANi, maior é a quantidade de PANi nas lâminas de OG. As nanofibras de PANi possuem diâmetro médio em torno de 79 nm, independente da quantidade de OG incorporado.

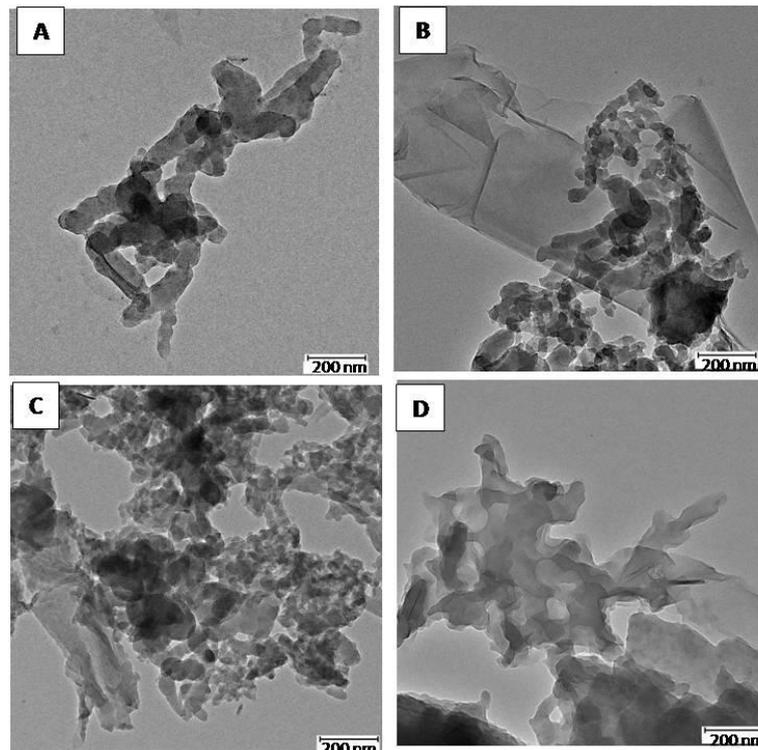


Figura 5.26. Imagens de MET de: (A) PANi.cardanol, (B) PANi.cardanol/OG15, (C) PANi.cardanol/OG25 e (D) PANi.cardanol/OG100.

Uma morfologia minoritária diferente daquelas usualmente vistas na literatura foi obtida nos materiais compostos por PANi e OGR, Figura 5.27. A morfologia desses materiais é formada por mistura de estruturas anelares, de diferentes dimensões, e nanopartículas aglomeradas de formas semi-arredondadas e semi-regulares. A formação das estruturas anelares pode estar relacionada com o poder de surfactante do cardanol que quando dissolvido em solução aquosa algumas de suas micelas podem assumir forma anelar. As micelas, nesse caso anelares, na presença do cátion *anilinium* da PANi podem atuar como *template* para a formação de nanoestruturas. A presença do OGR providencia o *template* para as micelas formadas pelo cardanol, assim a polimerização da anilina ocorre em um ambiente altamente confinado (Ansari et al., 2014). A partir das micrografias de MET

(Figura 5.28) é possível visualizar que a estrutura anelar da PAni.cardanol presentes nas lâminas de OGR apresenta diferentes diâmetros.

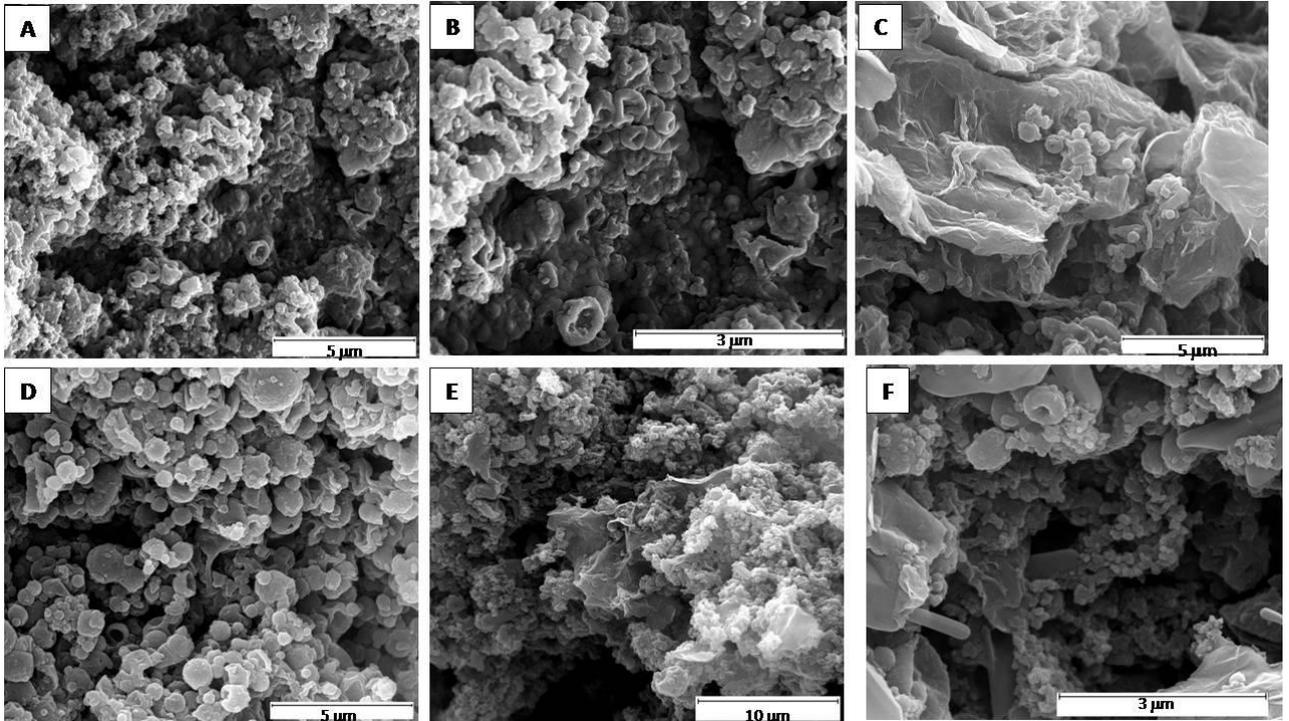


Figura 5.27. Micrografia de MEV-FEG do material: (A e B) PAni.cardanol/OGR - 1%, (C e D) PAni.cardanol/OGR - 5%, e (E e F) PAni.cardanol/OGR - 10%.

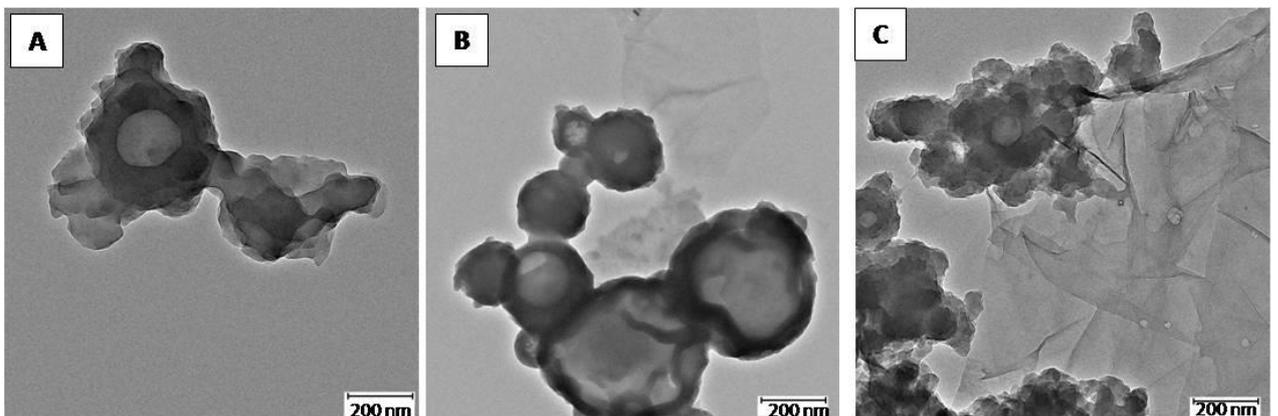


Figura 5.28. Imagens de MET de: (A) PAni.cardanol/OGR - 1%, (B) PAni.cardanol/OGR - 5% e (C) PAni.cardanol/OGR - 10%.

5.4.3. Propriedades elétricas

As condutividades elétricas dos materiais foram medidas pelo método de quatro pontas. Os materiais preparados apresentam valores de condutividade

elétrica superiores a 10^{-2} S.cm⁻³ correspondendo a materiais semicondutores (Tabela 5.5). A adição de 25%, m/m, de OG na matriz PAni.cardanol influencia a condutividade elétrica do material, aumentando o valor da propriedade elétrica em 1 ordem de grandeza, em relação ao polímero puro. Por outro lado, a adição do maior percentual de OG resulta em um material híbrido com propriedade elétrica inferior aos demais materiais preparados. A adição de outros percentuais de OG não altera significativamente os valores de condutividade elétrica dos polímeros finais. Em relação a PAni.cardanol/OGR, a adição de 5 e 10% do derivado de grafeno na PAni diminui e mantém os valores da condutividade elétrica em relação a PAni.cardanol, respectivamente. A adição de 1% de OGR promove um aumento significativo dessa propriedade alterando o valor de 0,30 S.cm⁻¹ (PAni.cardanol) para 8,61 S.cm⁻¹.

Segundo Du et al. (2004), o aumento da condutividade elétrica dos materiais híbridos pode ser atribuído à dispersão em nanoescala das cargas, à formação de rede condutora na matriz polimérica contendo baixa quantidade de cargas e a interação existente entre a estrutura π -conjugada dos anéis quinóides da PAni com a estrutura aromática das lâminas de óxido de grafeno. Já, o baixo ou nenhum aumento dos valores de condutividade elétrica dos materiais híbridos, tanto com OG quanto com OGR, pode estar relacionado à saturação de nanocargas adicionadas ao material, pois pode ocorrer aglomeração das cargas na matriz polimérica, dificultando a formação de rede condutora. A melhora da propriedade elétrica do material híbrido PAni.cardanol/OGR pode ser justificada pela formação de um sistema disperso que faz o OGR ter uma área superficial maximizada, conseqüentemente, formando uma rede de transporte de cargas mais eficiente do que um material puro (Ji et al., 2016; Mirafteb et al., 2017).

Tabela 5.5. Valores de condutividade elétrica da PAni e dos materiais híbridos.

Amostra	Condutividade Elétrica (S.cm⁻¹)
PAni.cardanol	$3,00 \times 10^{-1}$
OG	$4,60 \times 10^0$
OGR	$4,65 \times 10^1$
PAni.cardanol/OG5	$4,00 \times 10^{-1}$
PAni.cardanol /OG15	$2,80 \times 10^{-1}$
PAni.cardanol /OG25	$1,07 \times 10^0$
PAni.cardanol /OG50	$2,30 \times 10^{-1}$
PAni.cardanol /OG100	$1,30 \times 10^{-3}$
PAni.cardanol /OGR1	$8,61 \times 10^0$
PAni.cardanol /OGR5	$6,20 \times 10^{-2}$
PAni.cardanol /OGR10	$5,67 \times 10^{-1}$
PANIHCl*	$0,68 \times 10^{-2}$
PANIHCIGO10*	$3,70 \times 10^{-2}$
PANIHCIGO30*	$3,30 \times 10^{-2}$
PANIHClrGO10*	$4,10 \times 10^{-2}$
PANIHClrGO30*	$1,80 \times 10^{-2}$

(*) Valores de condutividade elétrica encontrados na literatura materiais preparados a partir da síntese da PAni dopada com HCl (Lentz et al., 2017).

Na literatura, autores avaliaram a influência de derivados do grafeno, OG e OGR (10 e 30%, m/m), nas propriedades elétricas da PAni dopada com HCl, preparada a partir da metodologia de mistura rápida (Lentz et al., 2017). De maneira geral, os resultados demonstraram que as cargas derivadas de grafeno forneceram maior condutividade elétrica aos materiais híbridos em relação a PAni pura (Tabela 5.5). Todos os materiais híbridos preparados, tanto com OG quanto com OGR, apresentaram valores de propriedades elétricas semelhantes. Esses resultados foram comparados aos valores de condutividades elétricas dos materiais baseado em PAni dopada com cardanol, preparados neste trabalho. A PAni dopada com cardanol (PAni.cardanol) apresenta condutividade elétrica superior a PAni dopada com HCl (PANIHCl*), Tabela 5.5. Como discutido anteriormente, as variáveis da polimerização como tipo de dopante, tempo e temperatura podem influenciar as propriedades finais dos polímeros. Os materiais híbridos baseados em PAni dopada com cardanol também apresentam melhores valores de condutividade elétrica dos que os dos materiais preparados por Lentz et al. (2017). A PAni dopada com HCl preparada tanto com OG quanto com OGR tem condutividade elétrica em torno de

$3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, enquanto que o valor da propriedade elétrica da PANi dopada com cardanol na presença de OG e OGR é de $1,07 \times 10^0$ e $8,61 \times 10^0 \text{ S.cm}^{-1}$. Ainda, uma menor quantidade de OGR (1%) foi suficiente para aumentar em 28 vezes a condutividade elétrica da PANi pura. Enquanto que, no material híbrido preparado a base de PANi dopada com HCl a quantidade de 10% de OGR foi capaz de produzir material híbrido com condutividade elétrica 6 vezes maior que a da PANi de partida.

5.4.4. Conclusão parcial

Nesse trabalho foram realizadas sínteses de materiais híbridos formados por PANi dopada com cardanol e OG ou OGR. As caracterizações dos materiais híbridos apresentaram características estruturais típicas de polianilina na forma de sal de esmeraldina e de derivados de grafeno (OG ou OGR, conforme formulação do material). A formulação do material híbrido PANi.cardanol/OG25 e PANi.cardanol/OGR1 indicou maior interação entre os dois materiais, aumentando a condutividade elétrica deles em relação a PANi. O emprego de um pequeno teor (1%) do derivado do grafeno, na polimerização da anilina, foi capaz de produzir um material híbrido com condutividade 28 vezes maior do que a da PANi pura. Ainda, nanofibras de bem definidas de PANi, assim como, a mistura de particulados e estruturas anelares puderam ser visualizadas em PANi.cardanol/OG e PANi.cardanol/OGR, respectivamente.

Segundo a literatura, a combinação de PANi e grafeno pode resultar em um material com potencial aplicação em supercapacitores e revestimentos de superfícies (Chang et al., 2018; Liu et al., 2018; Li et al., 2018; Mahato e Cho, 2016). As estruturas formadas, principalmente, por materiais de estrutura morfológica anelar podem ser investigadas na aplicação em supercapacitores, uma vez que, é recomendado em seu preparo o uso de um material a base de grafeno de alta porosidade ou material híbrido. Isso porque, as lâminas de grafeno tendem a se empilharem novamente durante o processo de fabricação dos eletrodos devido às forças de van der Waals que ocorrem entre as lâminas. O emprego de um material poroso ou intercalado com outros materiais evitaria essa aglomeração e seria capaz de fornecer alta capacitância específica e melhor desempenho de taxa do que os materiais preparados a partir de grafeno puro (Park et al., 2018). Ainda, a

PAni.cardanol por conter um surfactante pode melhorar a solubilidade do material a base de OGR em água, tornando-o adequado para várias estratégias de deposição, como a fabricação de dispositivos eletrônicos (Schöche et al., 2017).

A combinação de PAni e derivados de grafeno podem formar um material adequado para o uso em revestimentos empregando-os em uma matriz polimérica. As lâminas de derivados de grafeno são excelentes materiais ricos em propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, porém apresentam baixa compatibilidade e dispersão em matrizes poliméricas. O emprego dos derivados de grafeno na síntese de PAni pode gerar materiais híbridos com boa dispersabilidade, evitando o aglomeramento das nanolâminas de grafeno, e aumentando as interações interfaciais entre os dois materiais (Miraftab et al., 2017). Esse material híbrido pode ser empregado como carga em resinas benzoxazinas para a produção de revestimentos anticorrosivos e também como barreiras de gases (Miraftab et al., 2017; Hayatgheib et al., 2018; Park et al., 2018). Não existe na literatura qualquer publicação a respeito da incorporação de material híbrido composto por PAni/grafeno em resinas benzoxazinas.

5.5. Cardanol e resinas benzoxazinas

O desenvolvimento de novos materiais de alto desempenho tem possibilitado importantes avanços tecnológicos atendendo, principalmente, as necessidades dos mercados exigentes. Dentro desse contexto, as resinas benzoxazinas e seus compósitos acarretam vantagens em diversos setores (aeroespacial, naval e automobilístico, por exemplo) a partir da sua flexibilidade no *design* molecular, o que permite adaptar ou obter propriedades específicas (Dumas et al., 2016; Sharma et al., 2016). Visando aperfeiçoar o desempenho desses materiais termorrígidos foram desenvolvidas nesse trabalho novas formulações envolvendo a combinação de resinas benzoxazinas com o cardanol, seja ele na sua forma pura ou presente na polianilina. Foi verificado que não tem sido explorado a formulação de resina benzoxazina comercial com cardanol ou polianilina dopada com cardanol.

5.5.1. Resina benzoxazina comercial preparadas na presença de cardanol

As resinas benzoxazinas puras se destacam por superarem as propriedades mecânicas e térmicas das resinas fenólicas tradicionais. Suas características e propriedades elevadas a classificam como um polímero de elevado desempenho que tem sido alvo de estudos em diversas vertentes buscando atender as necessidades do mercado (Yue et al., 2017; Kiskan 2017). No entanto, elas possuem algumas limitações como difícil processabilidade, fragilidade (devido à baixa massa molar) e elevada temperatura de cura (Zhang e Ishida, 2015). Logo, nesse trabalho foi proposta uma estratégia que visa facilitar a processabilidade e reduzir a temperatura de cura destas resinas a partir da incorporação do cardanol no pré-polímero de benzoxazina comercial. A estrutura química do cardanol caracterizada por fenol e longa cadeia alifática lateral pode vir a contribuir para a melhora das propriedades limitantes da benzoxazina.

A influência do cardanol na cadeia polimérica da benzoxazina foi comparada com a resina benzoxazina curada utilizando um endurecedor comercial (Jeffamine® Ed 600). O Jeffamine® Ed 600 é composto por diaminas de poliéteramida baseadas em polietilenoglicol. O fabricante do pré-polímero de benzoxazina indica o uso desse endurecedor no preparado da resina quando se deseja obter um material com maior flexibilidade, dureza e baixa viscosidade. Os efeitos do cardanol extraído do LCC técnico, secção 4.2.2, nas propriedades térmicas das resinas benzoxazinas foram avaliados e comparados com os resultados da resina benzoxazina curada com Jeffamine® Ed 600.

A Figura 5.29 apresenta os termogramas de DSC das benzoxazinas comerciais preparadas apenas na presença de cardanol (BzCard) e outra empregando o endurecedor Jeffamine® Ed 600 (BzJeff). A tabela 5.6 resume as principais temperaturas e a variação de entalpia relacionadas com os processos de cura das resinas benzoxazinas. O processo de cura da resina BzCard inicia a 150 °C e termina em 291 °C. O pico máximo de cura se encontra a 250 °C, valor característico da cura térmica da abertura do anel de oxazina (Wang et al., 2014).

A estrutura química do cardanol é caracterizada pela presença de grupos fenólico e alifático. Esse tipo de estrutura não é capaz de agir como um endurecedor de resina benzoxazina, uma vez que não apresenta grupo amina. Conforme observado na Figura 5.29, em comparação aos resultados encontrados para BzJeff, uma significativa redução da temperatura de cura foi observada a partir do estudo térmico e do aumento do valor da entalpia de reação com a incorporação do cardanol. Logo, o cardanol atua apenas como um catalisador da reação de cura da resina benzoxazina, diminuindo os valores da temperatura de cura. A longa cadeia alifática presente no anel aromático do cardanol fornece baixa viscosidade a resina benzoxazina, fato o qual reduz a temperatura de cura do material. Ainda, devido a plastificação interna do substituinte alquila, a resina apresenta maior flexibilidade quando comparada a uma benzoxazina preparada na ausência de grupos alifáticos (Lochab et al., 2010; Balgude e Sabnis, 2014).

Em relação à entalpia da reação exotérmica (Tabela 5.6), a resina benzoxazina preparada na presença de cardanol apresenta maior valor de entalpia ($214,20 \text{ J.g}^{-1}$) do que aquela curada com o Jeffamine® ED 600 ($101,90 \text{ J.g}^{-1}$). A variação de entalpia está relacionada com o grau de conversão do processo de cura, quanto maior for esse valor, maior será o número de ligações cruzadas na cadeia polimérica e energia a ser liberada (Fang et al., 2007).

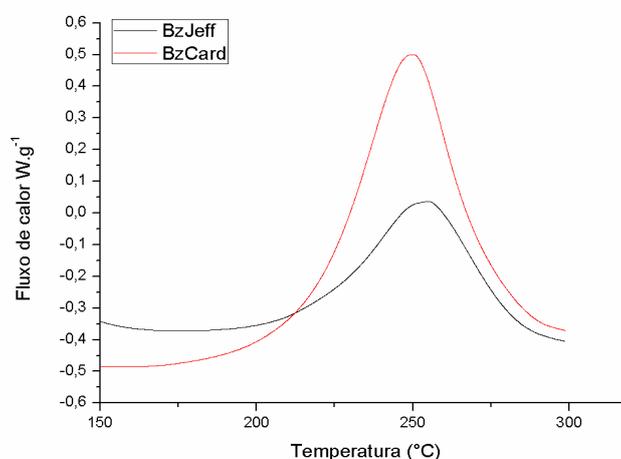


Figura 5.29. Termogramas DSC das benzoxazinas comerciais preparadas com Jeffamine Ed 600 (BzJeff) e com cardanol (BzCard).

Tabela 5.6. Dados de temperaturas e variação de entalpia do processo de cura de BzJeff e BzCard obtidos a partir dos termogramas DSC.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	ΔH (J.g⁻¹)
BzJeff	218,51	255,04	101,90
BzCard	216,98	250,09	214,20

Os gráficos da decomposição térmica de BzCard e BzJeff em atmosfera de nitrogênio, Figura 5.30.A e Figura 5.30.B, respectivamente, apresentam a variação de massa das resinas benzoxazinas em função da temperatura. As resinas benzoxazinas preparadas apresentam três eventos de degradação térmica (Shukla et al., 2016; Kotzebue et al., 2016; Ma et al. 2017). O primeiro evento a 126 °C está relacionado com a decomposição de moléculas de água geradas durante a preparação da benzoxazina, enquanto que o segundo evento em 250 °C consiste na degradação térmica de produtos que não reagiram e da cadeia alifática lateral (Kotzebue et al., 2016; Rao e Palanisamy, 2013). A quantidade de compostos gasosos liberados durante o primeiro e segundo estágio de degradação térmica é de 1,72% e entre 4 e 8%, respectivamente. O principal evento de degradação térmica apresenta máxima perda de massa a 439,74 °C (63% de perda de massa) e 382,51 °C (68% de perda de massa) para BzCard e BzJeff, respectivamente. O valor da temperatura de perda máxima de massa da benzoxazina é superior para BzCard, o que indica a existência de compostos termicamente mais estáveis do que os presentes em BzJeff. O aumento da estabilidade térmica da resina benzoxazina curada com cardanol, em relação a BzJeff, pode estar relacionado com o aumento da densidade de reticulação da resina benzoxazina promovido pelo fenol do cardanol, o qual pode participar da reação e estar incorporado à cadeia da resina (Rao e Palanisamy, 2013; Zhang et al., 2017). Esse resultado está de acordo com o comportamento evidenciado pela técnica de DSC (Tabela 5.6) que sugere a obtenção de um sistema mais curado para BzCard, em relação a BzJeff.

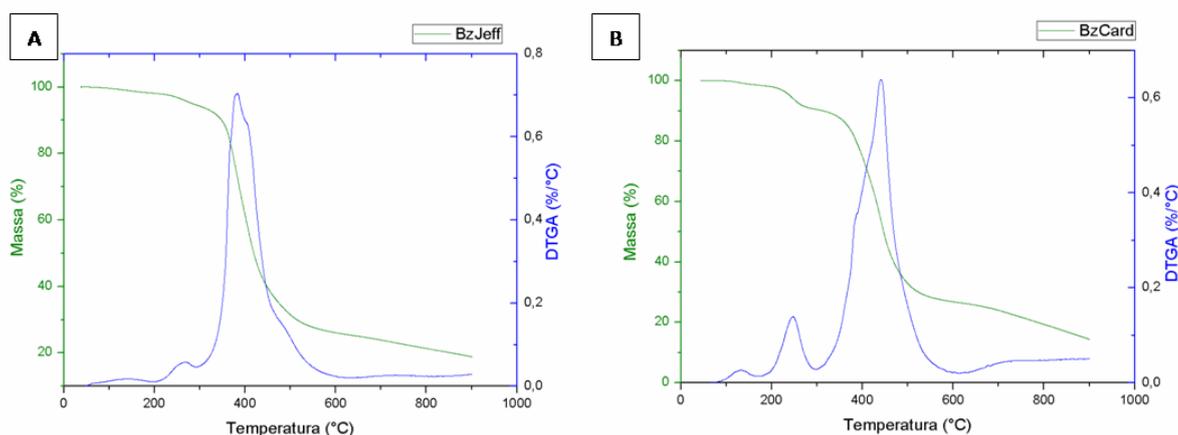


Figura 5.30. Termogramas TGA e DTGA das resinas benzoxazinas comerciais preparadas com (A) Jeffamine Ed 600 (BzJeff) e (B) cardanol (BzCard).

A ação do cardanol em comparação ao Jeffamine® ED 600 na preparação da resina benzoxazina, promoveu uma ligeira diminuição da temperatura de cura da benzoxazina e melhorou a densidade de reticulação. Porém, a adição de compostos de cadeia fenólica e alifática ou com grupos diaminas (cardanol e Jeffamine® ED 600, respectivamente) no monômero de benzoxazina não foi capaz de reduzir a temperatura de cura em relação as benzoxazinas convencionais, apresentadas na literatura com valor próximo a 250 °C. Em relação a viscosidade da resina após a reação, BzJeff aumentou significativamente esse parâmetro, dificultando o preparo dos materiais nas placas de aço, enquanto que BzCard permaneceu com a mesma viscosidade do término da reação. Com isso e de acordo com a literatura (Zhang et al.,2017), o cardanol pode ter atuado como um facilitador do processamento da resina benzoxazina.

5.5.2. Preparo de compósitos formados por benzoxazina comercial e polianilina

As inúmeras vantagens das resinas benzoxazinas permitem a sua vasta aplicação em diversos setores industriais, incluindo o de revestimentos de superfícies metálicas (*coatings*). Os sistemas de proteção contra a corrosão mais efetivos consistem naqueles baseados em cromo. Devido à toxicidade desse elemento, a legislação imposta pelo REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) proíbe o uso do cromo hexavalente em diversos setores, exceto na indústria aeroespacial (Montemor, 2014). A PANi apresenta

potencial proteção anódica aos metais por causa do seu comportamento redox que forma camadas adjacentes de óxidos metálicos ou nitretos na superfície do metal (Bandeira et al., 2017; He et al., 2017). A incorporação de PANi em matrizes poliméricas como resinas benzoxazinas poderiam ser uma solução para a substituição dos *coatings* a base de cromo.

Nesse trabalho, além da resina benzoxazina comercial pura (BzJeff) foram avaliadas quatro formulações distintas de revestimentos formados por resinas benzoxazinas e PANi: resina benzoxazina contendo 1 e 3 %, m/m, de PANi dopada com HCl (BzPANi.HCl-1% e BzPANi.HCl-3%) e PANi dopada com cardanol (BzPANi.Card-1% e BzPANi.Card-3%). A Figura 5.31 apresenta o aspecto visual dos revestimentos aplicados em superfícies de aço.

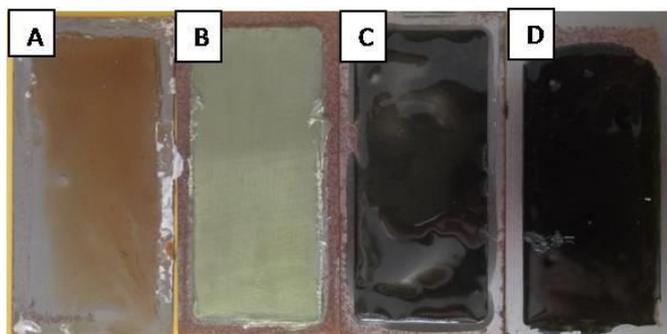


Figura 5.31. Revestimentos baseados em resinas benzoxazinas comerciais: (A) BzCard, (B) BzJeff, (C) BzPANiHCl e (D) BzPANiCard.

A análise por DSC foi usada para avaliar os efeitos da PANi, tanto dopada com HCl quanto a dopada com cardanol, no processo de cura das resinas benzoxazinas, Figura 5.32 e Tabela 5.7. As resinas benzoxazinas apresentam um evento exotérmico principal com início de cura entre 160 e 177 °C, de acordo com a formulação da resina. O pico máximo de cura encontra-se em torno de 250 °C. A partir dos dados retirados das curvas de DSC (Tabela 5.7) pode-se observar que a temperatura do processo de cura relacionada ao pico máximo não sofre alterações superiores a 4 °C para os compósitos preparados com 1%, m/m, de PANi.HCl e PANi.Card, e 3%, m/m, de PANi.HCl em relação temperatura do pico da resina pura. A adição de 3%, m/m, de PANi.Card à matriz polimérica promove a redução de 10 °C na temperatura, em questão. O cardanol pode ser o responsável por esse resultado considerando que ele pode estar presente em maior quantidade no meio reacional dessa amostra em relação as demais e, conforme discutido anteriormente,

ele pode atuar como um acelerador de cura. Shukla et al. (2016) sugeriu que grupos alifáticos em posições *meta* mudam a polimerização da abertura de anel da oxazina para uma menor temperatura. Já, a variação de entalpia aumentou independente da quantidade e do tipo de PAni adicionada, podendo estar relacionado a presença dos grupos aminas da PAni (Jang et al., 2005).

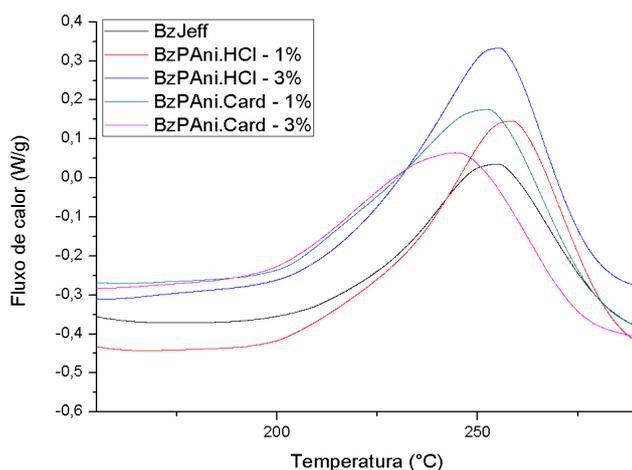


Figura 5.32. Termogramas DSC dos compósitos formados por resinas benzoxazinas e PAni.

Tabela 5.7. Dados de temperaturas e variação de entalpia do processo de cura dos compósitos.

Amostra	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
BzJeff	218,51	255,04	101,90
BzPAni.HCl - 1%	220,20	258,72	152,2
BzPAni.HCl - 3%	214,29	255,30	155,9
BzPAni.Card - 1%	201,64	252,59	153,3
BzPAni.Card - 3%	193,83	245,06	130,9

A estabilidade térmica e a temperatura máxima de degradação dos compósitos preparados nesse trabalho foram investigadas por TGA, Figura 5.33 e Tabela 5.8. A partir das curvas de TGA e DTGA foram observados três estágios de perda de massa para BzJeff (Figura 5.30.A) e BzPAniCard - 1% (Figura 5.33.C) e para as demais amostras quatro etapas foram exibidas (Figura 5.33.A, Figura 5.33.B e Figura 5.33.D). Os perfis térmicos nos dois primeiros estágios são semelhantes para todas as amostras. A perda de massa inicial pode estar associada com a perda de moléculas de água dos materiais, enquanto o segundo estágio em aproximadamente 250 °C pode ser atribuído ao dopante não ligado (cardanol ou

HCl), a degradação do Jeffamine® ED 600 e de cadeias alifáticas (Basso et al., 2014; Kotzebue et al., 2016; Rao e Palanisamy, 2013; Caldona et al., 2017). Os materiais BzPAni.HCl-1%, BzPAni.HCl-3% e PAniPAni.Card - 3% apresentam dois eventos de perda de massa em 350°C e próximos a 410 °C. A perda de massa do penúltimo evento pode corresponder a degradação dos dopantes principais da PAni e a decomposição de aminas. O último estágio de perda de massa está relacionado à decomposição principal da resina benzoxazina (Caldona et al., 2017; Zhang et al., 2017, Basso et al., 2014). Já, BzJeff e BzPAni.cardanol – 1% apresentam o seu último estágio na forma de um pico único localizado em torno de 380 °C relacionado a degradação térmica da resina. No caso do compósito, devido a baixa quantidade de carga adicionada a matriz polimérica pode ser que os dois eventos de decomposição da PAni e da resina tenham saído em temperaturas próximas.

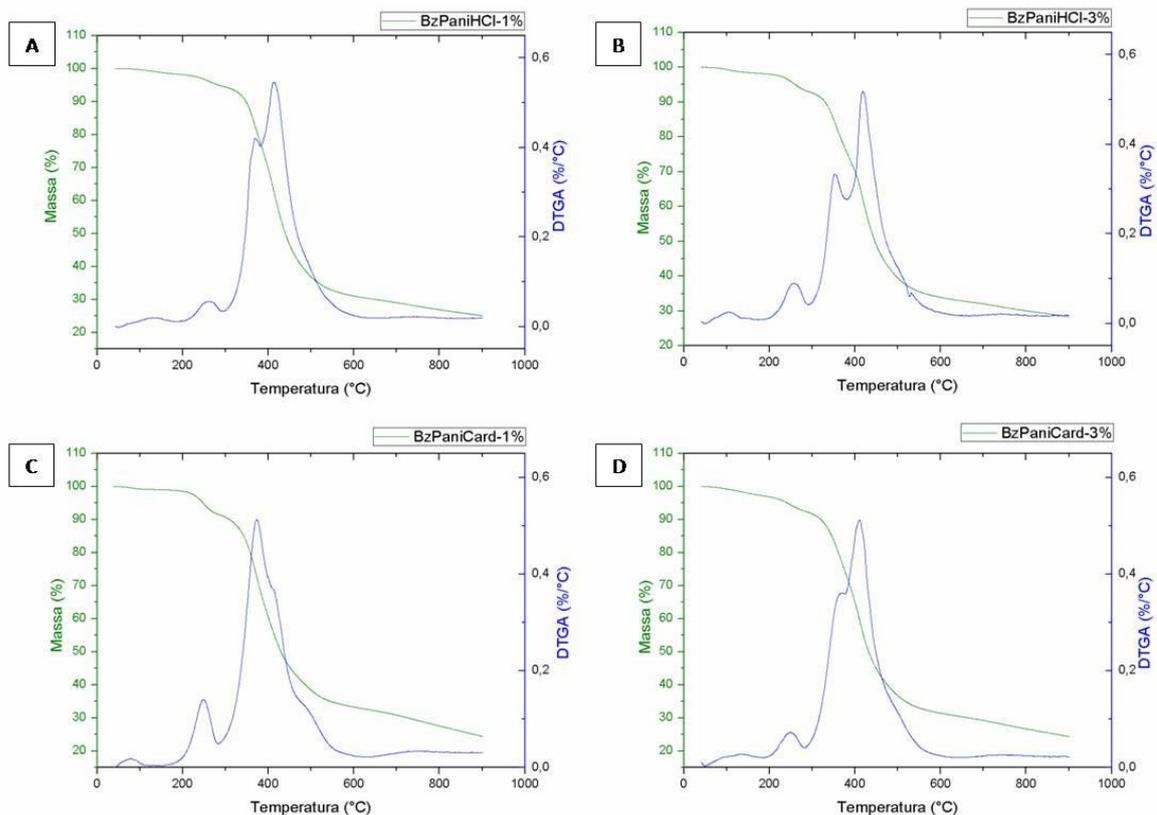


Figura 5.33. Termogramas TGA e DTGA dos revestimentos de resinas benzoxazinas comerciais com PANi: (A) BzPAniHCl-1%; (B) BzPAniHCl-3%; (C) BzPAniCard-1% e (D) BzPAniCard-3%;

A Tabela 5.8 apresenta os dados de estabilidade térmica obtidos a partir das curvas de TGA. A incorporação de PANi na resina benzoxazina aumentou o valor da

temperatura do pico com máxima perda de massa, em relação a resina curada com Jeffamine® ED 600. A melhora dessa propriedade térmica pode indicar melhor ligação química entre os grupos amins da PAni e a matriz polimérica, fazendo da PAni um potencial agente de cura da resina benzoxazina (Jang et al., 2005). A adição de PAni também contribui para a formação de maiores teores de resíduos, resultado positivo caso se deseje aplicar esse material como revestimento retardante de chama, pois o maior teor de resíduos contribui para a formação de camada carbonosa protetora de superfície (Zhang et al., 2013).

Tabela 5.8. Dados de temperaturas e resíduo dos compósitos, obtidos por TGA.

Amostra	T_{pico} (°C)	Resíduo (%)
BzJeff	382,51	18,79
BzPAni.HCl - 1%	414,03	25,01
BzPAni.HCl - 3%	418,33	28,32
BzPAni.Card - 1%	373,86	24,57
BzPAni.Card - 3%	409,21	24,35

5.5.3. Conclusão parcial

O desenvolvimento de resinas benzoxazinas utilizando cardanol em suas formulações apresentou resultados satisfatórios quando comparados a resinas benzoxaxinas comerciais curadas com Jeffamine® ED 600. O cardanol e a PAni agiram como aceleradores de cura na polimerização da benzoxazina e contribuíram para o aumento da densidade de reticulação dos materiais.

6. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o LCC quando adicionado a síntese tradicional da polianilina dopada com HCl pode facilitar a formação de nanomateriais semicondutores de PANi com melhor estabilidade térmica e morfologia de nanofibras bem definidas. O LCC atuou como *soft template* durante a síntese da PANi, melhorando a qualidade da morfologia de nanofibras. Além disso, ele foi um surfactante eficaz que promoveu e estabilizou a dispersão das nanofibras de PANi em meio aquoso. Finalmente, embora o LCC promovesse a formação de PANi, sal de esmeraldina, o aumento das concentrações de LCC pareceu plastificar o polímero de PANi levando a um valor de condutividade elétrica reduzido. No entanto, esta redução não foi prejudicial, e as nanofibras de PANi permaneceram semicondutoras mesmo sob altas concentrações de LCC.

O cardanol foi efetivamente extraído do LCC técnico por cromatografia em coluna usando a mistura de clorofórmio: acetato de etila (95:5) como eluente, com rendimento de 85%. Os fenóis naturais provenientes de resíduos da indústria do caju podem atuar de forma eficiente no processo de dopagem da PANi. Os resultados das caracterizações de FTIR e UV-vis mostraram que os compostos fenólicos naturais foram capazes de formar PANi, sal de esmeraldina. Em relação às propriedades elétricas, os polímeros dopados com cardanol ou LCC apresentaram comportamento de semicondutor, sendo esse resultado semelhante a PANi dopada com ácido orgânico funcionalizado. Ainda, uma morfologia mista de nanofibras e aglomerados foi visualizada. Esses resultados indicaram que cardanol ou LCC podem substituir os dopantes ácidos convencionais na síntese de PANi.

PANi dopada com cardanol pode ser usada para formar materiais híbridos nanoestruturados com o grafeno. Materiais com estruturas bem definidas de nanofibras adsorvidas nas lâminas de OG foram obtidos. O uso da PANi.cardanol

combinado com OGR favoreceu a formação de uma estrutura morfológica diferente das encontradas na literatura. Nesse trabalho, diferentes formas anelares puderam ser obtidas a partir da reação da PAni dopada com o cardanol e OGR. Ainda, esse sistema resultou na formação de materiais híbridos com melhor propriedade elétrica ($8,61 \times 10^0 \text{ S.cm}^{-1}$) usando um pequeno teor de OGR (1%, m/m, em relação a massa de anilina), quando comparado com resultados encontrados na literatura empregando PAni dopada com HCl.

Por fim, cardanol puro e PAni dopada com cardanol foram capazes de aumentar a estabilidade térmica e a densidade de reticulação da resinas benzoxazinas curadas termicamente ou com Jeffamine[®] ED 600. Os resultados encontrados para os compósitos resina benzoxazina/PAni.cardanol foram favoráveis para a potencial aplicação em revestimentos de barreira, como em aplicações de proteção a chamas e à corrosão.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos baseados em resina benzoxazina contendo PANi dopada com cardanol;
2. Preparar compósitos de PANi dopada com cardanol e resinas benzoxazinas e avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas e aplicação como material retardador de chamas;
3. Preparar revestimentos com resina benzoxazina e material híbrido (PANi dopada com cardanol e derivados de grafeno) e avaliar a ação dos revestimentos como retardador de chamas e proteção contra a corrosão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAG, Tared; An, Si Young; Ishida, Hatsuo. 1,3-Bis(benzoxazine) from cashew nut shell oil and diaminodiphenyl methane and its composites with wood flour. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 4, p. 2710-2714, 2013.

AGGARWAL, L.K.; Thapliyal, P.C.; Karade, S.R. Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 76-80, 2007.

AKHAVAN, O.; Kalaei, M.; Alavi, Z.S.; Ghiasi, S.M.A.; Esfandiar, A. Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3015-3015, 2012.

ALAGI, P.; Choi, Y.J.; Seog, J.; Hong, S.C. Efficient and quantitative chemical transformation of vegetable oils to polyols through a thiol-ene reaction for thermoplastic polyurethanes. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 78-88, 2016.

ALBUQUERQUE, J.E.; Mattoso, L.H.C.; Balogh, D.T.; Faria, R.M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A.G. A Simple Method to Estimate the Oxidation State of Polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 113, p. 19-22, 2000.

AMBROŽIČ, R.; Šebenik, U.; Krajnc, M. Novel epoxy-benzoxazine water-based emulsions with reactive benzoxazine surfactants for coatings. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 8, p. 574-587, 2014.

AMBROŽIČ, R.; Šebenik, U.; Krajnc, M. Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 76, p. 203-212, 2015.

ANILKUMAR, P.; Jayakannan, M. Fluorescent tagged probing agent and structure-directing amphiphilic molecular design for polyaniline nanomaterials via self-assembly process. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 3591-3600, 2007.

ANILKUMAR, P.; Jayakannan, M. Self-assemble cylindrical and vesicular molecular templates for polyaniline nanofibers and nanotapes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 11614-11624, 2009.

ANSARI, M.O.; Khan, M.M.; Ansari, S.A.; Amal, I.; Lee, J.; Cho M.H. pTSA doped conducting graphene/polyaniline nanocomposite fibers: Thermoelectric behavior and electrode analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 155-161, 2014.

AYAD, M.M.; Salahuddin, N.A.; Minisy, I.M.; Amer, W.A. Chitosan/polyaniline nanofibers coating on the quartz crystal microbalance electrode for gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, p. 144-153, 2014.

BAK, S.; Kim, D.; Lee, H. Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review. **Current Applied Physics**, v. 16, p. 1192-1201, 2016

BALACHANDRAN, V.S.; Jadhav, S.R.; Vemula, P.K.; John, G. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from nut to nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 427-438, 2013.

BALANDIN, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008.

BALGUDE, D.; Sabnis, A.S. CNSL: an environment friendly alternative for the modern coating industry. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 2, p. 169-183, 2014.

BALINT, R.; Cassidy, N.J.; Cartmell, S.H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 2341-2353, 2014.

BANDEIRA, R. M.; Drunen, J. V.; Garcia, A. C.; Tremiliosi-Filho, G. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 215-224, 2017.

BASSO, N.R.S.; Oliveira, F.; Graebin, A.P.; Moura, C.S.; Fim, F.C.; Galland, G.B.; Bonnaud, L.; Murariu, O.; Dubois, P. Polyaniline nanofibers for in situ MAO-catalyzed polymerization of ethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n.23, p. 41197, 2014.

BECERRIL, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, n. 3, p. 463-470, 2008.

BHADRA, S.; Khastgir, D. Glass-rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1141-1146, 2009.

BILAL, S.; Fahim, M.; Firdous, I.; Ali Shah, A. Insight into capacitive performance of polyaniline/graphene oxide composites with ecofriendly binder. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 91-101, 2018.

BIRU, I.; Damian, C.M.; Gârea, S.A.; Iovu, H. Benzoxazine-functionalized graphene oxide for synthesis of new nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 83, p. 244-255, 2016.

BLOISE, E.; Becerra-Herrera, M.; Mele, G.; Sayago, A.; Carbone, L.; D'Accolti, L.; Mazzeto, S.; Vasapollo, G. Sustainable Preparation of Cardanol-Based Nanocarriers with Embedded Natural Phenolic Compounds. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1299-1304, 2014.

CALDONA, E.B.; Leon, A.C.C.; Pajarito, B.B.; Advincula, R.C. Novel anti-corrosion coatings from rubber-modified polybenzoxazine-based polyaniline composites. **Applied Surface Science**, v.422, p. 162-171, 2017.

CALÒ, E.; Maffezooli, A.; Mele, G.; Martina, F.; Mazzetto, S.E.; Tarzia, A.; Stifani, C. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites. **Green Chemistry**, v. 9, p. 754-759, 2007.

CHANG, T.; Lin, L.; Peng, P.; Zhang, Y. X.; Huang, Y. Enhanced electrocapacitive performance for the supercapacitor with tube-like polyaniline and graphene oxide composites. **Electrochimica Acta**, v.259, p. 348-354, 2018.

CHAUHAN, N. P. S.; Mozafari, M.; Chundawat, N. S.; Meghwal, K.; Ameta, R.; Ameta, S. C. High-performance supercapacitors based on polyaniline-graphene nanocomposites: Some approaches, challenges and opportunities. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 13-29, 2016.

CHEN, J.; Liu, Z.; Li, X.; Liu, P.; Jiang, J.; Nie, X. Thermal behavior of epoxidized cardanol diethyl phosphate as novel renewable plasticizer for poly(vinyl chloride), **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p. 58-64, 2016A.

CHEN, X.; Hai, X.; Wang, J. Graphene/graphene oxide and their derivatives in the separation/isolation and preconcentration of protein species: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 922, p. 1-10, 2016B.

CHEN, X.; Li, H.; Wu, H.; Wu, Y.; Shang, Y.; Pan, J.; Xiong, X. Fabrication of TiO₂@PANI nanobelts with the enhanced absorption and photocatalytic performance under visible light. **Materials Letters**, v. 172, p. 52-55, 2016C.

CHUA, C.K.; Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 291-312, 2014.

CHUNG, D. D. L. Review Graphite. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 1475-1489, 2002.

CHUTIA, P.; Kumar, A. Electrical Transport and Morphological Studies of polyaniline nanostructures. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, p. 995-1002, 2015.

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, p. 1-47, 2013.

CONAB. **Conjuntural mensal – Castanha de caju**. Conab – Companhia Nacional de Abastecimento. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Distrito Federal: Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_17_10_54_07_castanha_de_caju_-_janeiro_2016.pdf>. Acesso em: 25 de agosto, 2016.

CUI, H.; Kuo, S. Nanocomposites of polybenzoxazine and exfoliated montmorillonite using a polyhedral oligomeric silsesquioxane surfactant and click chemistry. **Journal of Polymer Research**, v. 20, p.114, 2013.

DALLAS, P.; Georgakilas, V. Interfacial polymerization of conductive polymers: Generation of polymeric nanostructures in a 2-D space. **Advances in Colloid and Interfaces Science**, v. 224, p. 46-61, 2015.

DING, H.; Zhang, S.; Chen, J.; Hu, X.; Du, Z.; Qiu, Y.; Zhao, D. Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 29-36, 2015.

DREYER, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228-240, 2010.

DU, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1489-1493, 2004.

DUAN, X.; Deng, J.; Wang, X.; Liu, P. Preparation of rGO/G/PANI ternary nanocomposites as high performance electrode materials for supercapacitors with spent battery powder as raw material. **Materials & Design**, v. 129, p. 135-142, 2017.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. Arbutin-based benzoxazine: en route to an intrinsic water soluble biobased resin. **Green Chemistry**, v. 18, p. 4954-4960, 2016.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. Eugenol-based benzoxazine: from straight synthesis to taming of the network properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 6012-6018, 2015.

ERIS, S.; Dasdelen, Z.; Yildiz, Y.; Sen, F. Nanostructured polyaniline-rGO decorated platinum catalyst with enhanced activity and durability for methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43 (3), p. 1337- 1343, 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.

FANG, Z., Wang, J., Gu, A., Tong, L. Curing behavior and kinetic analysis of epoxy resin multi-walled carbon nanotubes composites. **Frontiers of Materials Science**, v.1, n.4, p.415-422, 2007.

FENG, X.; East, A. J.; Hammond, W. B.; Zhang, Y.; Jaffe, M. Overview of Advances in Sugar-Based Polymers. **Polymers Advanced Technologies**, v. 22, p. 139-150, 2011.

FENOUILLOT, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J.-P. Polymers from Renewable 1,4:3,6-Dianhydrohexitols (Isosorbide, Isomannide and Isoidide): A Review. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 578-622, 2010.

FIM, F. C.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. Thermal, electrical, and mechanical properties of polyethylene-graphene nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2630-2637, 2013.

FU, X.; Wang, X.; Xing, W.; Zhang, P.; Song, L.; Hu, Y. Two-dimensional cardanol-derived zirconium phosphate hybrid as flame retardant and smoke suppressant for epoxy resin. **Polymer Degradation and Stability**, *article in press*. 2018.

GÁLIA, M.; Espinoda, L. M.; Ronda, J. C.; Lligadas G.; Cádiz, V. Vegetable Oil-Based Thermosetting Polymers. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, p. 87-96, 2010.

GALIANI, P.D.; Malmonge, J.A.; Santos, D.P.; Malmonge, L.F. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

GANDHI, T.; Patel, M.; Dholakiya, B. K. Studies on Effect of Various Solvents on Extraction of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and Isolation of Major Phenolic Constituents from Extracted CNSL. **Journal of Natural Product and Plan Resource**, v. 2, n. 1, p. 135-142, 2012.

GAO, J.; Liu, F.; Liu, Y.; Ma, N.; Wang, Z.; Zhang, X. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2213-2218, 2010.

GEIM, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.

GHASEMI-MOBARAKEH, L.; Prabhakaran, M.P.; Morshed, M.; Nasr-Esfahani, M.H.; Ramakrishna S. Electrical stimulation of nerve cells using conductive nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. **Tissue Engineering Part A**, v. 15, p. 3609-3619, 2009.

GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M.; Vella, J.; Bowmaker, G.A.; Zujovic, Z.D. Rapid microwave synthesis of polyaniline-C₆₀ nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 14-18, 2016.

GOSPODINOVA, N.; Terlemezyan, L. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1443-1484, 1998.

GROVER, S.; Goel, S.; Marichi, R.B.; Sahu, V.; Singh, G.; Sharma, R.K. Polyaniline all solid-state pseudocapacitor: Role of morphological variations in performance evolution. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 131-139, 2016.

GUO, F.; Liu, Q; Mi, H. Flexible and cross-linked polyaniline nets as promising supercapacitor electrodes. **Materials Letters**, v. 163, p. 115-117, 2016.

HAN, M. G.; Cho, S. K.; Oh, S. G.; Im, S. S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.

HAN, J.; Song, G.; Guo, R. Nanostructure-based leaf-like polyaniline in the presence of an amphiphilic triblock copolymer. **Advanced Materials**, v. 19, p. 2993-2999, 2007.

HAN, Y. G.; Kusunose, T.; Sekino, T. One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles. **Synthetic Metals**, 159(1-2), 123-131, 2009.

HAYATGHEIB, Y.; Ramezanzadeh, B.; Kardar, P.; Mahdavian, M. A comparative study on fabrication of a highly effective corrosion protective system based on graphene oxide-polyaniline nanofibers/epoxy composite. **Corrosion Science**, article in press, 2018.

HE, P.; Wang, J.; Lu, F.; Ma, Q.; Wang, Z. Synergistic effect of polyaniline grafted basalt plates for enhanced corrosion protective performance of epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 110, p. 1-9, 2017.

HIMEJIMA, M.; Kubo, I. Antibacterial Agents from the Cashew *Anacardium occidentale* (Anacardiaceae) Nut Shell Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 418-421, 1991.

HOU, D.; Liu, Q.; Wang, X.; Quan, Y.; Qiao, Z.; Yu, L.; Ding, S. Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol. **J Materiomics**, v. x, p. 1-10, 2018. Artigo in press.

HUANG, J.; Kaner, R.B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 3, p. 851-855, 2004.

HUANG, K.; Zhang, Y.; Li, M.; Lian, J.; Yang, X.; Xia, J. Preparation of a Light Color Cardanol-Based Curing Agent and Epoxy Resin Composite: Cure-Induced Phase Separation and its Effect on Properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 240-247, 2012.

HUSSAIN, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: An overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.

IONESCU, M.; Radojčić, D.; Wan, X.; Petrovič, Z.S.; Upshaw, T.A. Functionalized vegetable oils as precursors for polymers by thiol-ene reaction. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 439-448, 2015.

JADHAV, N. L.; Sastry, S. K. C.; Pinjari, D. V. Energy efficient room temperature synthesis of cardanol-based novolac resin using acoustic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, p. 532-540, 2018.

JAILLET, F.; Darroman, E.; Ratsimihety, A.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, A. New Biobased Epoxy Materials from Cardanol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p. 63-73, 2014.

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.

JI, X.; Xu, Y.; Zhang, W.; Cui, L.; Liu, J. Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. **Composites: Part A**, v. 87, p. 29-45, 2016.

KALAGI, S.S.; Patil, P.S. Secondary electrochemical doping level effects on polaron and bipolaron bands evolution and interband transition energy from absorbance spectra of PEDOT: PSS thin films. **Synthetic Metals**, v. 220, p. 661-666, 2016.

KANEHASHI, S.; Yokoyama, K.; Masuda, R.; Kidesaki, T.; Nagai, K.; Miyakoshi, T. Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 4, p. 2468 – 2478, 2013.

KANG, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L. Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 277-324, 1998.

KARPURARANJITH, M.; Thambidurai, S. Biotemplate-SnO₂ particles intercalated PANI matrix: enhanced photo catalytic activity for degradation of MB and RY-15 dye. **Polymer Degradation and Stability**, v. 133, p. 108-118, 2016.

KE, Q.; Wang, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. **Journal of Materiomics**, v. 2, p. 37-54, 2016.

KIM, Y.; Kim, J. Electroplating of reduced-graphene oxide on austenitic stainless steel to prevent hydrogen embrittlement. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 27428-27437, 2017.

KISKAN, B. Adapting benzoxazine chemistry for unconventional applications. **Reactive and Functional Polymers**. Article in press, 2017.

KOTZEBUE, L.R.V.; Ribeiro, F.W.M.; Sombra, V.G.; Feitosa, J.P.A.; Mele, G.; Mazzeto, S.E.; Lomonaco, D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 92, p.189-200, 2016.

KRUKIEWICZ, K., Katunin, A. The effect of reaction medium on the conductivity and morphology of polyaniline doped with camphorsulfonic acid. **Synthetic Metals**, v. 214, p. 45-49, 2016.

KUMAR, P.P.; Paramashivappa, R.; Vithayathil, P.J.; Rao, P.V.S.; Rao, A.S. Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4705-4708, 2002.

KUMAR, V.; Yokozeki, T.; Goto, T.; Takahashi, T. Synthesis and characterization of PANI-DBSA/DVB composite using roll-milled PANI-DBSA complex. **Polymer**, v. 86, p. 129-137, 2016.

LADMIRAL, V.; Jeannin, R.; Lizarazu, K. F.; Lai-Kee-Him, J.; Bron, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Caillol, S. Aromatic biobased polymer latex from cardanol. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 785-794, 2017.

LAI, J.; Yi, Y.; Zhu, P.; Shen, J.; Wu, K.; Zhang, L.; Liu, J. Polyaniline-based glucose biosensor: A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 782, p. 138-153, 2016.

LASLAU, C.; Zujovic, Z.; Travas-Sejdic J. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT). **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1403-1419, 2010.

LEE, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.

LEE, H. C.; Liu, W.; Chai, S.; Mohamed, A. R.; Lai, C. W.; Khe, C.; Voon, C. H.; Hashim, U.; Hidayah, N. M. S. Synthesis of single-layer graphene: A review of recent development. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 916-921, 2016.

LEITE, A.S.; Dantas, A.F.; Oliveira, G.L.S.; Gomes Júnior, A. L.; Lima, S.G.; Citó, A.M.G.L.; Freitas, R.M.; Melo-Cavalcante, A. A.; Lopes, J.A.D. Evaluation of Toxic, Cytotoxic, Mutagenic, and Antimutagenic Activities of Natural and Technical Cashew Nut Shell Liquids Using the *Allium cepa* and *Artemia salina* Bioassays. **BioMed Research International**, v. 2015, article ID 626835, 16 pages, 2015.

LEMES, L.F.N.; Ramos, G.A.; Oliveira, A.S.; Silva, F.M.R.; Couto, G.C.; Boni, M.S.; Guimarães, M.J.R.; Souza, I.N.O.; Bartolini, M.; Andrisano, V.; Nogueira, P.C.N.; Silveira, E.R.; Brand, G.D.; Soukup, O.; Korábečný, J.; Romeiro, L.A.S. Cardanol-derived AChE inhibitors: Towards the development of dual binding derivatives for Alzheimer's disease. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 108, p. 687-700, 2016.

LENTZ, A.M.; Gheno, G.; Maraschin, T.; Malmonge, J.A.; Basso, N.R.S.; Balzaretto, N.M.; Milani, M.A.; Galland, G.B. Nanocomposites of polyethylene/polyaniline/graphite with special morphology. **Polymer Composites**, doi: 10.1002/pc.24392 , 2017

LEŽAIĆ, A. J., Bajuk-Bogdanović, D., Radoičić, M., Mirsky, V. M., Ćirić-Marjanović, G. Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms. **Synthetic Metals**, v. 214, p. 35-44, 2016.

LI, R.; Xu, H.; Fu, R.; Tan, W.; Qin, Y.; Tao, Y.; Kong, Y. Preparation of 3D reduced graphene oxide/carbon nanospheres/polyaniline ternary nanocomposites as supercapacitor electrode. **Reactive and Functional Polymers**, v. 125, p. 101-107, 2018.

LI, Y.; Li, Z.; Zheng, F. Polyaniline hollow microspheres synthesized via self-assembly method in a polymer acid aqueous solution. **Materials Letters**, v. 148, p. 34-36, 2015.

LIU, D.; Wang, H.; Du, P.; Wei, W.; Wang, Q.; Liu, P. Flexible and robust reduced graphene oxide/ carbon nanoparticles/ polyaniline (RGO/CNs/PANI) composite films: Excellent candidates as free-standing electrodes for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 161-169, 2018.

LOCHAB, B.; Shukla, S.; Varma, I.K. Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers. **RSC Advances**, v. 4, p. 21712-21762, 2014.

LOCHAB, B.; Varma, I.K.; Bijwe, J. Thermal behaviour of cardanol-based benzoxazines. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, p. 769-774, 2010.

LUKASZYK, J.; Janicki, B.; Kaczmared, M. Synthesis and Properties of Isosorbide Based Epoxy Resin. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 1602-1606, 2011.

MA, H.; Xu, Z.; Qiu, J.; Liu, C. Synthesis of artificial urushi via ring-opening reaction of benzoxazine with renewable cardanol. **Polymer**, v. 132, p. 41-50, 2017.

MACDIARMID, A.G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J. Polyaniline: a New Concept in Conducting Polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 285-290, 1987.

MACHADO, Aline Lucas. **Estudos sistemáticos de obtenção e impregnação supercrítica de estratos de Baccharis**. Porto Alegre. 2015. 90p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MAHATO, N.; Cho, M. H. Graphene integrated polyaniline nanostructured composite coating for protecting steels from corrosion: Synthesis, characterization, and protection mechanism of the coating material in acidic environment. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 618-633, 2016.

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Porto Alegre. 2016. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MATTOSO, L.H.C. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MAZZETO, S.E.; Lomonaco, D. Óleo da castanha de caju: Oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

MIAO, F.; Shao, C.; Li, X.; Lu, N.; Wang, K.; Zhang, X.; Liu, Y. Flexible solid-state supercapacitors based on freestanding electrodes of electrospun

polyacrylonitrile@polyaniline core-shell nanofibers. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 293-300, 2015.

MILANI, M. A.; González, D.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Cerrada, M. L.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. Polypropylene/graphene nanosheets nanocomposites by *in situ* polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. **Composites Science and Technology**, v. 84, p. 1-7, 2013.

MIRAFTAB, R.; Karimi, B.; Bahlakeh, G.; Ramezanzadeh, B. Complementary experimental and quantum mechanics approaches for exploring the mechanical characteristics of epoxy composites loaded with graphene oxide-polyaniline nanofibers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 348-359, 2017.

MOHAMMAD, H.B.; Vafayan, M.; Poorabdollah, M. Low profile unsaturated polyester resin-clay nanocomposite properties. **Polymer composites**, v. 30, n. 5, p. 629-638, 2009.

MONTEMOR, M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17-37, 2014.

MOSTAFAEI, A.; Nasirpouri, F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 146-159, 2014.

MOTHÉ, C.G.; Milfont Jr, W.N. Aplicações do LCC (líquido da casca da castanha de caju). **Revista de química Industrial**, v. 695, p. 15-19, 1994.

MOUSAVI, M. F.; Hashemi, M.; Rahmanifar, M. S.; Noori, A. Synergistic effect between redox additive electrolyte and PANI-rGO nanocomposite electrode for high energy and high power supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 228, p. 290-298, 2017.

NEELGUND, G.M.; Bliznyuk, V.N.; Oki, A. Photocatalytic activity and NIR laser response of polyaniline conjugated graphene nanocomposite prepared by a novel acid-less method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 357-366, 2016.

NIEDERMANN, P.; Szebényi, G.; Toldy, A. Characterization of high glass transition temperature sugar-based epoxy resin composites with jute and carbon fibre reinforcement. **Composites Science and Technology**, v. 117, p. 62-68, 2015.

NOBREGA, M.M.; Izumi, C.M.S.; Temperini, M.L.A. Probing molecular ordering in the HCl-doped polyaniline with bulk and nanofiber morphology by their thermal behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v. 113, p. 66-71, 2015.

NORDESTE RURAL. Vantagens do cajueiro-anão para a produção no semiárido nordestino. Disponível em <<http://nordesterural.com.br/vantagens-do-cajueiro-anao-para-producao-no-semiarido-nordestino/>>. Acesso em: 31 agosto 2016.

OLIVEIRA, M.S.C.; Morais, S.M.; Magalhães, D.V.; Batista, W.P.; Vieira, I.G.P.; Craveiro, A.A.; Maneses, J.E.S.A.; Carvalho, A.F.U.; Lima, G.P.G. Antioxidant, larvicidal and antiacetylcholinesterase activities of cashew nut shell liquid constituents. **Acta Tropica**, v. 117, p. 165-170, 2011.

OMIDI, S.; Kakanejadifard, A.; Azarbani, F. Noncovalent functionalization of graphene oxide and reduced graphene oxide with Schiff bases as antibacterial agents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 812-821, 2017.

OYHARÇABAL, M.; Olinga, T.; Foulc, M.; Vigneras, V. Polyaniline/clay as nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical, nature of reagents, and curing conditions on composite conductivity. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 555-562, 2012.

PAHOVNIK, D.; Žagar, E.; Kogel, K.; Vohlídal, J.; Žigon, M. Polyaniline nanostructures prepared in acidic aqueous solutions of ionic liquids acting as soft templates. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1381-1390, 2013.

PARAMASHIVAPPA, R.; Kumar, P.P.; Vithayathil, P.J.; Rao, S. Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 2548-2551, 2001.

PARK, C. H.; Jang, S. K.; Kim, F. S. Conductivity enhancement of surface-polymerized polyaniline films via control of processing conditions. **Applied Surface Science**, v. 429, p. 121-127, 2018.

PAVOSKI, G.; Maraschin, T.; Milani, M. A.; Azambuja, D. S.; Quijada, R.; Moura, C. S.; Basso, N. R. S.; Galland, G. B. Polyethylene/reduced graphite oxide

nanocomposites with improved morphology and conductivity. **Polymer**, v. 81, p. 79-86, 2015.

PIMENTEL, M. F.; Lima, D. P.; Martins, L. R.; Beatriz, A.; Santaella, S. T.; Lotufo, L. V. C. Ecotoxicological Analysis of Cashew Nut Industry Effluents, Specifically Two of its Major Phenolic Components, Cardol and cardanol. **Pan-American Journal of Aquatic Science**, v. 4, n. 3, p. 363-368, 2009.

QIU, H.; Qi, S.; Wang, D.; Wang, J.; Wu, X. Synthesis of polyaniline nanostructures via soft template of sucrose octaacetate. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1179-1183, 2010.

RABTI, A.; Raouafi, N.; Merkoçi, A. Bio (Sensing) devices based on ferrocene – functionalized graphene and carbon nanotubes. **Carbon**, v. 108, p. 481-514, 2016.

RAO, B.S.; Palanisamy, A. Monofunctional benzoxazine from cardanol for bio-composite applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 71, p. 148-154, 2011.

RAO, B.S.; Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer, system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2365-2376, 2013.

RAO, H.; Chen, M.; Ge, H.; Lu, Z.; Liu, X.; Zou, P.; Wang, X.; He, H.; Zeng, X.; Wang Y. A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 87, p. 1029-1035, 2017.

RAQUEZ, J.-M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P. Thermosetting (Bio)materials Derived from Renewable Resources: A Critical Review. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 487-509, 2010.

SADLER, J.M.; Toulan, F.R.; Nguyen, A.T.; Kayea III, R.V.; Ziabee, S.; Palmese, G.R.; La Scala, J.J. Isosorbide as the structural component of bio-based unsaturated polyesters for use as thermosetting resins. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 97-106, 2014.

SAINI, D.; Basu, T. Synthesis and characterization of nanocomposites based on polyaniline-gold/graphene nanosheets. **Applied Nanoscience**, v. 2, n. 4, p. 467-479, 2012.

SALEEM, H.; Haneef, M.; Abbasi, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemical exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p.1-7, 2017.

SCHÖCHE, S.; Hong, N.; Khorasaninejad, M.; Ambrosio, A.; Orabona, E.; Maddalena, P.; Capasso, F. Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry. **Applied Surface Science**, v. 421, p. 778–782, 2017.

SECCHI, M.; Castellani, V.; Collina, E.; Mirabella, N.; Sala, S. Assessing eco-innovations in green chemistry: Life cycle assessment (LCA) of a cosmetic product with a bio-based ingredient. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 269-281, 2016.

SHARMA, P.; Lochab, B.; Kumar, D.; Roy, P.K. Sustainable Bis-benzoxazines from cardanol and PET-derived terephthalamides. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 1085-1093, 2016.

SHAWKY, E. Multivariate analyses of NP-TLC chromatographic retention data for grouping of structurally-related plant secondary metabolites. **Journal of Chromatography B**, v. 1029-1030, p. 10-15, 2016.

SHOBHA, S. V.; Ravindranath, B. Supercritical Carbon Dioxide and Solvent Extraction of the Phenolic Lipids of Cashew Nut (*Anacardium occidentale*) Shells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 2214-2217, 1991.

SHRIVASTAVA, S.; Jadon, N.; Jain, R. Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 55-67, 2016.

SHUKLA, S.; Ghosh, A.; Roy, P.K.; Mitra, S.; Lochab, B. Cardanol-benzoxazines – A sustainable linker for elemental sulphur based copolymers via inverse vulcanization. **Polymer**, v. 99, p. 349-357, 2016.

SILVA, M.J.; Sanches, A.O.; Malmonge, L.F.; Medeiros, E.S.; Rosa, M.F.; McMahan, C.M.; Malmonge, J.A. Conductive nanocomposites based on cellulose nanofibrils coated with polyaniline-DBSA via in situ polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 319, p. 196-202, 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.

SIONKOWSKA, A. Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials: Review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1254-1276, 2011.

SRIVASTAVA, R.; Srivastava, D. Mechanical, chemical, and curing characteristics of cardanol–furfural-based novolac resin for application in green coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, n. 2, p. 303-311, 2015.

STEJSKAL, J.; Sapurina, I.; Trchová, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1420-1481, 2010.

SUMMERS, G.J.; Waware, U.S.; Maduwa, M.R.; Summers, C.A. Conducting polyaniline nanorods doped with aromatic carboxyl chain end functionalized polystyrene. **Synthetic Metals**, v. 209, p. 251-261, 2015.

SUN, Z.; Li, Y.; Gao, K.; Liu, D.S.; An, Z.; Xie, S.J. Dynamical study of polaron-bipolaron scattering in conjugated polymers. **Organic Electronics**, v. 11, p. 279-284, 2010.

TAN, B.; Thomas, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 595-612, 2016.

TANG, L.; Yang, Z.; Duan, F.; Chen, M. Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composites for enhanced supercapacitor properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 184-192, 2017.

TYMAN, J. H.P.; Johnson R. A.; Muir, M.; Rokhgar, R. The Extraction of Natural Cashew Nut-Shell Liquid from the Cashew Nut (*Anacardium occidentale*). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 4, p. 553 – 557, 1989.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2016**. USGS- Science for a changing world. U.S. Geological Survey. Virginia: Reston, 2016. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>>. Acesso em: 30 de setembro 2016.

VOIRIN, C.; Caillol, S.; Sadavarte, N.V.; Tawade, B.V.; Boutevin, B.; Wadgaonkar, P.P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. **Polymer Chemistry**, v. 5, p. 3142-3162, 2014.

WANG, H.; Lin, J.; Shen, Z. X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, p. 225-255, 2016.

WANG, R.; Schuman, T. P. Vegetable Oil-Derived Epoxy Monomers and Polymer Blends: A comparative Study with Review. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 7, n. 3, p. 272-292, 2013.

WANG, Y.; Chen, K.; Li, T.; Li, H.; Zeng, R.; Zhang, R.; Gu, Y.; Ding, J.; Liu, H. Soluble polyaniline nanofibers prepared via surfactant-free emulsion polymerization. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 293-299, 2014.

WANG, Y.; Ishida, H. Development of Low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2953-2966, 2002.

WEI, G.; Yu, J.; Gu, M.; Ai, X.; Xu, X.; Tang, T. B. Dielectric relaxation characteristics of chemically reduced graphite oxide. **Carbon**, v. 95, p. 374-379, 2015.

XI, X.; Liu, R.; Huang, T.; Xu, Y.; Wu, D. Strongly coupled polyaniline/graphene hybrids with much enhanced capacitance performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 483, p. 34-40, 2016.

XIA, L.; Wei, Z.; Wan, M. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, p. 1-11, 2010.

YAN, J.; Huang, Y.; Wei, C.; Zhang, N.; Liu, P. Covalently bonded polyaniline/graphene composites as highperformance electromagnetic (EM) wave absorption materials. **Composites: Part A**, v. 99, p. 121-128, 2017.

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.

YIN, H.; Yang, J. Synthesis of high-performance one-dimensional polyaniline nanostructures using dodecylbenzene sulfonic acid as soft template. **Materials Letters**, v. 65, p. 850-853, 2011.

YU, J.; Xie, F.; Wu, Z.; Huang, T.; Wu, J.; Yan, D.; Huang, C.; Li, L. Flexible metallic fabric supercapacitor based on graphene/polyaniline composites. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 968-974, 2018.

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

YU, X.; Su, W.; Wang, Q.; Zhuang, J.; Tong, R.; Chen, Q.; Chen, Q. Inhibitory mechanism of cardanols on tyrosinase. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 12, p. 2230-2237, 2016.

YUE, J.; Zhao, C.; Daí, Y.; Li, H.; Li, Y. Catalytic effect of exfoliated zirconium phosphate on the curing behavior of benzoxazine. **Thermochimica Acta**, v. 650, p. 18-25, 2017.

YULIANA, M.; Nguyen-Thi, B.T.; Faika, S.; Huynh, L.H.; Soetaredjo, F.E.; Ju, Y. Separation and purification of cardol, cardanol and anacardic acid from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut-shell liquid using a simple two-step column chromatography. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2187-2193, 2014.

ZHANG, K.; Ishida, H. Smart synthesis of high-performance thermosets based on ortho-amide-imide functional benzoxazines. **Frontiers in Materials Journal**, v.2, 15 pages, 2015.

ZHANG, L.; Yang, Y.; Chen, Y.; Lu, H. Cardanol-capped main-chain benzoxazine oligomers for resin transfer molding. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 284-293, 2017.

ZHANG, X.; He, Q.; Gu, H.; Colorado, H.A.; Wei, S.; Guo, Z. Flame-retardant electrical conductive nanopolymers based on bisphenol F epoxy resin reinforced with nano polyanilines. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 898-910, 2013.

ZHANG, Z.; Wan, M. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 205-212, 2003.

ZHAO, Y.; Li, X.; Zhou, X.; Zhang, Y. Review on the graphene based optical fiber chemical and biological sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 231, p. 324-340, 2016.

ZHEMING, G.; Ling, Z.; Chunzhong, L. Emulsion polymerization: A new approach to prepare graphite oxide coated with polyaniline. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 48, n. 2, p. 226-237, 2009.

ZHU, C.; Guo, S.; Fang, Y.; Dong, S. Reducing sugar: New functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 2429-2437, 2010.

ZHU, J.; Chen, M.; Qu, H.; Zhang, X.; Wei, H.; Luo, Z.; Colorado, H.A.; Wei, S.; Guo, Z. Interfacial polymerized polyaniline/grafite oxide nanocomposites toward electrochemical energy storage. **Polymer**, v. 53, p. 5953-5964, 2012.

ZHU, S.; Wu, M.; Ge, M.; Zhang, H.; Li, S.; Li, C. Design and construction of three-dimensional CuO/polyaniline/rGO ternary hierarchical architectures for high performance supercapacitors. **Journal of Power Source**, v. 306, p. 593-601, 2016.

ZÚÑIGA, C.; Bonnaud, L.; Lligadas, G.; Ronda, J.C.; Galià, M.; Cádiz, V.; Dubois, P. Convenient and solventless preparation of pure carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites with low percolation threshold and improved thermal and fire properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 6814-6822, 2014.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br