

# Avaliação das Alterações Estruturais e na Capacidade de Retenção de Enzimas de Polianilina Armazenada em meio Ácido ou Tamponado

**Santiago**, Patricia. O.<sup>1</sup>; **Silva**, Kátia. F.<sup>2</sup>

Palavras chaves; Polianilina, Estabilidade.

## **Introdução:**

Estudos de alterações químicas sofridas por polianilinas após tratamento térmico (temperaturas entre 100-500° C), expostas ao ar ou em atmosfera de nitrogênio, revelaram que tais polímeros são susceptíveis a alterações no estado de oxidação e dopagem (Wei & Husueh, 1989). Em outra abordagem, Melo e colaboradores (1999) verificaram que tratamento com glutaraldeído provoca a redução de polianilinas sintetizadas eletroquimicamente.

Tais observações levaram-nos a suspeitar que a redução na capacidade de retenção de polianilina utilizada para imobilização de HRP (PANI<sup>1</sup>), pode ser conseqüência de alterações estruturais que modifiquem seu estado de oxidação. A identificação dos fatores responsáveis pela redução na capacidade de retenção poderá levar a metodologias de armazenamento que garantam a estabilidade do material por períodos prolongados de tempo, permitindo seu uso com eficiência em processos de imobilização, sem que haja necessidade de sintetizar os polímeros repetidamente.

## **Metodologia:**

A PANI<sup>1</sup> foi sintetizada adicionando-se, volume a volume, uma solução 0,61 mol.L<sup>-1</sup> do agente oxidante persulfato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] a uma solução 0,44 mol.L<sup>-1</sup> de anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), ambas preparadas em HCl 2,0 mol.L<sup>-1</sup> de forma a manter uma razão entre o agente oxidante e a anilina (z) igual a 0,9. A reação de polimerização foi processada pela adição gota-a-gota da solução de persulfato de amônio em um balão de separação sobre a solução de anilina, com leve agitação, por um período mínimo de 2 h, mantendo-se as soluções numa faixa de temperatura que variava entre -5 e -10°C.

Finda a adição de agente oxidante, a mistura obtida permaneceu sob agitação por 30min, em seguida, por 2 h de repouso, finalizando a reação. O precipitado foi separado da mistura por filtração a vácuo em funil de Büchner e então lavado exaustivamente com HCl 2,0 mol.L<sup>-1</sup>. Finalmente, o polímero obtido foi seco em dessecador sob vácuo contínuo, à temperatura ambiente, até se alcançar massa constante.

Armazenamento dos Polímeros.

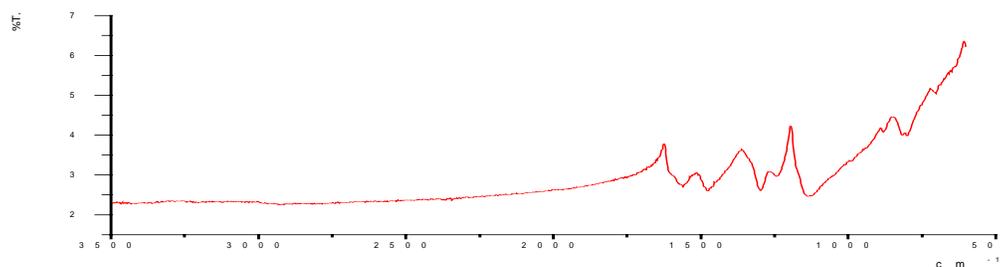
O armazenamento dos polímeros foi feito mediante um cronograma seqüencial, onde os ambientes analisados são usualmente utilizados nos laboratórios. A polianilina foi armazenada por 4 semanas em meio ácido com HCl. Uma outra parte da polianilina sintetizada foi ativada e armazenada pelo mesmo tempo em tampão fosfato 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 6,0, para caracterização por infra- Caracterização dos polímeros

Infravermelho: A caracterização da PANI<sup>1</sup>, PANI<sup>1</sup> armazenada em HCl 2,0 mol.L<sup>-1</sup>, da PANI G e da PANI G armazenada em tampão fosfato de sódio pH 6,0, foi

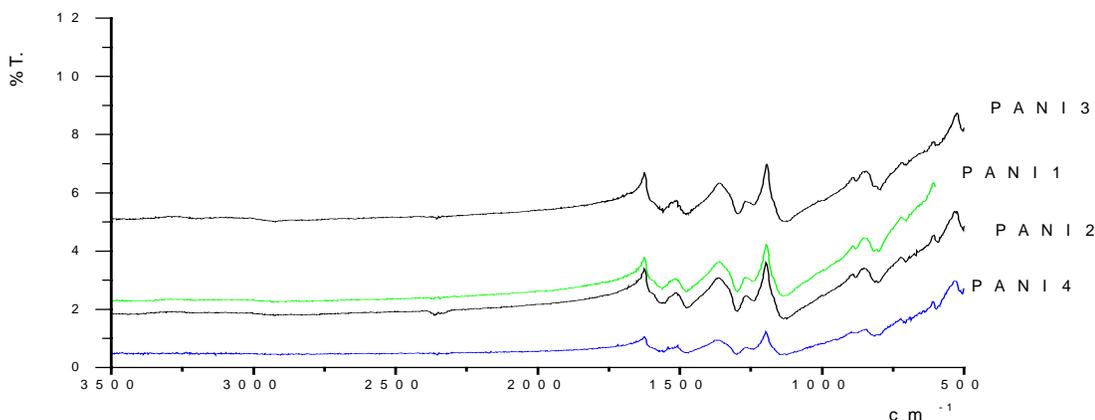
feita através da análise de Infravermelho em espectrofotômetro Perkin Elmer, utilizando-se amostras recém sintetizadas, na forma de pastilhas de KBr, na faixa de comprimento de onda que vai de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### Resultados e Discussão

Na Figura 1 é mostrado o espectro de infravermelho obtido para o polímero. Como pode ser observado, há absoluta correspondência entre as bandas obtidas, com alguma variação nas suas intensidades, permitindo-nos confirmar a presença de polímeros da família das polianilinas. Analisando espectros de infravermelho desses polímeros, destaca as bandas a  $3444 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento N-H, a  $1588 \text{ cm}^{-1}$  relacionada a estrutura quinóide, a  $1544 \text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento de anel benzóide e a banda a  $1140 \text{ cm}^{-1}$  relacionada ao grau de protonação.



**Figura 1.** Espectro de infravermelho da PANI<sup>1</sup>



**Figura 5.** Espectros de infravermelho da PANI<sup>1</sup> feitos durante 4 semanas.

Em nossos trabalhos foi obtido um rendimento de 91,2% de PANI<sup>1</sup> que foi armazenada em condições que seriam padrões em laboratórios e foi caracterizada por FTIR durante as quatro semanas sucessivas que é mostrado na figura 2.

O esperado era que os espectros de infravermelho mostrassem o aparecimento de bandas na região de  $1550 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$  caracterizando a oxidação da polianilina, sendo, que está ficava exposta ao ambiente oxidante, entretanto isso não pode analisado pelo método de infravermelho FTIR.

Essa mudança no estado de oxidação seria uma das causas da perda de eficiência na capacidade de retenção de enzimas pela PANI<sup>1</sup>. Uma das

alternativas poderia ser um novo ambiente de armazenamento para pode evitar essa mudança de comportamento, portanto foi testado o armazenamento da PANI<sup>1</sup> em HCl 2,0 molL<sup>-1</sup>.

Porém, os resultados obtidos não foram satisfatórios, pois as intensidades das bandas foram às mesmas encontradas no polímero recém sintetizado.

A PANI atualmente está sendo utilizada como suporte em dois trabalhos em nosso laboratório, obtendo bons resultados de atividade enzimática pós-imobilização, entretanto em um desses trabalhos à atividade está caindo com o reuso, podendo ser mais uma vez a oxidação da PANI a causa desta perda.

### **Referências Bibliográficas**

1. Wei, Y. and Hsueh, K. - Thermal Analysis of Chemically Synthesized Polyaniline and Effects of Thermal Aging on Conductivity - *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.*, 27: 4351-4363 (1989).
2. Melo, J. V.; Bello, M. E.; Azevêdo, W. M.; Souza, J. M. and Diniz, F. B. - The Effect of Glutaraldehyde on the Electrochemical Behavior of Polyaniline – *Electrochem. Acta*, 44: 2405-2412 (1999).
3. Wudl, F.; Angus-Jr., R. O.; Lu, F. L.; Allemand, P. M.; Vachon, D. J.; Nowak, M.; Liu, Z. X. and Heeger, A. J. - Poly(p-phenyleneaminimine): Synthesis and Comparison to Polyaniline – *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 3677-3684 (1987).

---

1. INSTITUTO DE QUÌMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
[patisantiago@hotmail.com](mailto:patisantiago@hotmail.com)

2. INSTITUTO DE CIENCIAS BIOLOGICAS, DEPARTAMENTO DE BIOQUIMICA E BIOLOGIA MOLECULAR , LABORATORIO DE QUIMICA DE PROTEINAS  
kátia@icb.ufg.br