SÍNTESE DE POLIANILINA EM CELULOSE BACTERIANA POR DIFERENTES MÉTODOS

Kauanny Duarte de Moraes (DQMC), Pâmela Elise Muzlinger (PPGQ), Carla Dalmolin (DQMC).

INTRODUÇÃO

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que apresenta propriedades como condutividade elétrica, atividades antimicrobianas, capacidade de inibição da corrosão e propriedades magnéticas. A incorporação da PANI em matrizes poliméricas, como hidrogéis de celulose bacteriana (CB), um biopolímero natural rico em grupos hidroxilas, oferece propriedades adicionais relacionadas a condutividade elétrica e resistência mecânica. Segundo Santos et al (1) as propriedades dos hidrogéis de CB dependem fortemente das condições de síntese e do processo de purificação, que podem influenciar sua cristalinidade, porosidade, concentração de celulose, resistência térmica e resistência mecânica. Tendo isso em vista, este trabalho tem como objetivo incorporar a polianilina à celulose bacteriana por meio de diferentes métodos de síntese, buscando analisar as propriedades conferidas à CB por cada uma das sínteses empregadas.

DESENVOLVIMENTO

Neste trabalho, foram avaliadas diferentes metodologias para síntese de polianilina em celulose bacteriana, a partir de adaptações dos métodos propostos por Trchová e Stejskal (2) e Gwiazdecki et al. (3). Inicialmente, a CB foi reidratada no meio convencional de síntese da PANI, constituído por uma solução ácida de anilina (0,5 mol/L) e ácido clorídrico (HCl, 1 mol/L). Posteriormente, foi adicionada uma solução de persulfato de amônio (PSA, 025 mol/L) em meio ácido, contendo HCl (1 mol/L), utilizado como agente oxidante. O sistema permaneceu em repouso por 24 horas, permitindo a formação do hidrogel CB/PANI.

Além dessa metodologia, foram investigadas outras duas rotas de síntese. Na primeira, a CB foi reidratada em solução ácida de anilina, seguida da passagem forçada dessa solução pela solução de PSA, resultando no material denominada CB/PANI-anilina. Na segunda, a CB foi incialmente reidratada em solução ácida de PSA e, posteriormente, submetida à passagem forçada pela solução ácida de anilina, originando o material denominado de CB/PANI-PSA.

As amostras de celulose bacteriana (CB), polianilina pura (PANI), CB/PANI, CB/PANI-anilina e CB/PANI-PSA foram caracterizadas por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX), a fim de avaliar suas características químicas, térmicas, morfológicas e estruturais.

RESULTADOS

Os espectros de FTIR dos materiais CB, PANI, CB/PANI, CB/PANI-ANI e CB/PANI-PSA estão apresentados na Figura 1. Para a CB, a banda em ~3300 cm^{-1} está associada as ligações O-H, enquanto a região de ~2900 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H. As bandas em ~1156 cm^{-1} e ~1056 cm^{-1} são atribuídas a ligação C-O-C e ao C-O (Mohite; Patil; 2014, Pecoraro et al.,2008). Para a PANI, as bandas em ~1580 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} estão relacionadas aos anéis aromáticos quinóide e benzênico. A banda em ~1297 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N de aminas aromáticas secundárias, enquanto a banda em ~810 cm^{-1} corresponde à deformação fora do plano da ligação C-H dos anéis aromáticos (Gwiazdecki et al., 2024; Khalid; Mohammad, 2009; Waqas et al., 2023). Nos espectros de CB/PANI, CB/PANI-ANI e CB/PANI-PSA, observar-se bandas características da CB e da PANI, indicando a incorporação do polímero. As amostras CB/PANI-ANI e CB/PANI-PSA apresentam as

principais bandas características da PANI, especialmente em ~1580 cm^{-1}, ~1490 cm^{-1}, ~1297 cm^{-1} e ~810 cm^{-1}, juntamente com as bandas da CB em ~1156 cm^{-1} e ~1056 cm^{-1}.

A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a CB apresentou três eventos de perda de massa, associados à eliminação de água adsorvida, à remoção de água mais fortemente ligada e ao início da degradação da celulose, seguida da principal degradação das cadeias celulósicas, com máximo em 333,67°C e pera de 89,75% (Mohite; Patil, 2014). A PANI também apresentou três eventos, relacionados à remoção de umidade, eliminação de dopantes e degradação da cadeia polimérica, sendo esta última observada entre 484,02°C e 641,21°C, com perda de 36,34%, além da formação de resíduo em altas temperaturas. Os hidrogéis CB/PANI, CB/PANI-ANI e CB/PANI-PSA apresentaram principalmente os eventos característicos da degradação da matriz de celulose, com perdas mais pronunciadas próximas à faixa de 250°C à 330°C, além de eventos em temperaturas mais elevadas atribuídos à decomposição da PANI incorporada. O CB/PANI apresentou um evento adicional entre 431,30°C e 561,75°C, associado à degradação da PANI. Entre as diferentes rotas e síntese, o CB/PANI-ANI apresentou maior massa residual, aproximadamente 8%, enquanto o CB/PANI-PSA apresentou aproximadamente 1%, indicando que a rota empregada influencia o comportamento térmico e a formação de resíduo dos hidrogéis.

As análises de DRX da CB apresentou pico em 2θ = 18° - 20°, característicos de materiais carbonosas desordenados, enquanto a PANI exibiu bandas em 2θ = 9°, 15°, 20°, 21° e 25°; o pico na região de 25° são características das distâncias de Van der Waals entre os anéis da PANI, indicando domínio cristalino (Priyanka; Denkatesh, 2015), a fase cristalina pode também ser identificada pelo pico 21°, ambos os picos são característicos da PANI (Galiani et al.,2007 Vargas et al.,2017). A amostra CB/PANI apresenta uma banda em 2θ = 18° - 19°, resultante da sobreposição de CB em PANI. A CB/PANI-ANI apresentou pico em 2θ = 21,5°, demonstrando que a modificação por anilina preserva o perfil amorfo da CB. A CB/PANI-PSA exibe uma banda em 2θ = 18° - 19°, identificando o PSA impede as cadeias de PANI se organizarem em domínios cristalinos, gerando maior grau de desordem estrutural.

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) evidenciaram a manutenção da estrutura tridimensional característica da CB. As fibras de celulose estavam recobertas por aglomerados de PANI. Essa característica indica a incorporação do polímero condutor à matriz da celulose. A presença da PANI modificou a morfologia superficial das fibras. Os resultados conformam a formação do hidrogel compósito CB/PANI.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de FTIR confirmaram a presença de CB e PANI nos compósitos, com diferenças nas intensidades das bandas entre as amostras. Essas diferenças indicam que a rota de síntese influencia as características dos compósitos e a distribuição da PANI na matriz de CB. A análise termogravimétrica (TGA) evidenciou que a incorporação de PANI influencia o comportamento térmico dos hidrogéis de CB. As diferentes rotas de síntese resultam em comportamentos distintos de degradação e formação de resíduos. O CB/PANI-ANI apresentou maior massa residual, enquanto o CB/PANI-PSA apresentou menor resíduo.

A análise de DRX confirmaram a presença de CB e dos agentes dopantes (anilina e PSA) reduziu a cristalinidade da PANI, resultando em uma desordem estrutural. As análises no MEV confirmaram que a PANI recobriu as fibras de celulose e modificou sua estrutura, preservando o arranjo tridimensional da CB.

Palavras-chave: Síntese, Polianilina, Celulose Bacteriana.

ANEXOS

Figura 1. *Espectros FT-IR CB, PANI, CB/PANI, CB/PANI-ANI, CB/PANI-PSA.*

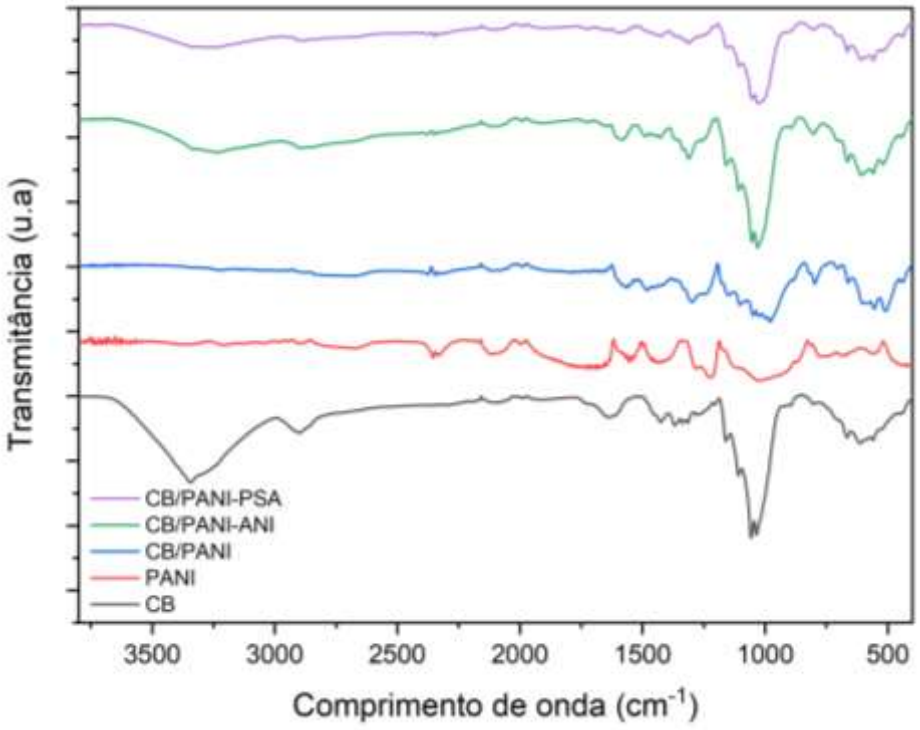
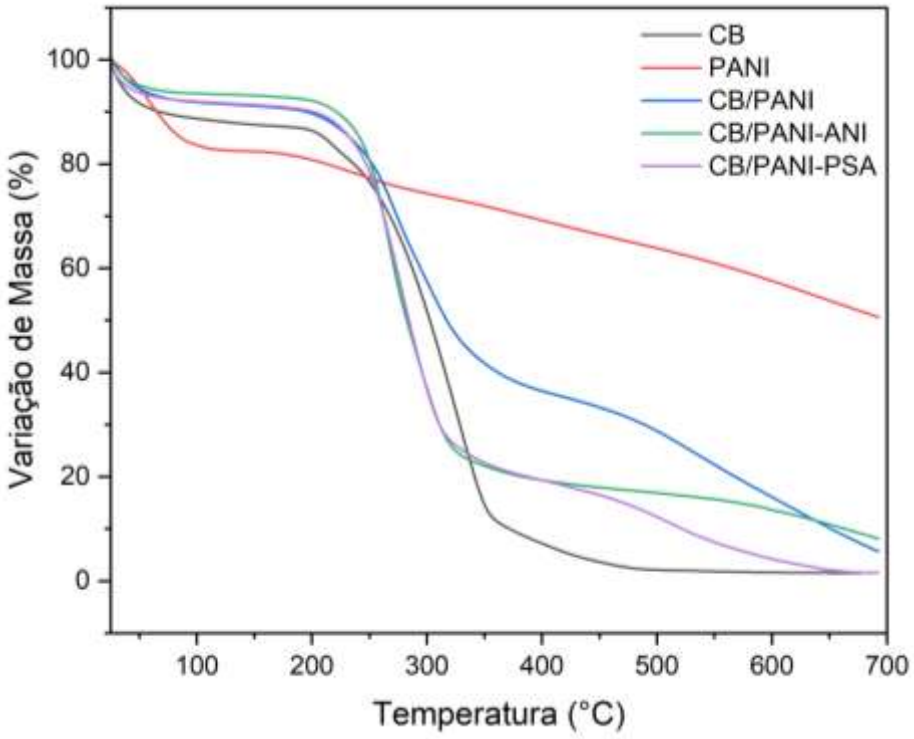


Figura 2. *Espectros TGA CB, PANI, CB/PANI, CB/PANI-ANI, CB/PANI-PSA.*



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SANTOS, Angela M. M., el al**. Bacterial Cellulose Films Containing Polyaniline for Amine Detection in Smart Packaging.** Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-025-03735-w . Acesso em: 20 de ago. 2026
2. TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL.J**.Poluaniline: The infrared spectroscopy of conducting Polymer nanotubes.** Pure Appl. Chem., Vol. 83, No. 10, pp. 1803–1817, 2011.
3. GWIAZDECKI, K.; JUNKES, E.; MEIER, M.M.; SHNEIDER, A.L.S.; DALMOLIN, C. **An Easy Synthesis of Polyaniline Through Bacterial Nanocellulose Membranes Obtained from Kombucha Tea Fermentation.** Macromolecular Symposia, v. 413, p. 2400069, 2024.
4. PRIYANKA, D.; DENKATESH, K. S. **Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Polyaniline Doped with Different Acids.** Journal of Engineering Research and Applications www.ijera.com, v. 5, n. 123, p. 2248–962253, 2015**.**
5. KHALID, Mohd.; MOHAMMAD, Faiz. **Preparation, FTIR spectroscopic characterization and isothermal stability of differently doped fibrous conducting polymers based on polyaniline and nylon-6,6.** Synthetic Metals, v. 159, n. 1, p. 119–122, 1 jan. 2009.
6. MOHITE, Bhavna V.; PATIL, Satish V**. Caracterização física, estrutural, mecânica e térmica da celulose bacteriana produzida por G.** hansenii NCIM 2529. Carbohydrate Polymers, v. 106, p. 132–141, 15 jun. 2014a.
7. GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; DOS SANTOS, D. P.; MALMONGE, L. F. **Compósitos de Borracha Natural com Polianilina.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 2, p. 93–97, 2007.
8. VARGAS, L. R.; POLI, A. K. D. S.; DUTRA, R. DE C. L.; DE SOUZA, C. B.; BALDAN, M. R.; GONÇALVES, E. S. **Formation of Composite Polyaniline and Graphene Oxide by Physical Mixture Method**. Journal of Aerospace Technology and Management, v. 9, n. 1, p. 29–38, fev. 2017.
9. WAQAS, Muhammad et al. **Polyaniline/polyvinylpyrrolidone nanofibers via nozzle-free electrospinning**. Journal of Applied Polymer Science, v. 140, n. 43, p. e54586, 2023.