

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“ESTUDO DA ESTRUTURA DE COMPLEXOS DE
POLIELETRÓLITOS SOBRE AS PROPRIEDADES DE
TRANSPORTE DE ÁGUA E SAIS”

Rayane da Silva Vale

São Carlos - SP
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DA ESTRUTURA DE COMPLEXOS DE
POLIELETRÓLITOS SOBRE AS PROPRIEDADES DE
TRANSPORTE DE ÁGUA E SAIS”**

Rayane da Silva Vale *

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO - QUÍMICA.**

Orientador: Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

* bolsista CNPq

São Carlos - SP
2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

V149ee Vale, Rayane da Silva.
Estudo da estrutura de complexos de polieletrólitos sobre as propriedades de transporte de água e sais / Rayane da Silva Vale. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
97 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Físico-química. 2. Polieletrólitos. 3. Quitosana. 4. Poli(tereftalato de etileno) sulfonado. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Rayane da Silva Vale, realizada em 25/03/2015:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva
UFSCar

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho
UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel
UFRJ

**“O único lugar em que o sucesso vem antes do trabalho
é no dicionário, por força da ordem alfabética!”**

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar meus caminhos até aqui e por me dar capacitação e força para vencer mais uma etapa em minha vida.

Agradeço meus pais por todo o apoio, carinho, compreensão e dedicação.

Ao meu marido por todo carinho, conforto, apoio e por toda ajuda neste trabalho.

Agradeço o Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos, pela grande ajuda durante a elaboração de meu trabalho, por toda a paciência e por sempre me fazer acreditar que ia dar tudo certo.

Agradeço a Doutora Ana Catarina Gomes por toda ajuda prestada nesses dois anos.

Agradecimento ao Prof. Dr. Thiago Venâncio pela colaboração nas análises de RMN.

Agradecimento ao doutorando Ricardo Henrique Gonçalves, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e por não ligar de perder o ônibus só para me ajudar a discutir alguns resultados.

Obrigado ao Professor Dr. Adhemar Rúvolo Filho pela ajuda na construção dos eletrodos de calomelano.

Agradeço ao Sr. Adhemir Satori pelos serviços de vidraria prestados.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Bello Ciofe e ao doutorando Darlan Gonçalves Nakayama pelo empréstimo da câmara de contagem de Neubauer e pelo auxílio na manipulação do microscópio e na obtenção das imagens das leveduras.

Aos colegas do grupo de Membranas, filmes e barreiras poliméricas, meu muito obrigada pelo auxílio nos experimentos, nas discussões de resultados e pelas conversas bobas que sempre acabavam em risadas.

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudo concedida.

RESUMO

ESTUDO DA ESTRUTURA DE COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITOS SOBRE AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE ÁGUA E SAIS

Complexos de polieletrólitos (PECs) são definidos como materiais formados pela combinação de polieletrólitos de cargas opostas via interação eletrostática. PECs possuem algumas propriedades únicas como não solubilidade em solventes comuns, alta hidrofiliabilidade, superfícies modificáveis e estruturas estáveis. Um novo tipo de PEC baseado em quitosana (QT) e poli(tereftalato de etileno) sulfonado (PET-S) foi sintetizado em dois meios diferentes, uma solução tampão ácida e uma solução salina acidificada. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta, difração de raios X, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial exploratória foram usados para caracterizar a estrutura química, carga da partícula, cristalinidade e estabilidade térmica. Para avaliar como a estrutura interna do PEC e a subsequente formação de membrana pode afetar o transporte de água e sais em membranas de policarbonato microporosas, soluções de PEC foram espalhadas via *casting* em membranas comerciais com tamanho de poro de 5 µm. As membranas foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura, transporte de vapor de água, resistência a migração iônica e potencial de membrana. Resultados de FTIR comprovaram a interação eletrostática entre os polieletrólitos e conseqüentemente a formação dos PECs. O potencial zeta dos PECs apontou que eles apresentam superfícies positivas que variam de 25 a 44 mV. O TGA demonstrou que os PECs são termicamente mais estáveis do que seus polieletrólitos precursores. A deposição dos PECs sobre as membranas foi confirmada pelo MEV e o aumento do fluxo de vapor de água indicou que a presença dos PECs altera significativamente o caráter hidrofílico do policarbonato. A microfiltração de células *Saccharomyces cerevisiae* mostrou que as membranas modificadas com PECs reteram mais desses organismos do que a membrana comercial sem modificação.

Palavras-chave: Complexo de polieletrólito, quitosana, poli(tereftalato de etileno) sulfonado, membrana polimérica.

ABSTRACT

STUDY OF POLYELECTROLYTES COMPLEXES STRUCTURE ON WATER AND SALTS TRANSPORT PROPERTIES

Polyelectrolytes complexes (PECs) are defined as materials formed by combining oppositely charged polyelectrolytes together via ionic interaction. PECs have some unique physical properties such as non-solubility in common organic solvents, high surface hydrophilicity, tunable surface charge, and stable structures. A new type of PEC based on chitosan (CS) and sulfonate poly(ethylene terephthalate) (SPET) were synthesized in two different media, buffer solution and salt solution acidified with acetic acid. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential, X-ray diffraction, thermal gravity analysis and differential scanning calorimetry were used to characterize the chemical structure, particle charge, crystallinity and thermal stability. To assess how the internal structure of the PEC and the subsequent membrane formation can affect water and salts transport capacity of microporous polycarbonate membrane, PECs solutions were spread via casting in commercial membranes with pore size of 5 μm . These membranes were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Water Vapor Flux, Resistance to Ion Migration and Membrane Potential. FTIR results indicated the electrostatic interaction of polyelectrolyte to form the polyelectrolyte complex. From the results of zeta potential it was found that the surfaces of CS/SPET nanoparticles have positive charges of about 25 to 44 mV. TGA curves showed that the PECs were more stable than their polyelectrolytes. The deposition of the PEC on the membranes was confirmed by SEM images and the increase of water vapor flux of membranes indicated that the presence of the complex significantly alter the hydrophilic profile of the polycarbonate matrix. The microfiltration of *Saccharomyces cerevisiae* cells demonstrated that membranes modified with PECs retained more of these organisms than the commercial membrane without modification.

Key-words: Polyelectrolyte complexes, chitosan, sulfonate poly(ethylene terephthalate), polimeric membrane.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - EXEMPLOS DE POLIELETRÓLITOS (POLÍMEROS SINTÉTICOS).....	4
TABELA 2.2 - EXEMPLOS DE POLIELETRÓLITOS (POLÍMEROS NATURAIS).....	5
TABELA 2.3 - ESTRUTURAS DOS SÍTIOS IÔNICOS DOS POLIELETRÓLITOS (DAUTZENBERG ET AL., 1994).	5
TABELA 2.4 - ALGUMAS APLICAÇÕES DA QUITOSANA (GOY ET AL., 2004).	11
TABELA 2.5 – PROCESSOS DIVERSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COMERCIAIS. NO CAMPO FORÇA MOTRIZ OS SÍMBOLOS ΔP , ΔC , ΔE SIGNIFICAM, RESPECTIVAMENTE, DIFERENÇA DE PRESSÃO, DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO E DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO (HABERT, 2006).....	20
TABELA 3.1 - NOMECLATURA, COMPOSIÇÃO E SOLUÇÃO DE OBTENÇÃO DOS PECs SINTETIZADOS NESTE TRABALHO.	28
TABELA 4.1 - PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DA QUITOSANA E DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) SULFONADO.	41
TABELA 4.2 - POTENCIAL ZETA DOS PELS E PECs.	44
TABELA 4.3 – QUADRO RESUMO DOS VALORES MAIS IMPORTANTES DE PORCENTAGEM DE ÁGUA CONTIDA NAS AMOSTRAS, TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO E MASSA RESIDUAL PARA OS POLIELETRÓLITOS E OS PECs OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TGA.....	52
TABELA 4.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PECs FEITOS EM SOLUÇÃO TAMPÃO E SALINA, OBTIDOS NESTE TRABALHO E PECs ENCOTRADOS NA LITERATURA UTILIZANDO Q QUITOSANA COMO POLICÁTION.	54
TABELA 4.5 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DO COMPRIMENTO DAS PARTÍCULAS DO PEC T 1:1, PEC T 1:3 E PEC S 1:3.	60
TABELA 4.6 - VALORES DE MEDIDA DE TRANSPORTE DE ÁGUA PARA AS MEMBRANAS PURA E MODIFICADAS PELOS PECs NA SOLUÇÃO SALINA E TAMPÃO.....	64
TABELA 4.7 - VALORES DAS RESISTÊNCIA IÔNICA DAS MEMBRANA PURA E MODIFICADAS. 67	
TABELA 4.8 - POTENCIAL DE MEMBRANA E NÚMERO DE TRANSPORTE DE CÁTIONS EM MEMBRANA DE POLICARBONATO PURA E MODIFICADA COM PECs.....	69
TABELA 4.9 – NÚMERO MÉDIO DOS ORGANISMOS <i>SACCHAROMYCES CEREVISIAE</i> PRESENTES EM 0,1 μL DA SOLUÇÃO DE LEVEDURA E DOS FILTRADOS PARA A MEMBRANA PURA E MODIFICADA.	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA FORMAÇÃO DE PEC VIA (A) MÉTODO DE MISTURA E (B) MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO INTERFACIAL (ZHAO, QIANG ET AL., 2011).	7
FIGURA 2.2 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA LIBERAÇÃO DE CONTRA-ÍONS NA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITOS (ANKERFORS, 2008).....	8
FIGURA 2.3 - MODELOS PROPOSTOS NA LITERATURA PARA OS PECs: (A) TIPO ESCADA (DO INGLÊS <i>LADDERLIKE</i>) E (B) TIPO OVOS MEXIDOS (DO INGLÊS <i>SCRAMBLED EGG</i>) (ZHAO, QIANG ET AL., 2011).	9
FIGURA 2.4 - (A) ESTRUTURA DA QUITINA E (B) DA QUITOSANA. (ISLAM ET AL., 2011).....	9
FIGURA 2.5 - ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PET-S (PARANHOS, 2007). ...	13
FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE DUAS FASES SEPARADO POR UMA MEMBRANA (MEIRELES, 2007).	14
FIGURA 2.7 - MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS DIFERENTES TIPOS DE MEMBRANA.....	16
FIGURA 2.8 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.	17
FIGURA 2.9 - MEDIDAS DE SELETIVIDADE EM PROCESSOS COM MEMBRANAS (HABERT, 2006)	19
FIGURA 2.10 - QUADRO COMPARATIVO ENTRE PROCESSOS CLÁSSICOS DE SEPARAÇÃO EM FUNÇÃO DAS DIMENSÕES DAS ESPÉCIES A SEREM SEPARADAS (HABERT, 2006).	21
FIGURA 2.11 - MODOS DE OPERAÇÃO DOS SISTEMAS DE MICROFILTRAÇÃO: (A) FILTRAÇÃO PERPENDICULAR (“ <i>DEAD END FILTRATION</i> ”) (B) FILTRAÇÃO TANGENCIAL (“ <i>CROSSFLOW FILTRATION</i> ”).	22
FIGURA 3.1 – ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS ETAPAS DA PREPARAÇÃO DOS PECs.	27
FIGURA 3.2 – (A) IMAGEM DETALHANDO O COPO DE PAYNE UTILIZADO NO ENSAIO DE TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA (WVT); (B) ILUSTRAÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL USADO NO ENSAIO.	30
FIGURA 3.3 – ILUSTRAÇÃO E IMAGEM DAS CELAS UTILIZADAS NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA.	31
FIGURA 3.4 – ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DO POTENCIAL DE MEMBRANA.	33
FIGURA 3.5 – MONTAGEM DO EXPERIMENTO PARA A MICROFILTRAÇÃO DA LEVEDURA <i>SACCHAROMYCES CEREVISIAE</i>	34
FIGURA 3.6 – (A) CÂMARA DE CONTAGEM DE NEUBAUER E (B) OBSERVAÇÃO AO MICROSCÓPIO DA CÂMARA DE CONTAGEM DE NEUBAUER.....	35
FIGURA 3.7 – CORTE DO QUADRANTE DE INTERESSE A PARTIR DA IMAGEM DE MICROSCÓPIO OBTIDA DE 0,1 μL DA SOLUÇÃO DE LEVEDURA ANTES DA FILTRAÇÃO. NA IMAGEM OBSERVA-SE OS QUADRANTES EM QUE FORAM REALIZADAS AS CONTAGENS, CADA UM APRESENTA 0,5 mm^2 DE ÁREA. OS CÍRCULOS BRANCOS CORRESPONDEM AOS MICRORGANISMOS CONTADOS E AS QUANTIDADES CONTADAS EM CADA QUADRANTE SÃO MOSTRADAS PELOS NÚMEROS.	36

FIGURA 4.1 - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA QUITOSANA UTILIZADA NESTE TRABALHO.	38
FIGURA 4.2 - ESQUEMA DA FORMAÇÃO DOS COMPLEXO DE DE POLIELETRÓLITOS A PARTIR DA QUITOSANA E DO PET-S.	40
FIGURA 4.3 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DA QUITOSANA.	41
FIGURA 4.4 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO PET-S.	42
FIGURA 4.5 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PECs PREPARADOS EM SOLUÇÃO TAMPÃO (A) E SOLUÇÃO SALINA (B). EM BAIXO DAS PRINCIPAIS BANDAS ESTÃO DESCRITAS SEUS GRUPOS CORRESPONDENTES.	43
FIGURA 4.6 - DIFRATOGRAMA DOS POLIELETRÓLITOS SÓLIDOS E DOS PECs (A) EM SOLUÇÃO TAMPÃO E (B) EM SOLUÇÃO SALINA 0,15 M.	47
FIGURA 4.7 - CURVA DE TGA E DTG DA QUITOSANA (A) E DO PET-S (B).	49
FIGURA 4.8 - CURVA DE TGA E DTG: (A) PEC T 1:1, (B) PEC T 1:2 E (C) PEC T 1:3... ..	50
FIGURA 4.9 - CURVA DE TGA E DTG: (A) DO PEC S 1:1, (B) PEC S 1:2 E (C) PEC S 1:3 (C).	51
FIGURA 4.10 - TERMOGRAMAS DA QUITOSANA, PET-S E DOS PEC TAMPÕES.	55
FIGURA 4.11 – TERMOGRAMAS DOS PELS E DOS PECs SALINOS.	56
FIGURA 4.12 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS PECs TAMPÃO 1:1 (A), 1:2 (C), 1:3 (E) E DOS PECs SAL 1:1 (B), 1:2 (D) E 1:3 (F).	58
FIGURA 4.13 - MICROGRAFIA DA MEMBRANA DE POLICARBONATO PURA (A) E MODIFICADA PELO PEC T 1:3 (B).	59
FIGURA 4.14 - MICROGRAFIA DOS PECs EM NATURA: (A) PEC T 1:1 E (B) PEC S 1:3, E DOS PECs ESPALHADOS NAS MEMBRANAS: (C) PEC T 1:1 E (D) PEC S 1:3.	59
FIGURA 4.15 - MICROGRAFIAS DOS PECs UTILIZADAS PARA ESTIMAR O COMPRIMENTO DAS PARTÍCULAS E DISTRIBUIÇÃO DO COMPRIMENTO DAS PARTÍCULAS: (A) T 1:1 E (C) T 1:3. HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS OBTIDOS PARA OS PECs: (B) T 1:1 E (D) PEC T 1:3.	61
FIGURA 4.16 - HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS OBTIDOS PARA O PEC S 1:3.	61
FIGURA 4.17- MICROSCOPIA ÓPTICA DA (A) MEMBRANA DE POLICARBONATO PURA E DA MEMBRANA DE POLICARBONATO MODIFICADA COM PEC S 1:1 (B) ANTES DE SER IMERSA EM ÁGUA DESTILADA E (C) DEPOIS DE 24 HORAS DE IMERSÃO.	62
FIGURA 4.18 – GRÁFICO COMPARANDO OS VALORES DE TRANSPORTE DE ÁGUA PARA AS MEMBRANAS PURA E MODIFICADAS PELOS PECs NA SOLUÇÃO SALINA E TAMPÃO.	64
FIGURA 4.19 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MEMBRANA DE POLICARBONATO PURA (A) E MODIFICADA COM PEC TAMPÃO 1:1.	65
FIGURA 4.20 - RELAÇÃO ENTRE FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA E O POTENCIAL ZETA PARA OS PECs EM SOLUÇÃO TAMPÃO E EM SOLUÇÃO SALINA. PARA OS PECs EM SOLUÇÃO SALINA OBTVEU-SE UM AJUSTE POLINOMIAL DE ORDEN 0 (CONSTANTE) COM VALOR DE $J = 1727 \pm 27 \text{ G.DIA}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$. JÁ PARA OS PECs EM SOLUÇÃO TAMPÃO OTEVE-SE UM AJUSTE LINEAR DADO PELA SEGUINTE EQUAÇÃO: $-44,9 \pm 1,7x + 3325 \pm 68$	66
FIGURA 4.21 - GRÁFICO COMPARANDO OS VALORES DE RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA PARA AS MEMBRANAS PURA E MODIFICADAS PELOS PECs NA SOLUÇÃO SALINA E TAMPÃO.	67

FIGURA 4.22 - GRÁFICO COMPARANDO AS MÉDIAS DE ORGANISMOS ENCONTRADOS EM 0,1 μL DO FILTRADO DAS MEMBRANAS PURA E MODIFICADAS PELOS PECs NA SOLUÇÃO SALINA E TAMPÃO.....	71
--	----

SUMÁRIO

1	- INTRODUÇÃO	1
2	- LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	4
2.1	- POLIELETRÓLITOS	4
2.2	- COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITOS	6
2.3	- QUITOSANA	9
2.3.1	- QUITOSANA COMO UMA FONTE DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PESQUEIRA	11
2.3.2	- PECs DE QUITOSANA	12
2.4	- MEMBRANAS	14
2.4.1	- VANTAGENS E DESVANTAGENS	15
2.4.2	- CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS	16
2.4.3	- TRANSPORTE EM MEMBRANAS	17
2.4.4	- PRINCIPAIS TIPOS DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	19
2.4.5	- MICROFILTRAÇÃO (MF)	21
2.4.6	- MEMBRANAS DE COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITOS	23
3	- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	26
3.1	- MATERIAIS	26
3.2	- DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO (GD) DA QUITOSANA	26
3.3	- PREPARAÇÃO DOS PECs E NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	27
3.4	- CARACTERIZAÇÃO DOS PECs	28
3.4.1	- ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	28
3.4.2	- POTENCIAL ZETA	28
3.4.3	- DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	28
3.4.4	- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	29
3.4.5	- CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	29
3.4.6	- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	29
3.4.7	- MICROSCOPIA ÓPTICA	29
3.5	- PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS E ENSAIOS DE TRANSPORTE	29
3.5.1	- FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA	29

3.5.2	- RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA	30
3.5.3	- POTENCIAL DE MEMBRANA	32
3.5.4	- MICROFILTRAÇÃO DE LEVEDURA.....	33
4	- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1	- DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA	37
4.2	- FORMAÇÃO DOS PECs	39
4.3	- ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	40
4.4	- POTENCIAL ZETA.....	43
4.5	- DIFRAÇÃO DE RAIOS X	45
4.6	- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	47
4.7	- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	54
4.8	- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA ÓPTICA.....	56
4.9	- ENSAIOS DE TRANSPORTE	63
4.9.1	- TRANSPORTE DE VAPOR DE AGUA.....	63
4.9.2	- RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA	66
4.9.3	- POTENCIAL DE MEMBRANA.....	68
4.9.4	- MICROFILTRAÇÃO DE LEVEDURA.....	69
5	- CONCLUSÕES.....	72
6	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
	<u>APÊNDICES.....</u>	<u>81</u>

1 - INTRODUÇÃO

Polieletrólitos são espécies que se comportam simultaneamente como polímeros e eletrólitos, essas macromoléculas representam uma classe de compostos que apresentam propriedades interessantes, dentre elas a capacidade de formar complexos com polímeros que possuem cargas opostas, através de interações eletrostáticas. Os complexos de polieletrólitos ou *polyelectrolyte complexes* (PECs) podem ser espontaneamente formados quando polímeros de cargas opostas, denominados policátions e poliânions, são colocados em contato. A formação dos complexos depende de diversos fatores, entre eles pode-se destacar: as condições externas de mistura, os parâmetros do meio e particularmente as características dos polieletrólitos.

Nos últimos anos, os PECs vêm chamando a atenção devido a uma vasta gama de aplicações tais como liberação controlada de fármacos, floculantes na indústria têxtil e no tratamento de água, aumento da resistência do papel, isolamento e fracionamento de proteínas, suporte para catalisador, revestimento de filmes e fibras, etc.

O policátion escolhido neste trabalho foi a quitosana (QT), um polissacarídeo derivado da desacetilação da quitina. A QT é um polímero insolúvel em água, mas que dissolve em meios ácidos devido à protonação dos grupos amino em sua cadeia. Assim, passa a se comportar como um polieletrólito catiônico e pode interagir com poliânions formando complexos de polieletrólitos. Uma das principais razões de interesse de estudos com QT se deve por ela ter uma quase ilimitada fonte de matéria prima para sua produção, já que as duas grandes fontes de quitina e QT são as cascas de crustáceos e paredes celulares de fungos. Outro motivo são suas propriedades únicas como não toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade.

O poliânion utilizado foi o poli(tereftalato de etileno) sulfonado (PET-S), um polímero sintético que possui estrutura muito similar com a do poli(tereftalato de etileno), porém, o que os diferencia é a presença de anéis aromáticos sulfonados e neutralizados com íon sódio no PET-S. Optou-se por este material por não ter sido encontrado nenhuma citação na literatura sobre PECs do tipo QT/PET-S.

Neste trabalho optou-se também por estudar o efeito causado pela aplicação do PECs de QT/PET-S sobre membranas microporosas de policarbonato. A tecnologia de separação por membranas se refere a qualquer processo de

separação no qual estes materiais funcionam como barreiras seletivas. Comparada aos métodos convencionais, a separação com membranas tem as seguintes vantagens: i) Eficiência - geralmente a separação por membranas se baseia no tamanho dos permeantes e em sua afinidade com a membrana. ii) Baixo consumo de energia – processos como nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e separação de gases promovem a seletividade sem que haja mudança de fases, sendo, portanto, processos energeticamente favoráveis; iii) Versatilidade - o âmbito de aplicação da separação por membranas é grande e flexível, beneficiando a indústria e a vida diária. Devido a características como hidrofiliicidade, cargas superficiais e estabilidade química, PECs são materiais altamente promissores para o desenvolvimento de membranas. Estudos já feitos mostraram que eles são candidatos ideais em processos como nanofiltração, pervaporação e membrana de troca protônica.

Como base no que foi exposto anteriormente, o objetivo principal deste trabalho foi a obtenção e posterior caracterização química, térmica e estrutural de um novo PEC, baseado em quitosana e poli(tereftalato de etileno) sulfonado, ainda não encontrado na literatura, por meio de uma metodologia simples, no caso, o método da mistura. Outros objetivos deste trabalho incluem:

- Estudo da influência da razão entre as massas de quitosana e poli(tereftalato de etileno) sulfonado sobre as propriedades e estrutura dos PECs;
- A avaliação da influência do pH das soluções de produção dos PECs nas sua estrutura e propriedades;
- Um estudo visando observar se a deposição desses PECs sobre membranas microporosas de policarbonato promove a modificação de sua superfície.

A dissertação está dividida em capítulos. No Capítulo 2 “Levantamento Bibliográfico”, é apresentada a revisão de literatura incluindo tópicos sobre polieletrólitos, complexos de polieletrólitos, quitosana e membranas poliméricas. No Capítulo 3, “Metodologia Experimental”, tem-se a compilação das metodologias realizadas neste projeto, entre elas, a síntese dos complexos de polieletrólitos e o preparo das membranas, assim como das caracterizações espectroscópicas, térmicas e ensaios de transporte envolvidos para o estudo desses materiais. O Capítulo 4 “Resultados e Discussões” segue com a reunião e discussão dos

resultados, divididos por cada técnica utilizada. O Capítulo 5, “Conclusões”, argumenta as informações obtidas no capítulo anterior, seguida das Referências Bibliográficas no Capítulo 6.

2 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 - Polieletrólitos

Polieletrólitos (PEL) são polímeros que, quando dissolvidos em solventes de alta polaridade, desenvolvem uma quantidade substancial de cargas (HOAGLAND, 2003). As cargas dos polieletrólitos provêm da existência de grupos ionizáveis distribuídos ao longo das unidades monoméricas que compõe sua cadeia macromolecular. Os polieletrólitos podem ser moléculas biológicas ou podem ser obtidos sinteticamente por meio da polimerização de monômeros que têm grupos iônicos, ou pela modificação química de polímeros naturais ou sintéticos neutros (VIDOTTI, 2005). A TABELA 2.1 lista alguns exemplos de polieletrólitos para polímeros sintéticos, enquanto a TABELA 2.2 lista exemplos de polieletrólitos para polímeros naturais.

TABELA 2.1 - Exemplos de Polieletrólitos (Polímeros sintéticos).

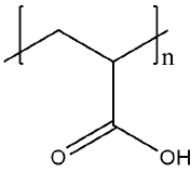
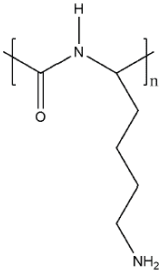
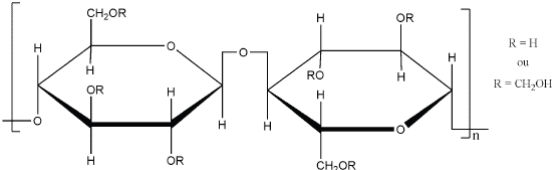
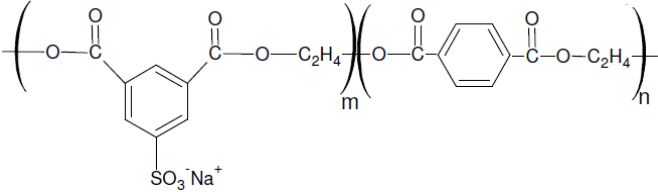
Nome	Unidade de repetição
Poli(ácido acrílico)	
Poli(lisina)	
Carboximetilcelulose	
Poli(tereftalato de etileno sulfonado)	

TABELA 2.2 - Exemplos de Polieletrólitos (Polímeros naturais).

Nome	Unidade de repetição
Ácido hialurônico	
Quitosana	
Poli(ácidoglutâmico)	
DNA	

Em contraste com o grande número de estruturas principais do polímero, o número de estruturas químicas dos sítios iônicos catiônicos e aniônicos é pequeno, como pode ser visto na TABELA 2.3.

TABELA 2.3 - Estruturas dos sítios iônicos dos polieletrólitos (DAUTZENBERG et al., 1994).

Grupos aniônicos	Grupos Catiônicos
$-\text{COO}^-$	$-\text{NH}_3^+$
$-\text{CSS}^-$	$=\text{NH}_2^+$
$-\text{OSO}_3^-$	$\equiv\text{NH}^+$
$-\text{SO}_3^-$	$-\text{NR}_3^+$
$-\text{OPO}_3^{2-}$	

Os polieletrólitos são geralmente classificados de acordo com a sua carga, podendo ser considerados aniônicos ou catiônicos. Outra subdivisão pode ser feita de acordo com o grau de dissociação, quando a dissociação dos grupos iônicos depende do pH do meio tem-se um polieletrólito fraco; por outro lado, quando a densidade de carga da cadeia é relativamente independente das condições da solução tem-se um polieletrólito forte.

Um polieletrólito que apresenta simultaneamente ambos os grupos com cargas positivas e negativas na mesma cadeia é chamado de polianfótero. Semelhantemente às proteínas, essas espécies macromoleculares podem apresentar um ponto isoelétrico (pI), que corresponde a um valor de pH ou condição da solução onde a densidade de cargas positivas e negativas são iguais. Logo, se comportam como policátions fracos em valores baixos de pH ou como poliânions fracos em valores altos de pH (WITT, 2012).

2.2 - Complexos de Polieletrólitos

Complexos de polieletrólitos (PECs) são definidos pela combinação de polieletrólitos com cargas opostas via interações eletrostáticas (DAUTZENBERG et al., 1994). A atração eletrostática entre os grupos catiônicos e aniônicos de polieletrólitos são as principais interações na formação dos PECs. Elas são mais fortes do que quaisquer outras interações secundárias, tais como ligações hidrogênio e interações dipolo-dipolo (por exemplo, na parte acetilada da quitosana) (PIAI, 2008).

A primeira citação dos PECs na literatura foi feita por FUOSS e SADEK em 1949. Eles descobriram que policátions e poliânions podiam interagir e formar precipitados, ou seja, complexos de polieletrólitos. Nenhuma outra investigação foi feita até os anos de 1960 quando MICHAELS et al. fizeram uma descoberta similar, usando poliestireno sulfonado e poli(vinilbenzil trimetilamônio). Eles formaram complexos esféricos entre 20 e 40 nm usando diferentes condições, como por exemplo, tipos de polieletrólitos, concentração de sais e tamanho de raios (MICHAELS e MIEKKA, 1961; MICHAELS et al., 1965). Muito tempo depois, no começo dos anos 1990, desenvolveu-se a técnica de formação de PECs em camadas (DECHER et al., 1992).

Os PECs ganharam bastante atenção nos últimos anos graças ao seu potencial de aplicação. Eles podem ser usados como membranas (HIROKO et al.,

1979), como revestimento em filmes e fibras (AMIN e PANHUIS, 2013), no isolamento e fracionamento de proteínas (DUBIN et al., 1994), na preparação de microcápsulas para liberação de drogas (HAMMAN, 2010), na floculação (PETZOLD e SCHWARZ, 2014) e no aumento de resistência do papel (GÄRDLUND, 2006).

O princípio fundamental para a obtenção de PECs é permitir que polieletrólitos de cargas opostas entrem em contato, assim, a força eletrostática faz com que eles se combinem formando complexos. Esse contato entre os polieletrólitos pode ocorrer através de mistura ou pelo método de complexação interfacial (FIGURA 2.1).

No método de mistura, soluções de polieletrólitos de carga opostas são misturadas diretamente. Basicamente, a mistura é preparada com diferentes razões entre os componentes; após a mistura, as cadeias poliméricas com cargas opostas interagem, formando agregados de PEC. Já na complexação interfacial, um dos componentes é fixo em uma superfície, conseqüentemente, produz-se membranas ou camadas de PEC ao invés de aglomerados. A espessura da camada de PEC depende de condições externas como concentração, pH, da força iônica da solução de imersão e da temperatura (DUBAS e SCHLENOFF, 1999).

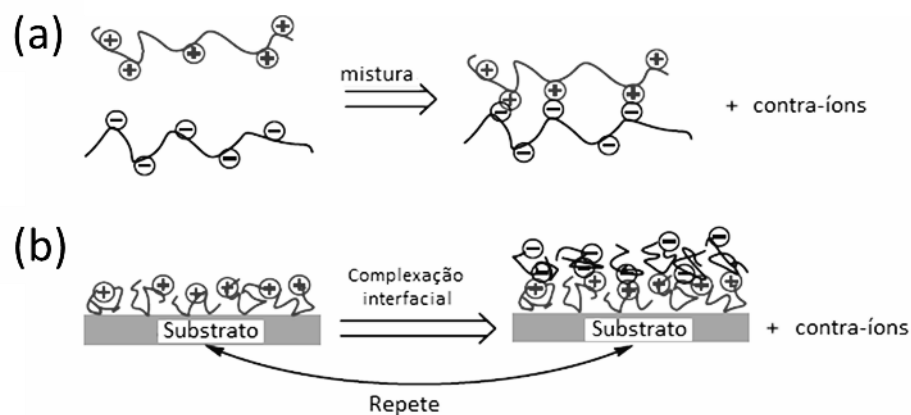


FIGURA 2.1 - Diagrama esquemático da formação de PEC via (a) método de mistura e (b) método de complexação interfacial (ZHAO, QIANG et al., 2011).

A formação dos PECs é governada por fatores termodinâmicos e cinéticos, a força motriz para formação dos complexos é o ganho de entropia causado pela liberação por contra íons de baixa massa molecular (FIGURA 2.2). Experimentalmente, os agregados PEC podem ser formados em menos de 5 μ s (THUNEMANN et al., 2004).

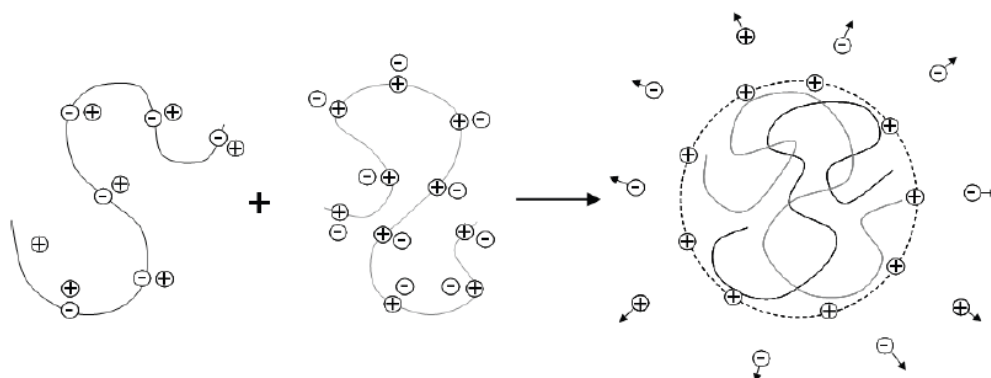


FIGURA 2.2 - Diagrama esquemático da liberação de contra-íons na formação de complexos de polieletrólitos (ANKERFORS, 2008).

A formação do PEC envolve duas etapas, sendo a primeira caracterizada pela formação do complexo de polieletrólito inicial, com a liberação dos contra íons. Essa etapa é controlada por difusão e depende da taxa de colisão entre as espécies de carga oposta, sendo os fatores que a influenciam a temperatura e a concentração dos polieletrólitos. A segunda etapa é o rearranjo dos complexos iniciais até chegar ao estado de equilíbrio. Ela é movida por um aumento da entropia configuracional. O tempo necessário para que os PECs cheguem ao seu estado de equilíbrio depende das propriedades dos polieletrólitos, como densidade de carga, tamanho de cadeia e se o polieletrólito é forte ou fraco. As propriedades do solvente, como força iônica e pH também podem influenciar no rearranjo dos PECs (MÜLLER, 2014).

Dois modelos são comumente usados para descrever a estrutura dos complexos de polieletrólitos (FIGURA 2.3): (i) estrutura do tipo escada, onde a formação do complexo se dá em decorrência da adaptação conformacional, PECs com essa estrutura normalmente são obtidos à concentrações baixas e contém um limitado número de cadeias de polieletrólitos; (ii) modelo tipo ovos mexidos (do termo em inglês *scrambled eggs*), onde um elevado número de cadeias se entrelaça formando um tipo de particulado. Normalmente são obtidas em altas concentrações, nos quais os polieletrólitos componentes estão altamente entrelaçados entre si (ZHAO, QIANG et al., 2011). De acordo com PHILIPP et al. (1989), a maioria das estruturas fica no meio desses dois modelos, porém mais próximas do modelo de ovos mexidos do que do modelo do tipo escada.

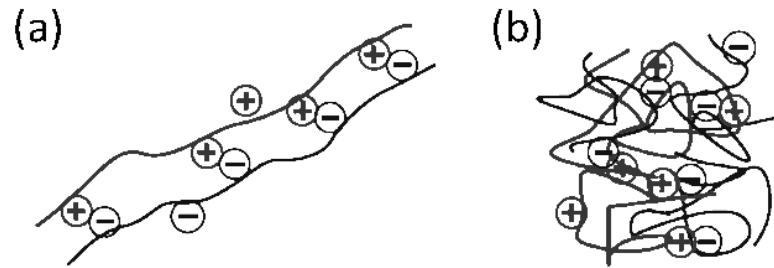


FIGURA 2.3 - Modelos propostos na literatura para os PECs: (a) tipo escada (do inglês *ladderlike*) e (b) tipo ovos mexidos (do inglês *scrambled egg*) (ZHAO, QIANG et al., 2011).

Durante o processo de formação dos PECs existe uma gama de variáveis que podem afetar a estrutura desses complexos. Pode-se destacar: as condições externas de mistura (condições do polieletrólito, velocidade de mistura e agitação, sequência de mistura, razão de mistura), os parâmetros do meio (pH, força iônica, polaridade do solvente) e particularmente as características dos polieletrólitos (massa molar, polidispersidade, ramificação, natureza dos grupos ionizáveis, densidade de carga).

2.3 - Quitosana

A quitina (FIGURA 2.4 (a)) é um polissacarídeo extremamente abundante na natureza, perdendo somente para a celulose em disponibilidade (GOY et al., 2004), e é um constituinte comum do exoesqueleto de insetos, casca de crustáceos e na parede celular de fungos (ISLAM et al., 2011). Por sua vez, a quitosana (QT) (FIGURA 2.4 (b)) é um polímero obtido a partir da desacetilação da quitina, sendo um polissacarídeo catiônico que apresenta, em maior proporção, cadeias poliméricas de β -(1,4) – 2 - desóxi-D-glicose, e em menor quantidade, unidades β -(1-4)-2-acetamido-2-desóxi-D (glicose da quitina) (DAMIAN et al., 2005).

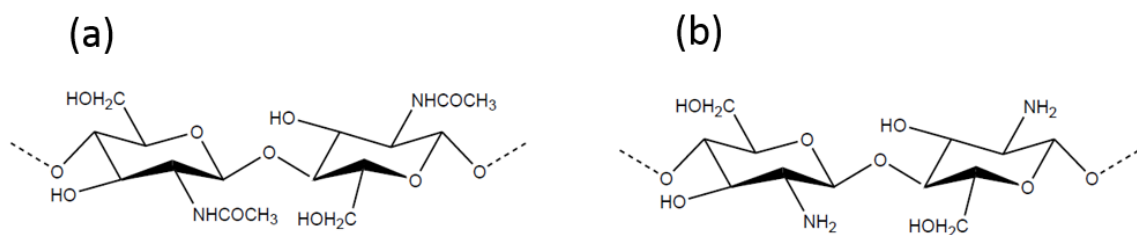


FIGURA 2.4 - (a) Estrutura da quitina e (b) da quitosana. (ISLAM et al., 2011).

A operação de desacetilação é normalmente feita em meio alcalino e a altas temperaturas, porém é raramente completa e a maioria dos produtos comerciais são copolímeros compostos por unidades repetidas de quitosana e quitina alternadas (DAMIAN et al., 2005). A distinção de quitina e quitosana é feita pela dissolução em meios ácidos, quando o grau de desacetilação de quitina atinge cerca de 50% (dependendo da origem de polímero), torna-se solúvel em soluções aquosas ácidas e é chamado de quitosana. A quitosana é insolúvel em água, porém se dissolve em soluções ácidas como ácido acético, ácido fórmico, bem como em outros solventes orgânicos, produzindo uma solução viscosa (MELLO, 2006). Aliás, a solubilidade é um parâmetro muito difícil de controlar: ela está relacionada com o grau de desacetilação, a concentração iônica, o pH, a natureza do ácido usado, a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia, bem como as condições de isolamento e secagem do polissacarídeo (RINAUDO, 2006). A solubilização transforma o polissacarídeo em um polieletrólito através da protonação da função -NH₂ em meio ácido de acordo com a reação: $R-NH_2 + H^+ \rightarrow R-NH_3^+$. O grupo amino é uma base fraca com um pKa = 6,5 (CHEN e FAN, 2007).

A quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidroflicidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade; sua utilização não traz toxicidade ao corpo humano, sendo por isso muito utilizada em sistemas de liberação de fármacos (MELLO, 2006). Outros exemplos das aplicações da quitosana são mostradas na TABELA 2.4.

TABELA 2.4 - Algumas aplicações da quitosana (GOY et al., 2004).

Aplicações	Exemplos
Tratamento de água	Na remoção de íons metálicos através da quelatação; como agente floculante para eliminação de substâncias como proteínas, corantes e herbicidas; clarificação e filtração a partir de membranas à base de quitosana.
Polpa e papel	No tratamento de superfícies celulósicas com a finalidade de aumentar a dureza sem alteração do brilho; na obtenção de papel isolante resistente ao envelhecimento; no uso em papel fotográfico para elevar as propriedades antiestáticas.
Medicina e biotecnologia	Em formulações contendo quitosana contra o colesterol; no combate de células cancerígenas; na preparação de lentes de contato; na produção de membranas para diálise; como agente anticoagulante sanguíneo; na produção de curativos inteligentes.
Cosméticos	Na remoção de sobras de goma em xampu, em cremes de limpeza; demais compostos de tratamentos de pele e cabelo.
Agricultura e processamento de alimentos	No tratamento na superfície da semente para a inibição de fungos; na remoção de corantes em sucos cítricos; na remoção de sólidos, β -caroteno e substâncias ácidas de sucos de maçã e de cenoura; na clarificação de vinhos e em coberturas comestíveis protetoras para frutos.

2.3.1 - Quitosana como uma fonte de aproveitamento de resíduos da indústria pesqueira

Uma preocupação da indústria pesqueira diz respeito ao destino adequado para seus resíduos, de modo que as agressões ao meio ambiente sejam cada vez mais reduzidas. A geração de resíduos de camarões e siris é significativa e tais resíduos são constituídos por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos. Embora a composição varie com a espécie e com a sazonalidade, podem-se classificar esses rejeitos como constituídos de 30 a 40% de proteínas; 30 a 50% de carbonato de cálcio, e 30 a 40% de quitina (BESSA-JUNIOR e GONÇALVES, 2013). Parte destes rejeitos tem sido triturados e transformados em farelos para enriquecimento de ração animal (CARRANCO e FUENTE, 2003). A grande maioria, contudo, tem como destino final o descarte diretamente em solo ou em efluentes, o que evidentemente resulta em grande impacto ambiental. Segundo KHOR e LIM (2003), mundialmente cerca de 120.000 t/ano de resíduos da indústria pesqueira passíveis de reaproveitamento são descartados.

Uma forma de agregar valor aos resíduos do camarão e do siri é a produção de quitosana. Atualmente este polissacarídeo vem tomando destaque considerável nas pesquisas e aplicações, sendo até mesmo considerados um dos materiais de maior potencial para o futuro próximo. A reutilização dessa substância química é muito importante do ponto de vista ambiental e econômico, porque além de eliminar os resíduos da indústria pesqueira, o custo final de produção é reduzido em cerca de 60% (MATHUR e NARANG, 1990). A comunidade científica especializada também está recebendo essa fonte de resíduos e buscando alternativas para seu aproveitamento e, desta forma, tornar uma atividade aquícola sustentável e viável ecologicamente.

2.3.2 - PECs de quitosana

Por apresentar grupos amino, a quitosana é um polímero catiônico que pode interagir fortemente com substâncias carregadas negativamente, se essa substância for um poliânion é possível a formação de complexos de polieletrólitos. Os PECs com quitosana podem ser obtidos de diversas formas, como membranas e filmes, micro ou nanopartículas, hidrogéis, esferas e cápsulas (LUO, Y. C. e WANG, 2014).

Muitos poliânions de diferentes categorias têm sido investigados para a formação de PECs com a QT, incluindo polímeros naturais (alginato, pectina, celulose, colágeno, etc.), polímeros sintéticos (BERGER et al., 2004), ânions metálicos (WAN NGAH et al., 2011), tripolifosfato (LUO, Y. et al., 2010), entre outros. O poliânion escolhido para este trabalho foi o poli(tereftalato de etileno) sulfonado (PET-S), um copoliéster hidrodispersível resultante de dois tipos de reação: esterificação entre diácidos e dióis e policondensação. De acordo com o fabricante (Kemira Chemical), é um copolímero amorfo com $T_g \approx 45 \text{ }^\circ\text{C}$ e massa molar de $\approx 60.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Estes materiais apresentam similaridades com a estrutura molecular do poli(tereftalato de etileno), porém, o que os diferencia é a presença de $\approx 13\%$ em mol dos anéis aromáticos sulfonados e neutralizados com íon sódio na sua estrutura molecular (VIDOTTI, 2005), como pode ser visto na FIGURA 2.5. O grupo iônico da estrutura química do PET- S é o dimetil-isoftalato sulfonato de sódio.

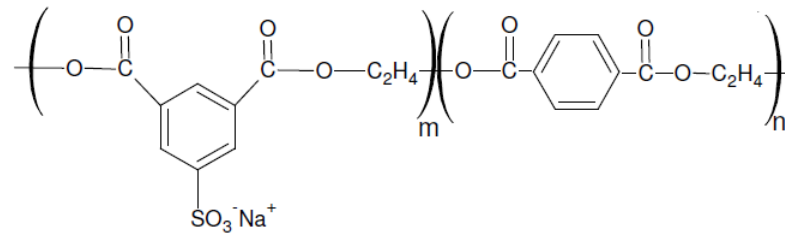


FIGURA 2.5 - Ilustração da estrutura química do PET-S (PARANHOS, 2007).

Muitos foram os trabalhos envolvendo complexos de QT/ poliânion nos últimos anos. Principalmente na área biomédica, graças a algumas propriedades da quitosana, como biocompatibilidade, hidrofiliçidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade. Na engenharia de tecidos, CHEN e FAN (2007) propuseram o uso de PECs de quitosana/carboximetil celulose como suporte (*scaffold*) para a regeneração de tecidos da polpa dos dentes. A caracterização dos PECs, além do estudo da proliferação de células e biocompatibilidade mostraram que o *scaffold* modificado tem um grande potencial de uso para o cultivo de células primárias da polpa dentária.

Na liberação de fármacos, PECs compostos de quitosana e pectina mostraram potencial para a liberação de Vacomicina no cólon devido a sua capacidade de inchamento sensível a pH com o comportamento de liberação de droga baseado na degradação da enzima dependente na presença de beta-glucosidase (HAMMAN, 2010). Em 2003 TORRE et al. prepararam PECs de quitosana e ácido poliacrílico (PAA) em várias composições e juntamente com dois fármacos. Foi estudada a liberação de amoxicilina trihidratada e amoxicilina de sódio a partir desses PECs. Em drogas não ionizadas, como a amoxicilina trihidratada, as interações eletrostáticas ocorrem entre os grupos catiônicos da quitosana e os aniônicos de PAA e o fármaco é encapsulado dentro da malha do hidrogel. A liberação da amoxicilina não ionizada foi controlado pela razão entre o inchaço e a degradação do hidrogel. Enquanto a liberação de fármacos ionizados foi controlada pelas interações eletrostáticas entre os polímeros e o fármaco, a difusão do fármaco foi retardada quando as interações iônicas aumentavam dentro da estrutura.

PECs com quitosana também podem ser usados em membranas. SMITHA et al. (2004) produziram membranas de PECs de quitosana com ácido poliacrílico como membrana de troca protônica para células combustíveis, as membranas apresentaram baixa permeabilidade ao metanol, excelentes propriedades físico-químicas e condutividade protônica relativamente alta, embora

baixa condutividade quando comparadas ao Nafion 117. ZHAO, QIANG et al. (2009) produziram membranas por *casting* a partir de PEC de quitosana com carboximetil celulose para o uso em pervaporação/desidratação; a intenção era obter membranas que tivesse um balanço entre hidrofilicidade e grau de inchamento. Resultados obtidos por TGA mostraram que o PEC era termicamente estável para a operação de pervaporação e os ensaios de permeação mostraram que as membranas apresentaram um aumento no fluxo de permeação sem sacrificar a seletividade.

2.4 - Membranas

Uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT, 2006). Uma representação esquemática de separação por membrana é dada na FIGURA 2.6.

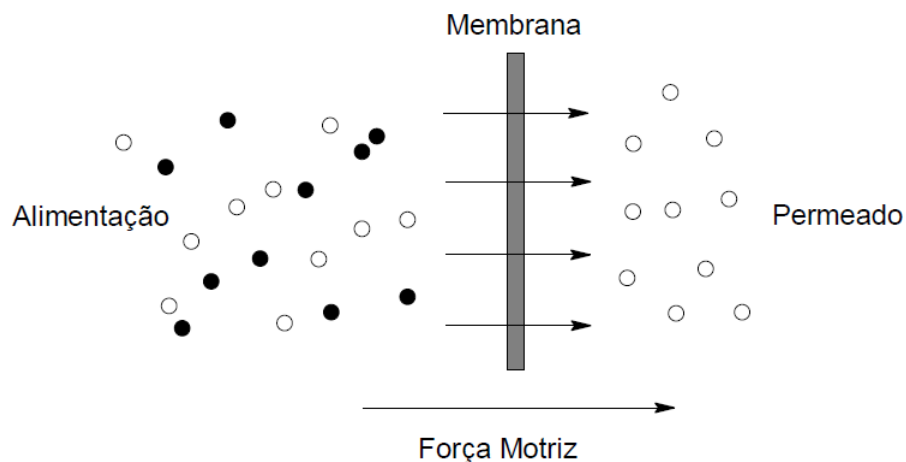


FIGURA 2.6 - Representação de um sistema de duas fases separado por uma membrana (MEIRELES, 2007).

Para ocorrer o transporte das fases através da membrana é necessária a aplicação de uma força motriz, que pode ser gradientes de potencial químico (diferença de pressão hidráulica ou parcial, diferença de concentração e temperatura) ou gradiente de potencial elétrico. Como a maioria dos processos de separação com membranas ocorre em condições isotérmicas, o gradiente de potencial químico é usualmente expresso apenas como diferença de pressão hidráulica, concentração e pressão parcial.

2.4.1 - Vantagens e desvantagens

Comparada com os métodos convencionais, a separação com membranas tem as seguintes vantagens:

- Eficiência - geralmente a separação por membranas se baseia no tamanho dos permeantes e em sua afinidade com a membrana. A maioria das misturas de difícil separação já é aplicável em membranas de separação;
- Baixo consumo de energia - processos como osmose reversa (OR), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e a seletividade a gases promovem a separação sem que haja mudança de fases, sendo, portanto, processos energeticamente favoráveis;
- Versáteis - o âmbito de aplicação da separação por membranas é grande e flexível, beneficiando a indústria e a vida diária (ZHAO, QIANG et al., 2011);
- Separação de compostos termolábeis - Normalmente os processos envolvendo membranas operam à temperatura ambiente, podendo ser aplicados no fracionamento envolvendo espécies termossensíveis;
- Simplicidade de Operação e Escalonamento - Do ponto de vista operacional os processos por membranas são extremamente simples (HABERT, 2006).

Porém existem algumas desvantagens como:

- Polarização de concentração - Formação de uma camada concentrada na interface da membrana devido à acumulação de solutos, o que passa a oferecer uma resistência adicional à transferência de massa;
- *Fouling* - Pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capazes de provocar uma queda no desempenho da membrana com o tempo. Ocorre devido a deposição reversível ou irreversível de partículas, coloides, emulsões, suspensões ou macromoléculas sobre ou, no caso de membranas porosas, no interior dos poros das membranas (MULDER, 1991).
- Baixo tempo de vida útil - Deve haver uma troca periódica dos módulos de membranas.

2.4.2 - Classificação das membranas

As membranas podem se classificar basicamente quanto a sua natureza e morfologia. Quanto à natureza, podem ser classificadas como biológicas ou sintéticas (poliméricas, cerâmicas ou metálicas) (DOMINGUES, 2011). No que se refere à membranas poliméricas, os principais materiais utilizados em sua fabricação são acetato de celulose, poli(sulfona), poli(éter sulfona), poli(éter amida) e poli(carbonato). Já as membranas não poliméricas podem ser fabricadas a partir de cerâmicas, carbono e metais.

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas variadas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior e facilidade de limpeza, mas são mais caras do que as poliméricas.

Quanto à sua morfologia podem ser porosas ou densas. As características da superfície da membrana que estarão em contato com determinada solução é que vão determinar a utilização de uma ou outra. Membranas densas e porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características ao longo de sua espessura. As anisotrópicas apresentam uma região superior muito fina e mais fechada, podendo apresentar poros ou não, denominada pele, onde é suportada por uma estrutura porosa. As membranas anisotrópicas integrais são constituídas por um único material, enquanto as anisotrópicas são compostas, sendo cada região é preparada com material diferente (FIGURA 2.7) (HABERT, 2006).

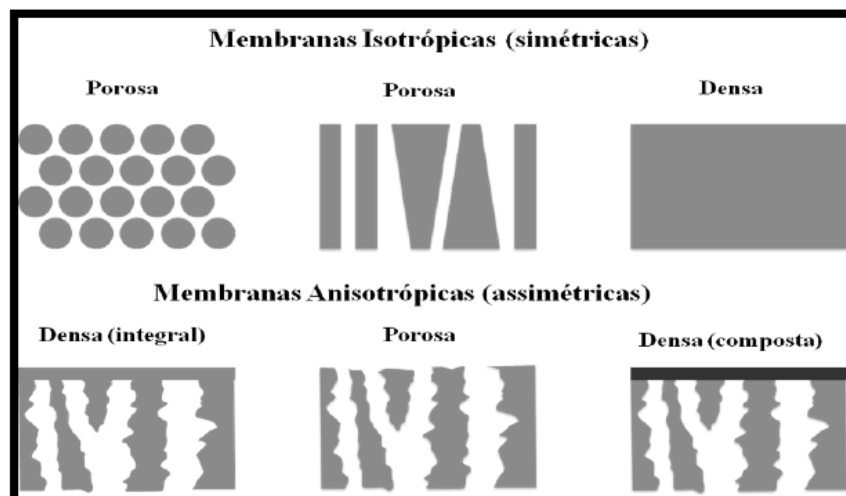


FIGURA 2.7 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membrana

2.4.3 - Transporte em membranas

O transporte em membranas pode ocorrer por diferença na interação dos permeantes com o material que forma a membrana pelo mecanismo de sorção-difusão ou por exclusão devido à diferença de tamanho entre as partículas ou moléculas (FIGURA 2.8). Na primeira situação as membranas são consideradas densas, ou seja, o transporte dos permeantes ocorre por processos difusivos através dos espaços intersticiais (volume livre) do material que forma a membrana. Na segunda situação, as membranas são consideradas porosas e o transporte ocorre preferencialmente através dos poros, predominando o mecanismo de transporte convectivo (MEIRELES, 2007). Os parâmetros de maior relevância para as membranas porosas ou densas não são necessariamente os mesmos. Para as porosas, distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são características de maior importância. Já para as membranas densas, as características compreendem as propriedades físico-químicas dos polímeros, as substâncias a serem separadas e também a espessura do filme.

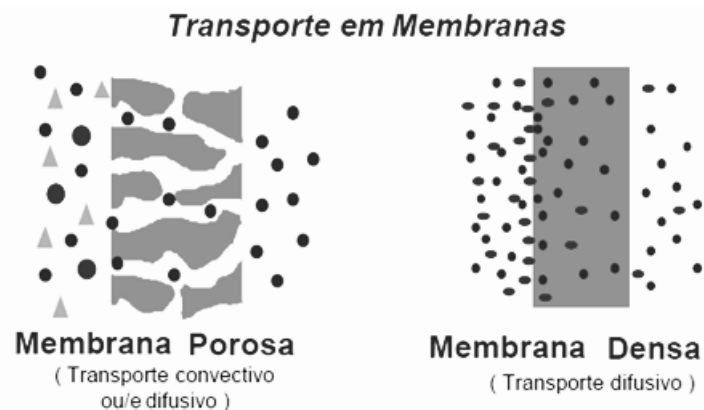


FIGURA 2.8 - Processos de separação por membranas.

Nos processos que utilizam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende de duas etapas, uma de natureza termodinâmica e outra de natureza cinética. A primeira compreende a afinidade das diferentes espécies com o material da membrana, a segunda refere-se à difusão das espécies através da membrana. O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, já que a membrana não apresenta uma superfície porosa que se encontra em contato com a solução. Os processos envolvendo membranas densas incluem osmose reversa (OR), pervaporação (PV) e permeação a gases (PG) (HABERT, 2006).

Nos processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está ligada diretamente à relação existente entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. As espécies devem também ser inertes em relação ao material da membrana. Processos que se baseiam na relação entre tamanho de poros e espécies incluem microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D).

Os processos de separação por membrana podem ser caracterizados em função de dois parâmetros: (a) fluxo de permeado, que representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por área de membrana; (b) a capacidade seletiva da membrana, a qual depende do tipo de processo em questão pode ser definida de diferentes formas. Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida por meio do coeficiente de rejeição (R), definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação (C_o) e sua concentração no permeado (C_p). Assim, quando $R = 0$ a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual à sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado, $R = 1$ significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente.

No caso de processos que utilizam membranas densas, como a PG e a PV, a capacidade seletiva da membrana é medida por meio do fator de seletividade (α) ou através do fator de enriquecimento (β). O α , no caso de misturas binárias, é definido através do quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação (ver Figura 2.9). Já o β é definido pela relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação (HABERT, 2006).

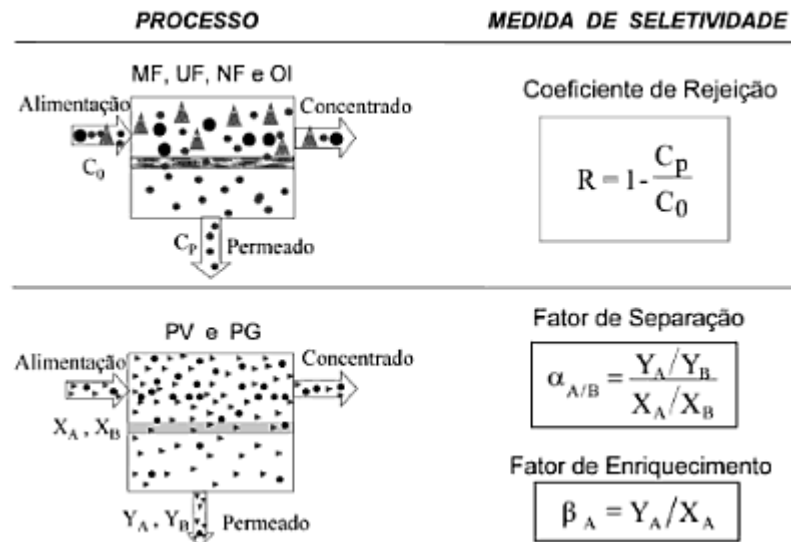


Figura 2.9 - Medidas de seletividade em processos com membranas (HABERT, 2006)

2.4.4 - Principais tipos de processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas são diferenciados pela força motriz aplicada e mecanismo de transporte. A TABELA 2.5 apresenta os principais processos de separação por membranas comerciais, suas características e aplicações. A FIGURA 2.10 apresenta a faixa de atuação dos diferentes processos com membranas, bem como alguns processos clássicos de separação, em função do tamanho das espécies a serem separadas. Na prática, processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos de separação por membranas, cada qual atuando na faixa que é mais eficiente, tem-se mostrado mais vantajoso do que a utilização de cada uma das tecnologias isoladamente.

TABELA 2.5 – Processos diversos de separação por membranas comerciais. No campo Força Motriz os símbolos ΔP , ΔC , ΔE significam, respectivamente, diferença de pressão, diferença de concentração e diferença de potencial elétrico (HABERT, 2006).

Processo	Estrutura da membrana	Força Motriz	Mecanismo de ação	Aplicações
Microfiltração (MF)	Microporosa	ΔP (0,5–2 atm)	Exclusão	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas;
Ultrafiltração (UF)	Microporosa	ΔP (1– 7 atm)	Exclusão/ Difusão	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/ óleos.
Nanofiltração (NF)	Microporosa	ΔP (5– 25 atm)	Exclusão	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	Densa	ΔP (15–80 atm)	Difusão	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
Diálise (D)	Microporosa	ΔC	Difusão	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodialise (ED)	Microporosa eletricamente carregada	ΔE	Migração em campo elétrico	Concentração soluções salinas; purificação de águas.
Separação de gases (SG)	Densa	ΔP ou ΔC	Solubilidade / Difusão	Recuperação de hidrogênio; separação CO_2/ CH_4 ; fracionamento de ar.
Pervaporação (PV)	Densa	Pressão de vapor	Solubilidade / Difusão	Desidratação de álcoois; separação de misturas azeotrópicas.

FAIXAS DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS COM MEMBRANAS

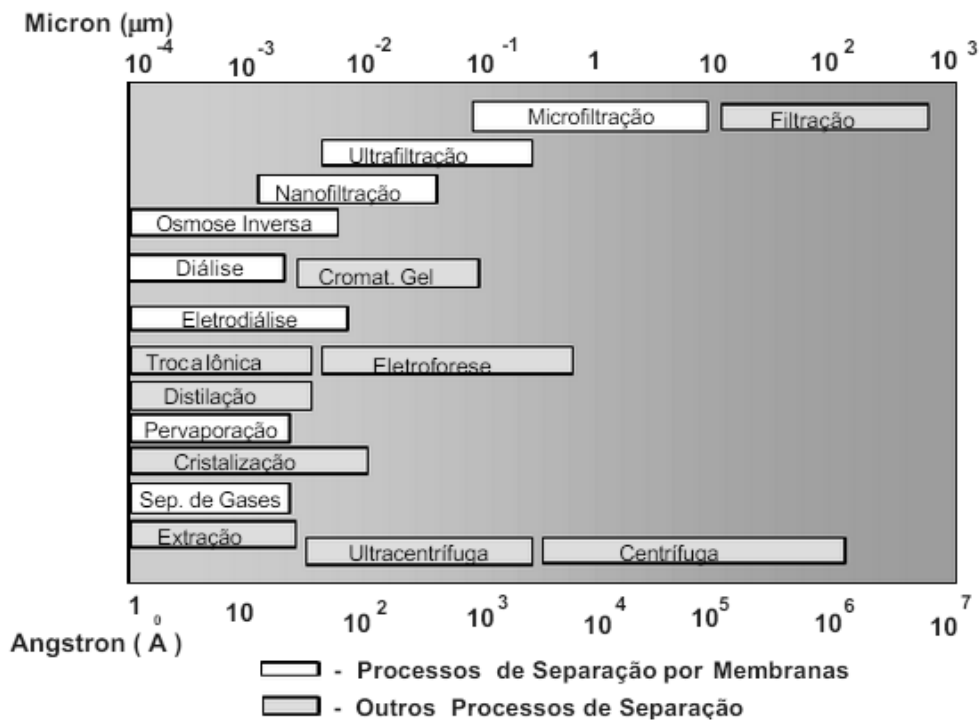


FIGURA 2.10 - Quadro comparativo entre processos clássicos de separação em função das dimensões das espécies a serem separadas (HABERT, 2006).

2.4.5 - Microfiltração (MF)

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica, pois não se efetua a separação em nível molecular, mas sim de materiais (partículas) de tamanho bastante reduzido. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm , sendo, portanto processos indicados para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Na MF, um gradiente de pressão é mantido por meio da membrana para manter o fluxo de permeado. O filtrado resultante ou permeado escoar através do meio filtrante e deve ser idealmente desprovido de sólidos em suspensão (OLIVEIRA, 2010).

Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas bem como a força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Segundo FRANÇA NETA (2005), o aumento da diferença de pressão através da membrana de MF não necessariamente resulta em aumento do fluxo do permeado, sendo comum observar um valor limite para este. Isto ocorre devido ao fato que o aumento do fluxo permeado também provoca um maior nível de polarização de concentração, aumentando a resistência ao transporte,

compensando o aumento na força motriz. Deste modo, a pressão a ser utilizada durante a operação de microfiltração deve ser avaliada, visando poupar gastos de energia desnecessários. O valor da pressão no qual ocorre o fluxo limite é dependente da hidrodinâmica, da geometria da membrana (diâmetro e tortuosidade dos poros e espessura da membrana) e do tipo de soluto em questão.

Os processos de microfiltração podem ser classificados quanto ao sentido de filtração: perpendicularmente (*dead end filtration*) ou tangencialmente (*crossflow filtration*). Na filtração perpendicular o sentido do fluxo da alimentação é perpendicular ao meio filtrante, sendo que devido ao acúmulo de material retido na superfície da membrana, o processo é geralmente interrompido para a retirada dos mesmos, ou para a substituição da membrana. Logo a filtração perpendicular é por natureza um processo em batelada.

Na filtração tangencial o sentido do fluxo de alimentação ocorre paralelamente ao sentido da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a ela. Com a utilização do escoamento tangencial a tensão de cisalhamento resultante não permite que a camada de torta aumente indefinidamente como na filtração frontal. Deste modo, a operação com fluxo tangencial apresenta vantagens no controle da polarização de concentração e redução da resistência ao transporte, sendo capaz de manter elevados fluxos de permeado por um longo período de operação (MULDER, 1996). A FIGURA 2.11 apresenta um esquema simplificado dos mecanismos de filtração perpendicular e tangencial (DOMINGUES, 2011).

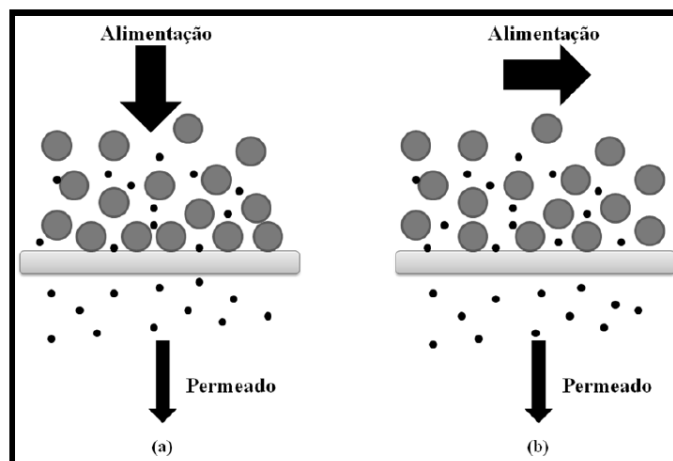


FIGURA 2.11 - Modos de operação dos sistemas de microfiltração: (a) filtração perpendicular (*“dead end filtration”*) (b) filtração tangencial (*“crossflow filtration”*).

O processo de MF é usado amplamente em vários setores da indústria, como por exemplo:

- Clarificação de sucos de frutas, vinhos, sidra e vinagre;
- Separação de gorduras e bactérias do leite;
- Remoção da levedura da cerveja;
- Clarificação do líquido antes de outros sistemas de filtração como UF ou ED;
- Filtração de caldos fermentados;
- Melhoria das soluções de limpeza nas indústrias de alimentos e metal mecânicas;
- Tratamento de águas e esgotos;
- Esterilização.

2.4.6 - Membranas de complexos de polieletrólitos

Recentemente membrana de complexos de polieletrólitos (PECMs) vem chamando atenção graças a suas propriedades únicas, como hidrofiliabilidade, estabilidade e não solubilidade em solventes orgânicos comuns. PECMs são materiais poliméricos que contêm polieletrólitos de cargas opostas. (HUANG et al., 2014). Existem três maneiras de se preparar membranas de complexos de polieletrólitos, o método de complexação interfacial, o método de mistura de ácido e o método de processamento de PEC em solução (ZHAO, QIANG et al., 2011).

No método de complexação interfacial um dos polieletrólitos é fixo em uma superfície e então há sequencialmente a imersão do substrato carregado em soluções diluídas de polieletrólitos de cargas opostas, obtendo-se membranas ou camadas de PECs.

Já o princípio fundamental do método de mistura de ácido é suprimir a complexação iônica de modo que não ocorra precipitação ou separação de fase quando os polieletrólitos forem misturados, sendo que, um modo de se alcançar isto, é adicionar ácido em excesso a uma solução de um polieletrólito aniônico fraco para reduzir seu grau de ionização, assim como seu grau de complexação iônica com um polycation. Desta forma, uma solução homogênea é obtida depois de misturadas as soluções de polieletrólitos. As membranas podem ser feitas então através de *casting*.

Por fim, o processamento de PEC em solução consiste em preparar o PEC através da mistura direta entre polieletrólitos de carga opostas e a posterior deposição dos PECs em membranas já prontas.

As características apresentadas pelos PECs fazem com que membranas constituídas por eles sejam candidatas ideais para pervaporação, nanofiltração e células a combustível. Boas membranas de nanofiltração devem seguir alguns requisitos básicos como: (i) serem hidrofílicas e insolúveis em água, já que a maioria delas é utilizada em ambientes aquosos; (ii) serem finas e carregadas porque rejeitam íons e poluentes em uma combinação de efeito de exclusão de Donnan e exclusão por tamanho; (iii) ser quimicamente estáveis e resistentes a poluentes e a *fouling*. Materiais constituídos de PEC são quimicamente estáveis, hidrofílicos e possuem cargas, o que os qualifica como candidatos promissores como membranas de nanofiltração (ZHAO, QIANG et al., 2011). JI et al. (2010) produziram complexos de polieletrólitos entre celulose de amônio quaternário e carboximetilcelulose de sódio que foram usados na preparação de membranas de nanofiltração negativamente carregadas. Uma das membranas produzidas chegou a apresentar rejeição de 87,7% ao K_2SO_4 . Também se percebeu que as membranas apresentaram maior rejeição a ânions multivalentes (SO_4^{-2}) do que a ânions monovalentes (Cl^-). As PECMs também mostraram boa estabilidade e capacidade anti-*fouling* mesmo para um longo tempo de operação. Esses resultados indicam que PECs constituem uma nova família de materiais para membranas de nanofiltração e que apresentam um grande potencial de aplicação.

A alta hidrofilicidade e as propriedades iônicas dos PECs também os tornam candidatos ideais para pervaporação. Porém é difícil fabricar membranas de PECs homogêneas através de métodos tradicionais como precipitação por evaporação de solvente ou pelo método de precipitação térmica. Visando utilizar PECs na pervaporação, RICHAU et al. (1996) utilizaram o método de complexação interfacial, no qual uma solução de polieletrólito foi espalhada em um substrato microporoso e outra solução de polieletrólito foi espalhada em sequência na camada de polieletrólito formada. A membrana obtida é geralmente chamada de membrana de dupla camada de complexos e tem uma boa seletividade devido a seu alto grau de inchamento. Investigações em longo prazo realizadas por RICHAU et al. (1996) demonstraram que PECs produzidos a partir de sulfato de celulose sódico com diversos polications podiam ser usados com sucesso na desidratação de diversos

solventes orgânicos e exibiram uma adaptação rápida a variação das condições da pervaporação.

ZHAO, Q. et al. (2008) também propuseram a utilização de PECs para pervaporação, porém, com um método diferente de obtenção do complexo. PECs de carboximetilcelulose de sódio (CMCNa) e poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) foram preparadas em solução aquosa de ácido clorídrico diluído (HCl) e obtidos em sua forma sólida. Os PECs foram, em seguida, dissolvidos em solução de NaOH 0,1 mol/L e então espalhados em uma membrana de ultrafiltração de polisulfona. Esta membrana mostrou excelente desempenho em pervaporação e durabilidade. Os resultados, juntamente com a sua alta performance, foram explicadas principalmente pela estrutura dos PECs.

PECMs também podem ser utilizadas como membranas de troca protônica graças a sua reticulação iônica, estabilidade química e por serem boas barreiras para compostos orgânicos. Além disso, condutores protônicos com alta condutividade, mas com baixa capacidade de formação de membranas podem ser incorporados a membranas de PEC com o intuito de aumentar a condutividade protônica da mesma. Espécies como ácido fosfomolibdico, ácido fosfotúngstico (PTA) e ácido silicotúngstico são extremamente bons condutores de prótons, mas são solúveis em água. A atração eletrostática entre essas espécies e a matriz de PEC podem impedi-los de dissolver enquanto mantém sua alta condutividade protônica. CUI et al. (2007) prepararam PECMs de quitosana e ácido dosfotúngstico, o PTA se apresentou estável nas membranas devido às atrações eletrostáticas, que evitam sua dissolução. As membranas apresentaram boa estabilidade térmica, com valores acima de 210°C, assim como alta condutividade protônica ($0,024 \text{ S cm}^{-1}$ a 80 °C) e baixa permeabilidade ao metanol ($3,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais

A quitosana deste trabalho foi obtida por meio da desacetilação de quitina, como relatado por REGE e BLOCK (1999). A quitina foi obtida em trabalhos anteriores do grupo a partir de resíduos de camarão cinza (*Litopenaeus vannamei*), obtida da Colônia de Pescadores da Pedra de Guaratiba, Rio de Janeiro. O poli(tereftalato de etileno) sulfonado (PET-S) utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela *Kemira Chemical* (Bélgica). O cloreto de sódio utilizado foi oriundo da *Vetec* e o ácido clorídrico da *Synth*. Membranas de policarbonato *Isopore®* foram adquiridas da *Millipore*. Os demais reagentes foram adquiridos em grau analítico e utilizados como recebidos.

3.2 - Determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana

0,0118 g de quitosana foram dissolvidas em uma solução contendo 1 mL de água deuterada e 1 gota de ácido clorídrico. A amostra ficou em repouso por 24 horas e depois foi analisada através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR). O espectrômetro utilizado foi o *Bruker Advance 400*, as análises foram realizadas a 400 MHz para os espectros de RMN ^1H .

A determinação do GD foi efetuada utilizando diferentes combinações entre as áreas dos picos do espectro de RMN ^1H da quitosana, de acordo com as Equações 1 e 2, descritas por Lavertu et al. (2003) e Equação 3, descrita por SANTOS et al. (2003).

$$GD(\%) = \left[1 - \left(\frac{\frac{1}{3} A_{H-8(Ac)}}{\frac{1}{6} A_{H-2/6}} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

$$GD(\%) = \left(\frac{A_{H-1(D)}}{A_{H-1(D)}} + \frac{A_{H-8(Ac)}}{3} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$GA(\%) = \left(\frac{A_{H-8(Ac)}}{3 \times A_{H-2(D)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$\text{sendo } GD(\%) = 100 - GA(\%)$$

Onde *A* é a área dos picos específicos do espectro de RMN ^1H da quitosana.

3.3 - Preparação dos PECs e nomenclatura das amostras

Os PECs foram preparados a partir de uma solução tampão de ácido acético (composição: 0,018 M de acetato de sódio, 0,082 M de ácido acético e 0,14 M de NaCl) e uma solução de 0,15 mol.L⁻¹ de NaCl acidificada com 2% de ácido acético. 0,1 g de quitosana foi adicionada a 100 mL de cada uma dessas soluções as quais foram mantidas sob agitação constante sobre uma base magnética durante 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado com 0,1 g de PET-S. Após a dissolução dos polieletrólitos, 14 mL da solução de quitosana no tampão foi adicionada à 14 mL de solução PET-S no tampão, gota a gota, sob agitação de 7000 rpm, usando-se um homogeneizador *IKA T18 Ultra Turrax*. Ao fim da adição, a solução já se apresentava turva, o que é um indicativo da formação dos PECs. A FIGURA 3.1 ilustra o procedimento descrito acima.

Seguindo o mesmo procedimento, mais PECs foram obtidos, dobrando-se e triplicando-se a massa do PET-S e mantendo a massa da quitosana constante. Também foram feitos PECs utilizando as soluções de quitosana e de PET-S na solução salina. A decisão de variar o poliânion deve-se a seu baixo grau de sulfonação e pelo seu menor tamanho de cadeia se comparado a quitosana. A intenção era que o aumento da concentração do PET-S aumentasse as regiões de interação da quitosana com o poliânion.

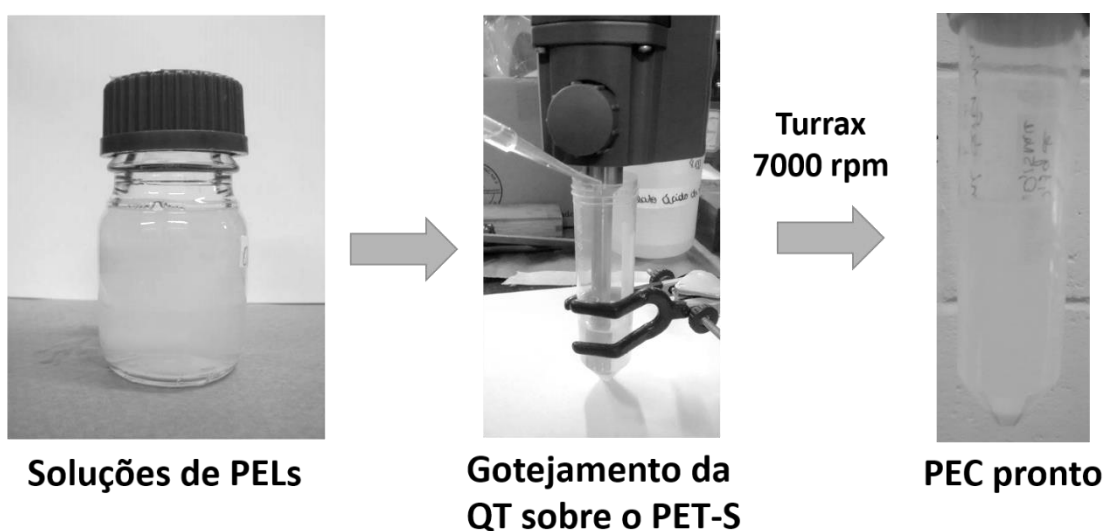


FIGURA 3.1 – Ilustração das principais etapas da preparação dos PECs.

A nomenclatura dos PECs foi dada conforme o meio em que foram produzidos e a composição de polieletrólitos. Assim, PEC T diz respeito às PECs que foram obtidos em solução tampão e PEC S são os PECs produzidos na solução

0,15 mol.L⁻¹ de NaCl acidificada. As proporções 1:1, 1:2 e 1:3 dizem respeito às proporções de massa dos polieletrólitos, onde se manteve constante a massa da quitosana e variou-se a do PET-S. Assim sendo, como exemplo, um PEC T 1:3 diz respeito ao PEC formando em solução tampão que tem a massa de PET-S três vezes maior do que a massa de quitosana. A TABELA 3.1 resume todas as amostras sintetizadas neste trabalho, mostrando sua composição, o meio que foi obtido e a denominação dos PECs.

TABELA 3.1 - Nomeclatura, composição e solução de obtenção dos PECs sintetizados neste trabalho.

Amostra	Massa de PET-S (g)	Massa de quitosana (g)	Solução de obtenção
PEC T 1:1	0,1	0,1	Tampão de ácido acético
PEC T 1:2	0,2		
PEC T 1:3	0,3		
PEC S 1:1	0,1		0,15 mol.L ⁻¹ de NaCl e 2% de ácido acético
PEC S 1:2	0,2		
PEC S 1:3	0,3		

3.4 - Caracterização dos PECs

3.4.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A análise foi realizada com as amostras na forma de pastilhas de KBr, por meio de equipamento *Varian 640* em um intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, em modo de transmissão, com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹ para 32 varreduras.

3.4.2 - Potencial zeta

Para medir o potencial zeta das soluções de polieletrólitos e dos PECs utilizou-se um *Zeta Potencial Analyzer da Brookhaven Instruments Corporation*. As soluções foram colocadas em cubetas e lidas pelo aparelho. Foram realizadas pelo menos 10 medidas de potencial zeta para cada amostra.

3.4.3 - Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos PECs e dos polieletrólitos foram obtidos em um difratômetro *Rigaku DMax 2500PC* com radiação Cu K α com comprimento de onda (λ) = 1,5406 Å, operando a 30 kV e 30 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 2^o.min⁻¹.

3.4.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras tiveram seus perfis de degradação térmica analisados em uma balança termogravimétrica *Netzsch 209 F3 Tarsus*, sob fluxo contínuo de N₂. Cerca de 5 mg de amostra foram analisados em uma faixa de temperatura de 40 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.4.5 - Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento modelo *200 F3 Maia* da *Netzsch* sob fluxo contínuo de N₂, com vazão de 50 mL.min⁻¹. Cerca de 5 mg de cada amostra foram analisados em uma faixa de temperatura de 0 a 250 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.4.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas das membranas e dos PECs secos em um microscópio *FEI INSPECT F-50*. As amostras foram recobertas por uma camada fina de ouro para evitar o acúmulo de carga, devido a sua baixa condutividade. Para obtenção das imagens, variou-se a tensão de aceleração de 5 a 10 kV e utilizou-se o detector de elétrons secundários.

3.4.7 – Microscopia óptica

As micrografias ópticas das membranas modificadas pelos PECs foram feitas em um microscópio Olympus BX41M-Led, sendo as imagens capturadas por uma câmera CCD modelo Infinity 1, controlada pelo programa Infinity Capture.

3.5 - Preparação das membranas e ensaios de transporte

A deposição de PECs foi feita em membranas microporosas de policarbonato da *Millipore* sem qualquer pré-tratamento. Foi feita espalhando-se 1 mL da solução PEC sobre a membrana pura com o auxílio de um espalhador de 40 µm. As membranas foram então condicionadas na estufa à 80° C durante 3 h.

3.5.1 - Fluxo de vapor de água

O ensaio de permeação ao vapor de água foi realizado segundo a norma ASTM E96, a 30 °C, utilizando-se copos de Payne, sendo a disposição das

membranas no sistema mostrada na FIGURA 3.2 (a). Os copos de Payne foram cheios até a metade com água deionizada e levados a um dessecador contendo P_2O_5 (FIGURA 3.2 (b)). Para garantir que o ambiente não saturasse com vapor de água ($a_w = 0$) diariamente a camada úmida de P_2O_5 era removida e substituída por uma camada seca. A atividade da água no copo de Payne é $a_w = 1$, referente à água deionizada.

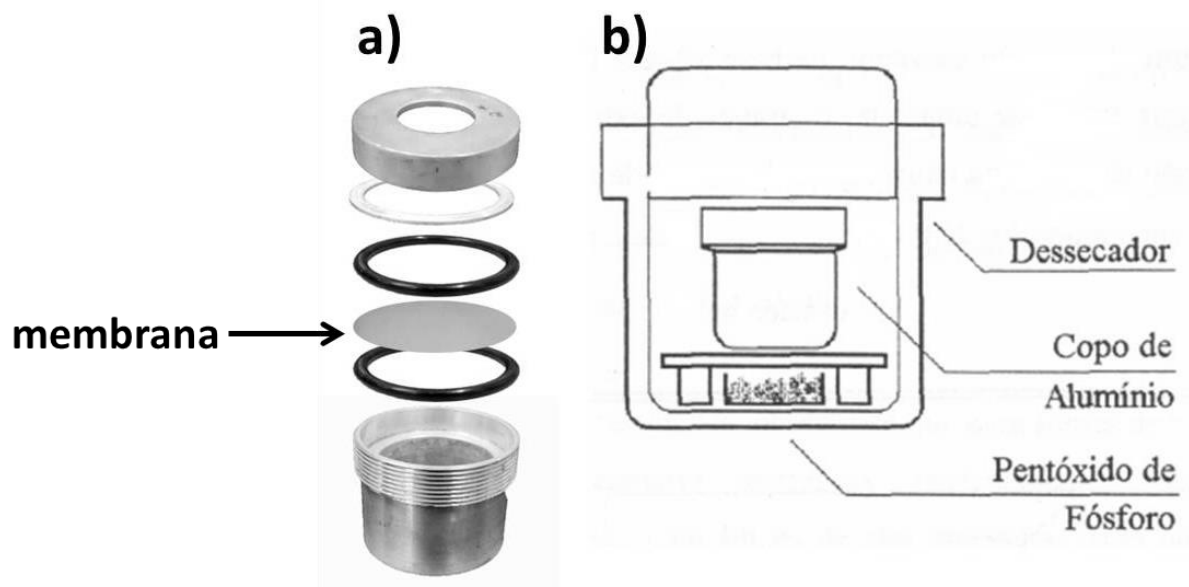


FIGURA 3.2 – (a) Imagem detalhando o copo de Payne utilizado no ensaio de transporte de vapor de água (WVT); (b) Ilustração do arranjo experimental usado no ensaio.

O fluxo de vapor de água (J) foi calculado segundo a equação (4):

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{A} \quad (4)$$

sendo Δm a variação de massa perdida, que deve ser proporcional à quantidade de água que passa pelo filme polimérico, Δt o tempo acumulado entre as medidas de massa e A a área da membrana. As medidas foram feitas em duplicata. Alguns dos gráficos obtidos durante o experimento são encontrados no apêndice A.

3.5.2 - Resistência à migração iônica

Para medir a resistência à migração iônica utilizou-se uma cela conforme a FIGURA 3.3. Os filmes foram utilizados como diafragma entre as meias celas e as câmaras foram preenchidas com 15 mL de solução aquosa de NaCl 3,5 %.

Antes do início da medida as membranas foram cortadas em forma circular, com diâmetro de 30 mm e imersas em solução NaCl 3,5% durante 24 horas para serem condicionadas.

Os valores de corrente elétrica foram medidos utilizando-se eletrodos de platina ligados a um multímetro *Minipa ET-2700*, enquanto variava-se a tensão elétrica aplicada na faixa de 0 a 1 V por meio de uma fonte de tensão variável *Labo modelo FR1515*. Outro multímetro digital *Minipa*, modelo *ET-2231A*, foi usado para monitorar a diferença de potencial aplicado. A inclinação da reta obtida pelo gráfico de tensão elétrica aplicada versus corrente elétrica forneceu o valor da resistência à migração iônica. As medidas foram feitas em triplicata. Alguns dos gráficos obtidos são apresentados no apêndice B.

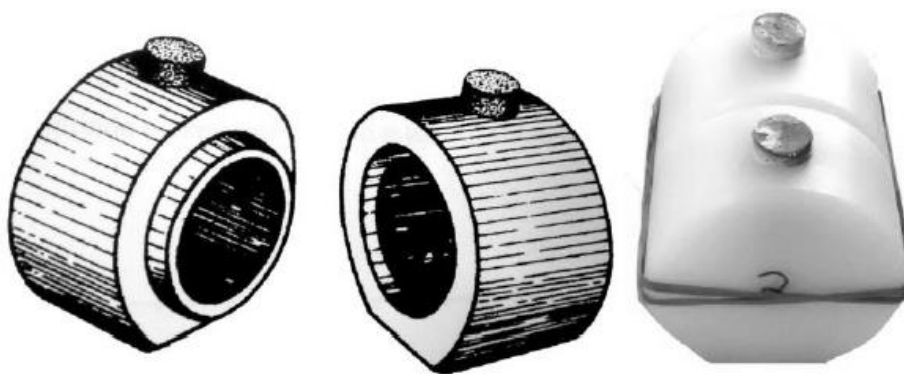


FIGURA 3.3 – Ilustração e imagem das celas utilizadas no ensaio de resistência à migração iônica.

Os difratogramas de raio X (seção 4.5) mostraram a presença de NaCl nos PECs, o que era esperado já que as soluções dos polieletrólitos possuem sal em sua composição. Como a presença de sal nas membranas pode influenciar nos ensaios de resistência à migração iônica e potencial de membrana foi feito um estudo para determinar o tempo que as membranas com PEC deveriam ficar imersas em água deionizada para que todo o sal fosse liberado. Assim, as membranas foram mantidas imersas em água deionizada e a condutividade da água foi medida com o condutivímetro *B330* da marca *Micronal*. Após três horas a condutividade se mantinha constante, o que demonstra que todo o sal contido na membrana havia sido liberado. Assim, antes dos ensaios envolvendo transporte de soluções salinas as membranas com PEC foram deixadas em água destilada por pelo menos três horas. Os gráficos obtidos nesse estudo são apresentados no apêndice C.

3.5.3 - Potencial de Membrana

As medidas de potencial de membrana foram realizadas na mesma cela utilizada para a medida de resistência a migração iônica. O filme foi novamente colocado como diafragma entre os dois compartimentos. Duas soluções de concentrações diferentes foram adicionadas em cada lado da cela, de modo que a razão (r) entre as duas concentrações fosse $r = C_I / C_{II} = 10$. Para medir o potencial, utilizou-se um multímetro *Minipa ET-2231A*. Os eletrodos de referência utilizados, reversíveis ao ânion cloreto, foram de calomelano saturado. O experimento foi feito com soluções de cloreto de potássio 0,1 M e 1,0 M. Os valores de tensão foram coletados a cada 10 minutos durante um período de aproximadamente 4 horas. A FIGURA 3.4 ilustra o arranjo experimental utilizado.

A partir desta relação, medindo-se o potencial de membrana pode-se determinar o número de transporte no polímero e então estimar sua característica permeseletiva, comparando com os valores de transporte em solução $\left(\frac{t_+ \text{ polímero}}{t_+ \text{ solução}} \right)$.

Se os dois eletrodos forem reversíveis ao ânion, a diferença de potencial medido entre os dois compartimentos contendo eletrodo 1:1 em concentrações diferentes, é dada pela equação (5) (RÚVOLO FILHO, 1986).

$$Em = 2 t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (5)$$

onde Em é o potencial da membrana, t_+ o número de transporte do cátion, R a constante dos gases ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); F constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), T a temperatura em Kelvin (neste trabalho: 298 K) e a_1 e a_2 as atividades dos íons.

As medidas foram feitas em duplicata, o potencial da membrana foi obtido a partir da média aritmética dos resultados. Os gráficos de variação de potencial em função do tempo de uma das duplicatas são apresentados no apêndice D.

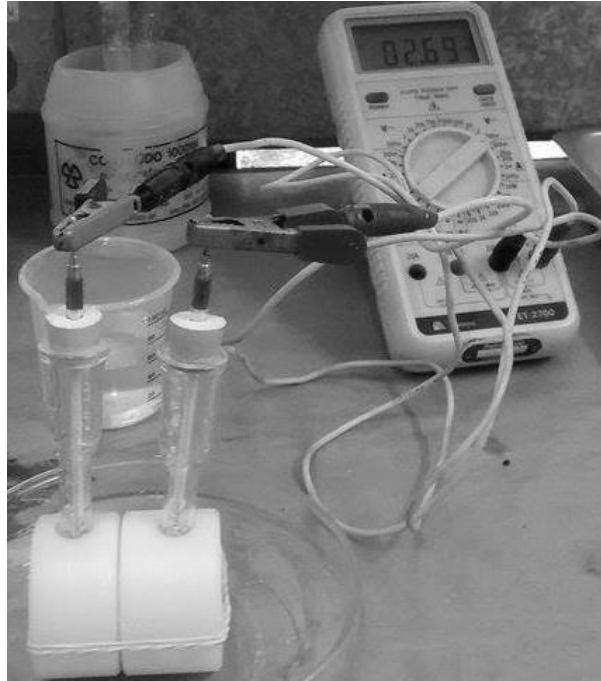


FIGURA 3.4 – Arranjo experimental utilizado para obtenção do potencial de membrana.

3.5.4 - Microfiltração de levedura

O teste de microfiltração foi realizado utilizando uma suspensão celular de *Saccharomyces cerevisiae* obtida através do fermento biológico seco instantâneo da *Fleishmann*. A escolha da *Saccharomyces cerevisiae* se deu principalmente devido a seu tamanho. Esses microrganismos variam consideravelmente, no que se refere às suas dimensões, com limites desde 1 a 5 μm de largura e 5 a 30 μm de comprimento (CHAN et al., 2005), sendo, portanto, organismos adequados para a microfiltração. Além disso, esse organismo é produzido em todo o mundo em quantidade de 2,5 milhões de toneladas por ano. Este é o maior volume de produção de qualquer organismo e é possível devido a sua grande variedade de aplicações. Podem ser usadas na indústria de alimentos e de bebidas alcoólicas, no domínio da produção de enzimas, aminoácidos, vitaminas, ou moléculas de natureza terapêutica, incluindo hormônios, antibióticos e vacinas (MAHESH KUMAR e ROY, 2008).

Preparou-se uma solução de 1g.L^{-1} de fermento, que foi mantida em gelo para inibir o crescimento dos microrganismos. Em seguida, uma membrana foi colocada e presa por um anel de borracha na parte inferior de uma célula de ultrafiltração com agitador, modelo 8050, da *Millipore Corporation*. Foi colocada 50 mL de solução na célula que foi em seguida tampada e colocada no suporte de

retenção. Depois de fechada a válvula de escape, o sistema foi ligado a um cilindro de nitrogênio e 1,5 bar de pressão (valor mostrado no manômetro do cilindro) e então o agitador foi colocado em velocidade média. A FIGURA 3.5 ilustra a montagem do experimento.



FIGURA 3.5 – Montagem do experimento para a microfiltração da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

A partir de uma gota de cada um dos filtrados obtidos no experimento fez-se as contagens direta dos organismos com auxílio de um microscópio e a câmara de Neubauer. A alíquota usada na contagem corresponde ao volume da câmara e corresponde a $0,1 \mu\text{L}$. A Câmara de Neubauer (FIGURA 3.6 (a)) consiste de uma lâmina de microscopia, bem mais alta do que uma lâmina normal, onde existe uma câmara gravada no vidro. No centro desta lâmina existem várias linhas perpendiculares com marcações em quadrantes. Existem três tipos de quadrantes, conforme ilustrado na FIGURA 3.6 (b). Para contagem dos organismos escolheu-se um dos quadrantes da lateral da câmara de contagem, indicado como L na FIGURA 3.6 (b). Ele foi dividido em quatro quadrados de $0,5 \text{ mm}^2$ e foram contados quantos organismos existiam em cada divisão. Não foram contados os organismos presentes nas linhas de divisões dos quadrantes nem aqueles que estavam fora de foco, para

que não houvesse o erro de contar alguma impureza como um dos *Saccharomyces cerevisiae*.

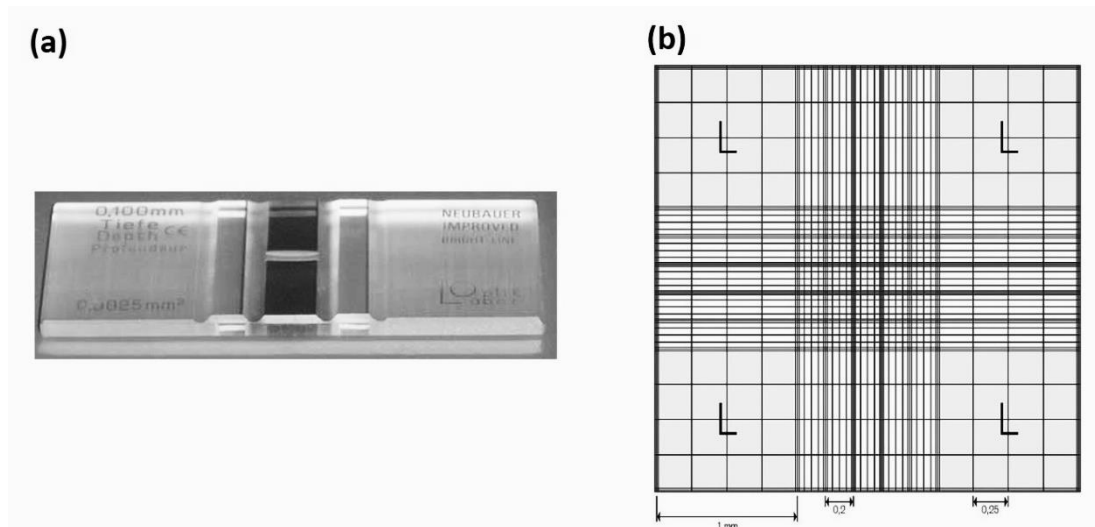


FIGURA 3.6 – (a) Câmara de contagem de Neubauer e (b) observação ao microscópio da câmara de contagem de Neubauer.

A captura de imagem foi feita através do *software CoolSNAP-pro-Image Pro Plus*. O microscópio utilizado foi o *Olympus Bx50*, com câmera integrada *Olympus DP72.4.1*. A ampliação utilizada foi de 6,3x.

A FIGURA 3.7 mostra como foram feitas as contagens dos microrganismos da solução de levedura, para facilitar a visualização marcou-se cada organismo com um círculo branco. O número ao lado de cada quadrante mostra a quantidade *Saccharomyces cerevisiae*. O número teórico de organismos foi obtido pela média de organismos contados em cada quadrante. As contagens das demais alíquotas foram feitas de forma análoga.

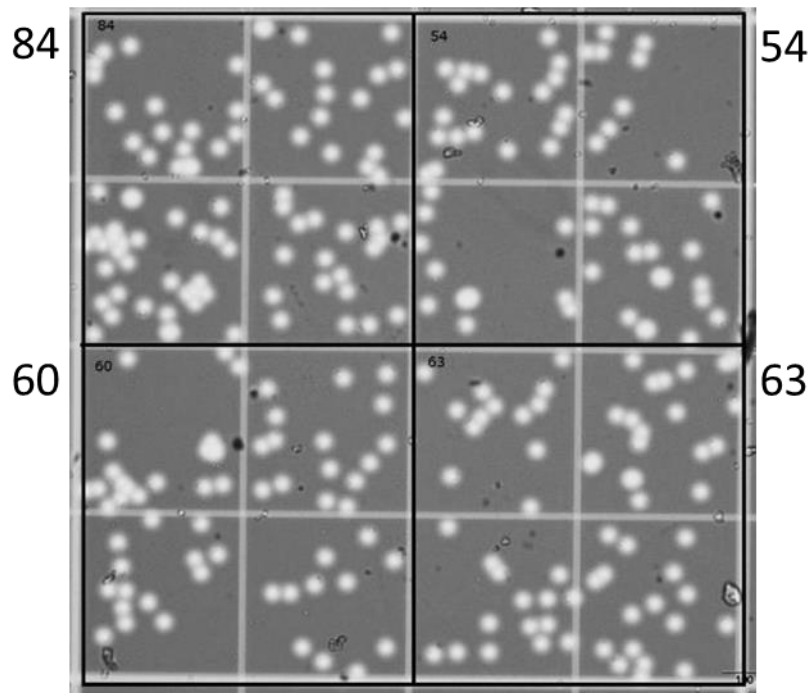


FIGURA 3.7 – Corte do quadrante de interesse a partir da imagem de microscópio obtida de 0,1 μL da solução de levedura antes da filtração. Na imagem observa-se os quadrantes em que foram realizadas as contagens, cada um apresenta 0,5 mm^2 de área. Os círculos brancos correspondem aos microrganismos contados e as quantidades contadas em cada quadrante são mostradas pelos números.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Determinação do grau de desacetilação da quitosana

As propriedades da quitosana dependem fortemente da proporção relativa das unidades 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose. Denomina-se grau de desacetilação (GD) a fração de grupos amino na cadeia polimérica, e grau de acetilação (GA) a fração de grupos acetamido. Essa relação é um dos fatores mais relevantes para especificação da quitosana e tem efeito marcante na sua solubilidade, além de exercer grande influência nas propriedades físicas, químicas e biológicas. O espectro de RMN ^1H obtido para quitosana utilizada neste trabalho é apresentado na FIGURA 4.1. Os assinalamentos dos sinais observados no espectro da quitosana foram baseados na literatura (FERNADEZ-MEGIA et al., 2005; LAVERTU et al., 2003). O sinal em 2,3 ppm é atribuído aos núcleos de hidrogênio da metila do grupo acetamido (H-8(Ac)). Os picos correspondentes a 3,5 ppm e 5,2 ppm, respectivamente, são atribuídos ao núcleo de hidrogênio na posição 2 do anel da unidade desacetilada, no qual o grupo amino está presente (H-2(D)) e ao próton anomérico da unidade desacetilada (H-1(D)). A região mais larga do espectro, compreendida entre 3,8 e 4,2 ppm, é relativa aos demais hidrogênios pertencentes à estrutura da quitosana (H2/6) (ALVES, 2008).

A determinação do GD foi efetuada utilizando diferentes combinações entre as áreas dos picos do espectro de RMN ^1H da quitosana, de acordo com as equações (1), (2) e (3). Foram obtidos valores próximos para o GD (%), correspondentes a 78; 81 e 79%, respectivamente. Considerou-se o grau de desacetilação como a média aritmética de todos os resultados e a incerteza o desvio padrão do valor médio, ou seja, $\text{GD (\%)} = 79 \pm 1,5 \%$.

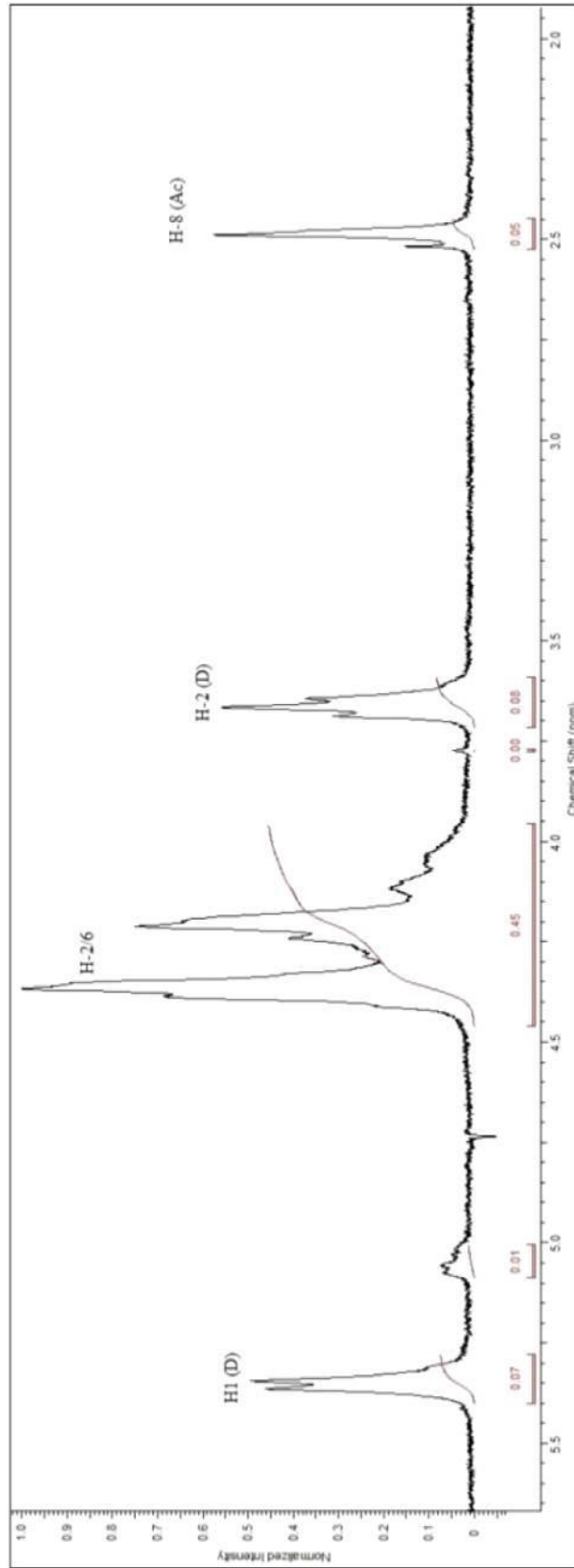


FIGURA 4.1 - Espectro de RMN ^1H da quitosana utilizada neste trabalho.

SCHATZ et al. (2003) propuseram investigar as leis de comportamento relacionadas às propriedades físico-químicas da quitosana em solução aquosa de ácido acético em função apenas do parâmetro estrutural GA, utilizando as técnicas de viscosimetria e espalhamento de luz. Os autores concluíram três comportamentos diferentes para a quitosana de série homogênea, de acordo com o valor do GA: i) para amostras com GA abaixo de 20%, a quitosana comporta-se como um polieletrólito catiônico e as interações eletrostáticas são predominantes; ii) para valores de GA entre 20 e 50%, interações hidrofílicas e hidrofóbicas estão em equilíbrio; iii) em quitosanas com GA acima de 50% predominam as interações hidrofóbicas e podem surgir associações entre as cadeias do polímeros.

Como $GA (\%) = 100 - GD (\%)$, temos que a quitosana deste trabalho apresenta comportamento semelhante às quitosanas do primeiro grupo descrito pelos autores, ou seja, tem comportamento de polieletrólito com interações eletrostáticas predominantes.

4.2 - Formação dos PECs

Os PECs foram preparados a partir de polieletrólitos dissolvidos em solução tampão de ácido acético e solução $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl acidificada, pH igual a 3,60 e 2,30 respectivamente. De acordo com o fabricante (*Kemira Chemical*), o PET-S possui $60.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e 13% de grupos sulfonados. Por ser um polieletrólito forte, sua densidade de carga independe do meio em que ele se encontra, por isso, todos os grupos aniônicos presentes na cadeia estão dissociados em SO_3^- . A quitosana é insolúvel em água, porém, se dissolve em soluções ácidas como ácido acético, ácido fórmico, bem como em outros solventes orgânicos. (MELLO, 2006). A solubilização transforma o polissacarídeo em um polieletrólito através da protonação da função $-\text{NH}_2$ em meio ácido: $\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+$. O grupo amino é uma base fraca com um $\text{pKa} = 6,5$ (CHEN e FAN, 2007). A quitosana usada neste trabalho possui a massa entre 100.000 a $1.200.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (FOLLMANN, 2014) e 79% unidades repetitivas compostas de 2-aminglucosídeo. Como o pH das soluções é menor que o pKa da quitosana a maioria dos grupos aminos estavam protonados nas soluções preparadas.

Quando a solução de quitosana é gotejada na solução de PET-S ocorre a interação eletrostática entre os grupos aniônicos SO_3^- do PET-S e os

grupos de amina protonadas da quitosana formando o complexo de polieletrólito (FIGURA 4.2).

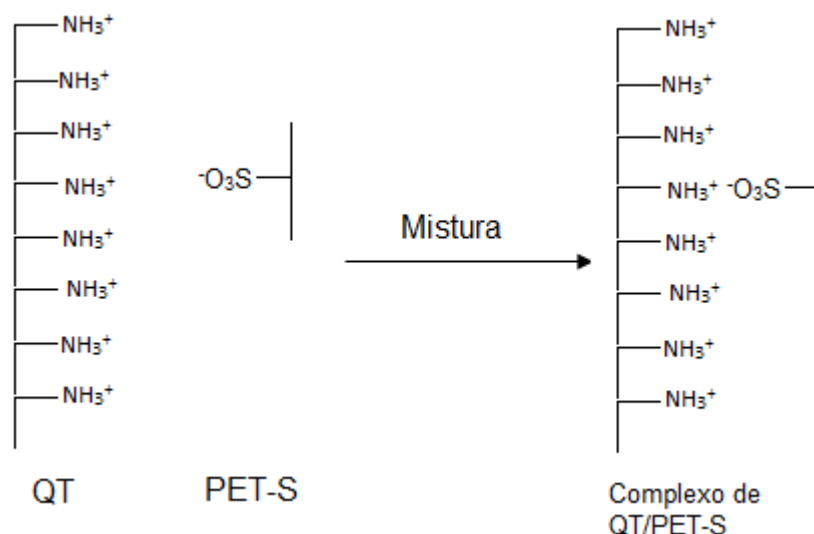


FIGURA 4.2 - Esquema da formação dos complexo de de polieletrólitos a partir da quitosana e do PET-S.

4.3 - Espectroscopia no infravermelho

Os espectros obtidos no infravermelho apresentam bandas que podem ser relacionados a grupos funcionais existentes na cadeia polimérica. O espectro de absorção no infravermelho da quitosana é apresentado na FIGURA 4.3. As principais bandas foram atribuídas de acordo com a literatura e são apresentadas na TABELA 4.1. São elas: a banda de estiramento axial (ν) de OH entre 3440 a 3480 cm^{-1} , a qual aparece sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C=O de amida I (entre 1661 a 1671 cm^{-1}); deformação angular (δ) de N-H (entre 1583 a 1594 cm^{-1}); deformação angular simétrica de CH_3 (entre 1380 e 1383 cm^{-1}); deformação axial de CN de amida (por volta de 1425 cm^{-1}) e deformação axial de CN de grupos amino (entre 1308 a 1380 cm^{-1}), além de bandas de estruturas polissacarídicas na região de 890 a 1156 cm^{-1} (CANELLA e GARCIA, 2001; SANTOS et al., 2003).

A FIGURA 4.4 apresenta o espectro do PET-S obtido no infravermelho, sendo as principais regiões listadas na TABELA 4.1. O espectro de infravermelho do PET-S apresenta um grupo carbonila em conjugação com um anel aromático em 1719 cm^{-1} . A banda em 1506 cm^{-1} é característica de C=C de aromáticos. A banda em 1272 cm^{-1} é relativo ao estiramento assimétrico C-C-O envolvendo o carbono do grupo aromático; Há um estiramento O-C-C assimétrico em 1104 cm^{-1} . A banda sutil

encontrada em 1046 cm^{-1} é característica das vibrações simétricas do grupo SO_3^- . A banda em 730 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H de aromático (VIJAYAKUMAR e RAJAKUMAR, 2012; YANG et al., 2002).

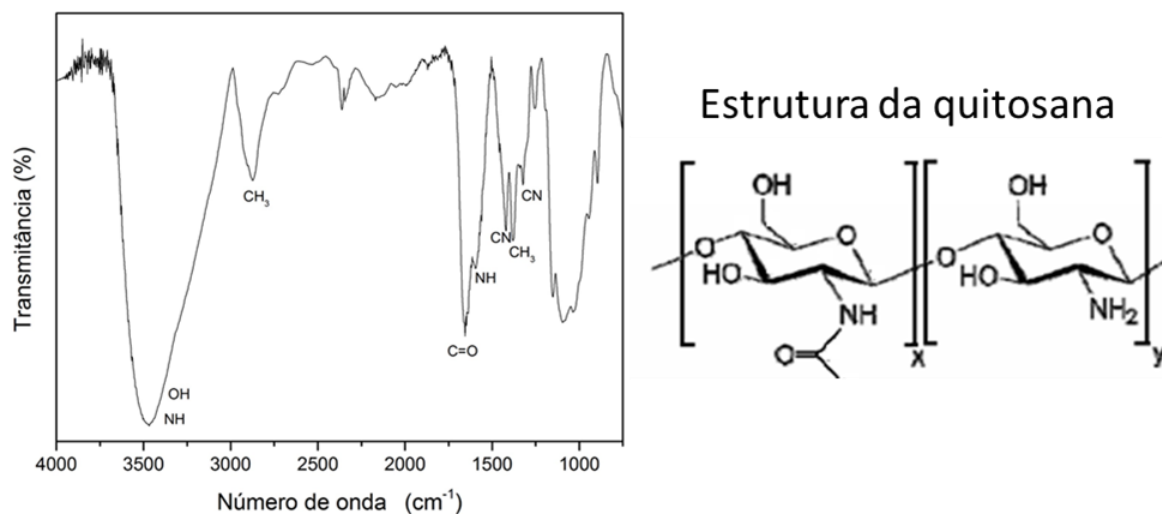


FIGURA 4.3 - Espectroscopia de infravermelho da quitosana.

TABELA 4.1 - Principais bandas de absorção da quitosana e do poli(tereftalato de etileno) sulfonado.

Quitosana		Poli(tereftalato de etileno) sulfonado	
Bandas (cm^{-1})	Grupos	Bandas (cm^{-1})	Grupos
3476	νOH sobreposto a νNH	1719	$\nu\text{C}=\text{O}$ de ester
1663	Amida 1 $\nu\text{C}=\text{O}$	1506	$\nu\text{C}=\text{C}$ de aromático
1595	$\delta\text{N-H}$	1272	$\nu\text{C-C-O}$
1379	δCH_3	1104	$\nu\text{O-C-C}$
1425	νCN de amida	1046	νSO_3^-
1324	νCN de grupos amino	730	νCH aromático
890-1156	bandas de estruturas polissacarídicas		

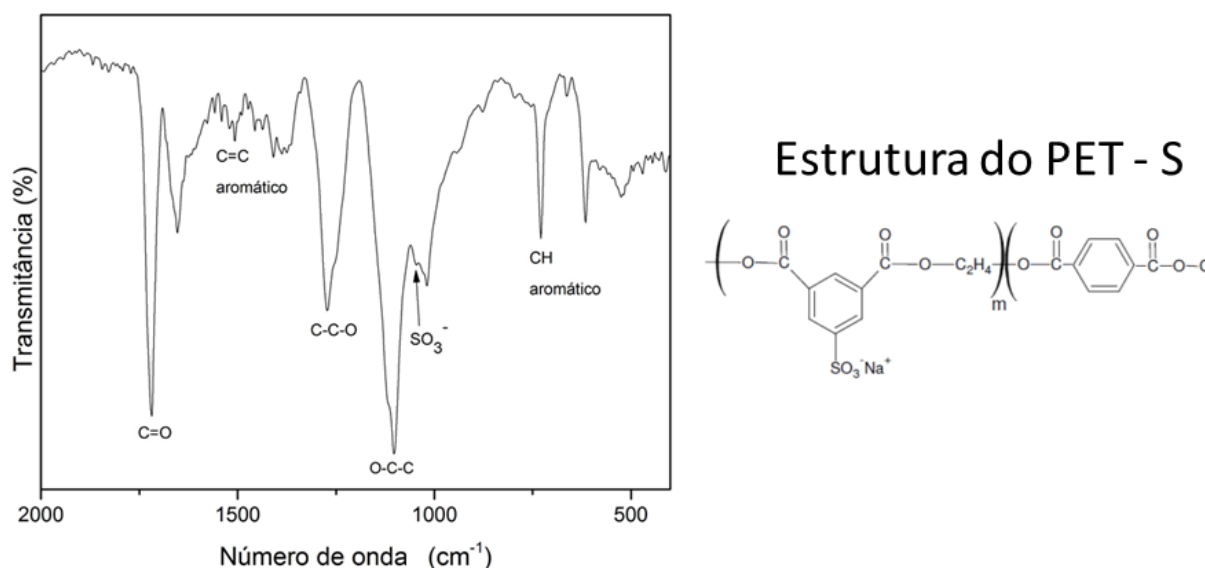


FIGURA 4.4 - Espectro na região do infravermelho do PET-S.

A FIGURA 4.5 mostra os espectros de infravermelho para os PECs preparados em solução tampão (a) e salina (b). A FIGURA 4.5 mostra o desaparecimento da banda de NH e o surgimento de uma nova banda, correspondente ao grupo -NH_3^+ , na região de 1570 cm^{-1} nos PECs tampão e 1560 cm^{-1} nos PECs salinos (WANG et al., 1997). Por volta de 1040 cm^{-1} os PECs apresentam a banda característica do grupo SO_3^- . Esses resultados de FTIR são indicativos da existência da reação de complexação entre os grupos SO_3^- e os grupos amina protonados da quitosana por meio de interações eletrostáticas, resultando nos complexos de polieletrólitos

Comparando os PECs produzidos em mesmo meio é possível observar que eles são bastante semelhantes, sugerindo estruturas similares. Os PECs feitos em meios diferentes, porém, apresentam bandas de C=O, C-C-O e C-H aromático mais intensas em solução salina enquanto as bandas de -NH_3^+ são mais evidentes nos PECs tampões. Isso poderia indicar uma pequena diferença entre os PECs tampão e PECs salinos, porém, como as amostras não foram pesadas antes de se fazer as pastilhas não se pode ter certeza se a diferença de bandas apresenta mesmo uma diferença entre os PECs ou se apenas refletem uma diferença da quantidade de amostra presente nas pastilhas de KBr.

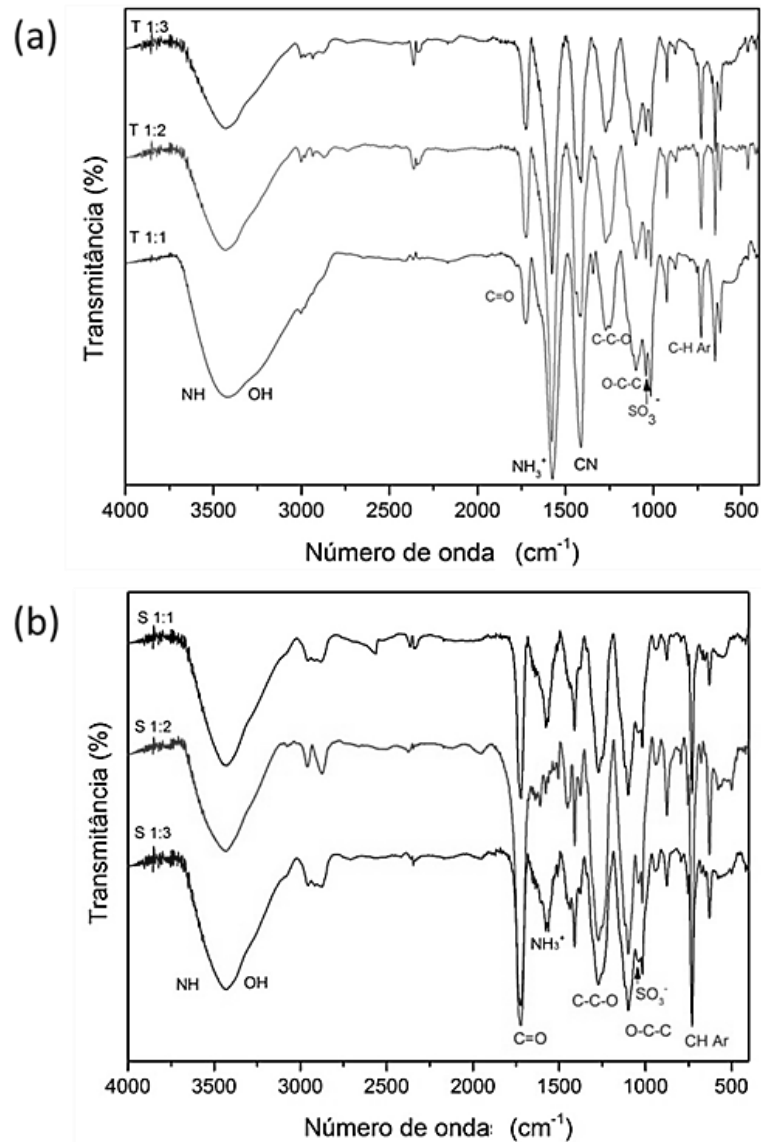


FIGURA 4.5 - Espectro na região do infravermelho dos PECs preparados em solução tampão (a) e solução salina (b). Em baixo das principais bandas estão descritas seus grupos correspondentes.

4.4 - Potencial Zeta

O potencial zeta (PZ) é uma medida do potencial elétrico de superfície, propriedade física que pode ser utilizada para caracterizar eletricamente partículas que se encontram em solução (colóides). A superfície de partículas coloidais possui carga elétrica que atrai uma fina camada de íons de carga oposta à superfície da partícula, formando uma dupla camada elétrica. O PZ é a diferença do potencial entre o meio de dispersão (líquido, *bulk*) e a fase estacionária de fluido ligado (ou que se movimenta com) a partícula dispersa. A determinação do PZ pode ser útil na avaliação da carga superficial predominante das partículas em estudo e na

determinação da estabilidade das partículas (FOLLMANN, 2014). A TABELA 4.2 mostra os resultados dos potenciais zeta dos PELs e dos PECs obtidos neste trabalho.

TABELA 4.2 - Potencial Zeta dos PELs e PECs.

Polieletrólito	Potencial Zeta (mV)	PEC	Potencial Zeta (mV)
QT T 0,1	23 ± 2	PEC T 1-1	40 ± 3
PET-S T 0,1	- 45 ± 8	PEC T 1-2	35 ± 3
PET-S T 0,2	- 54 ± 3	PEC T 1-3	28 ± 4
PET-S T 0,3	- 59 ± 5	PEC S 1-1	44 ± 4
QT S 0,1	26 ± 7	PEC S 1-2	25 ± 3
PET-S S 0,1	- 38 ± 5	PEC S 1-3	29 ± 2
PET-S S 0,2	- 49 ± 8		
PET-S S 0,3	- 51 ± 6		

Em meio ácido há a protonação dos grupos amino da quitosana, isto é, há a ocorrência da reação: $-NH_2 + H^+ \rightarrow -NH_3^+$. Assim, em meios ácidos a quitosana se comporta como um polícatión, como observado em seus resultados de potencial zeta, que apresentaram valores positivos. Era de se esperar que a maior concentração de H^+ na solução salina (pH= 2,30) possibilitasse uma maior protonação dos grupos amino da quitosana e que, portanto, o potencial zeta da quitosana em solução salina fosse maior do que em solução tampão (pH =3,60). Analisando-se apenas as médias do potencial zeta da quitosana, os resultados parecem ser concordantes com a afirmação anterior, porém, o desvio padrão deixa os valores tão próximos que não se pode afirmar com certeza que o meio influenciou significativamente o PZ da quitosana.

O PET-S tem valores de PZ negativo, devido aos grupos $-SO_3^-$ presentes em sua estrutura. O ambiente mais ácido também possibilita a protonação dos grupos $-SO_3^-$ o que provocaria uma diminuição do potencial zeta do mesmo, porém, isso só é observado ao compararmos a solução tampão e salina que foram preparadas com 0,3 g de PET-S.

Todos os resultados dos PECs foram positivos e variaram de 25 a 44 mV, o que demonstra a predominância de cargas positivas na superfície. Esses valores podem ser explicados pela diferença de porcentagem dos grupos ionizáveis entre os dois polieletrólitos. A quitosana utilizada apresenta aproximadamente 79% de unidades repetitivas constituídas de 2-aminoglicosídeo. Esses grupos estão protonados em pHs abaixo de 6,5 como é o caso das soluções trabalhadas. O PET-

S, porém, possui apenas 13% dos anéis aromáticos sulfonados. Assim, muitos grupos -NH_3^+ não estão neutralizados e os PECs apresentam em sua superfície mais cargas positivas.

O aumento da concentração de PET-S nos PECs tende a diminuir o valor do PZ, independente do pH do meio. Isso ocorre devido ao aumento dos grupos -SO_3 disponíveis para a neutralização dos grupos -NH_3^+ da quitosana, o que provoca uma diminuição no PZ dos PECs. Isso pode ser observado claramente, quando se compara os valores do PZ para os PECs preparados em um mesmo ambiente, mas que apresentam diferentes concentrações de PET-S. O que se observa também é que a diferença entre os PECs 1:2 e 1:3, em qualquer um dos dois meios, é bem menor. E que em alguns casos podem ser considerados iguais devido ao valor de seus desvios padrão.

O PZ também indica a estabilidade de uma solução, quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois, as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera as forças de van der Waals, as quais promovem agregação. Carneiro-da-Cunha afirma que são estáveis soluções com valor em módulo acima de 30 mV. (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2011). Seguindo essa afirmação, os valores obtidos experimentalmente indicam que tanto as soluções dos polieletrólitos quanto dos PECs são estáveis.

4.5 - Difração de raios X

A FIGURA 4.6 apresenta os difratogramas dos polieletrólitos e das soluções de complexos de polieletrólitos. Observa-se que a QT apresenta domínios cristalinos em sua estrutura pelo aparecimento de bandas na região de 2θ entre 11° e 20° . Wan et al. descreveram que a cristalinidade da quitosana resulta da capacidade de formação de ligações hidrogênio dentro de suas cadeias, o que é atribuído ao grau de desacetilação da quitosana. De acordo com esses autores, quando o grau de desacetilação aumenta, as cadeias macromoleculares tornam-se mais flexíveis, o que possibilita maior empacotamento (WAN et al., 2003).

A quitosana tem duas formas cristalinas distintas I e II. A forma cristalina I é ortorrômbica tendo uma célula unitária com $a = 7,76 \text{ \AA}$, $b = 10,91 \text{ \AA}$ e $c = 10,30 \text{ \AA}$. A banda de reflexão em $2\theta = 11^\circ$ tem sido assinalada à forma cristalina I, que corresponde ao ângulo de difração no plano (100). A forma cristalina II também é ortorrômbica tendo uma célula unitária com $a = 4,4 \text{ \AA}$, $b = 10,0 \text{ \AA}$ e

$c = 10,3 \text{ \AA}$. A reflexão mais forte que aparece em $2\theta = 20^\circ$ tem sido assinalada à forma cristalina II, que também corresponde ao ângulo de difração no plano (100) (VASCONCELOS, 2007).

Como os PECs foram feitos em soluções que continham NaCl tomou-se o cuidado de também fazer a difração de raios X do sal usado para que o sinal dele não interferisse na análise dos resultados. Tal medida mostrou-se prudente uma vez que os sinais característicos do NaCl apareceram em todas as amostras de PEC, o que mostrou a existência de sal nos complexos. Assim, observando o DRX das amostras, nota-se que se trata de substâncias amorfas. A não cristalinidade dos PECs é justificada pela perda dos domínios cristalinos da quitosana quando ela é misturada com o PET-S. Isso ocorre porque as interações eletrostáticas entre os grupos $-\text{NH}_3^+$ da quitosana e os grupos $-\text{SO}_3^-$ do PET-S são mais fortes do que as ligações hidrogênio entre as cadeias da QT. Assim, a formação do PEC destrói a estrutura cristalina original da quitosana (YIN et al., 2007). Comparando-se os PECs produzidos em meio tampão (FIGURA 4.6 (a)) e em meio salino (FIGURA 4.6 (b)), vê-se que não há diferença na cristalinidade entre eles, assim como ela não muda com o aumento da concentração do poliânion. Isso demonstra que a cristalinidade dos PECs produzidos independe do meio da solução ou da relação entre os polieletrólitos. O PET-S também apresentou difração característica de substâncias amorfas.

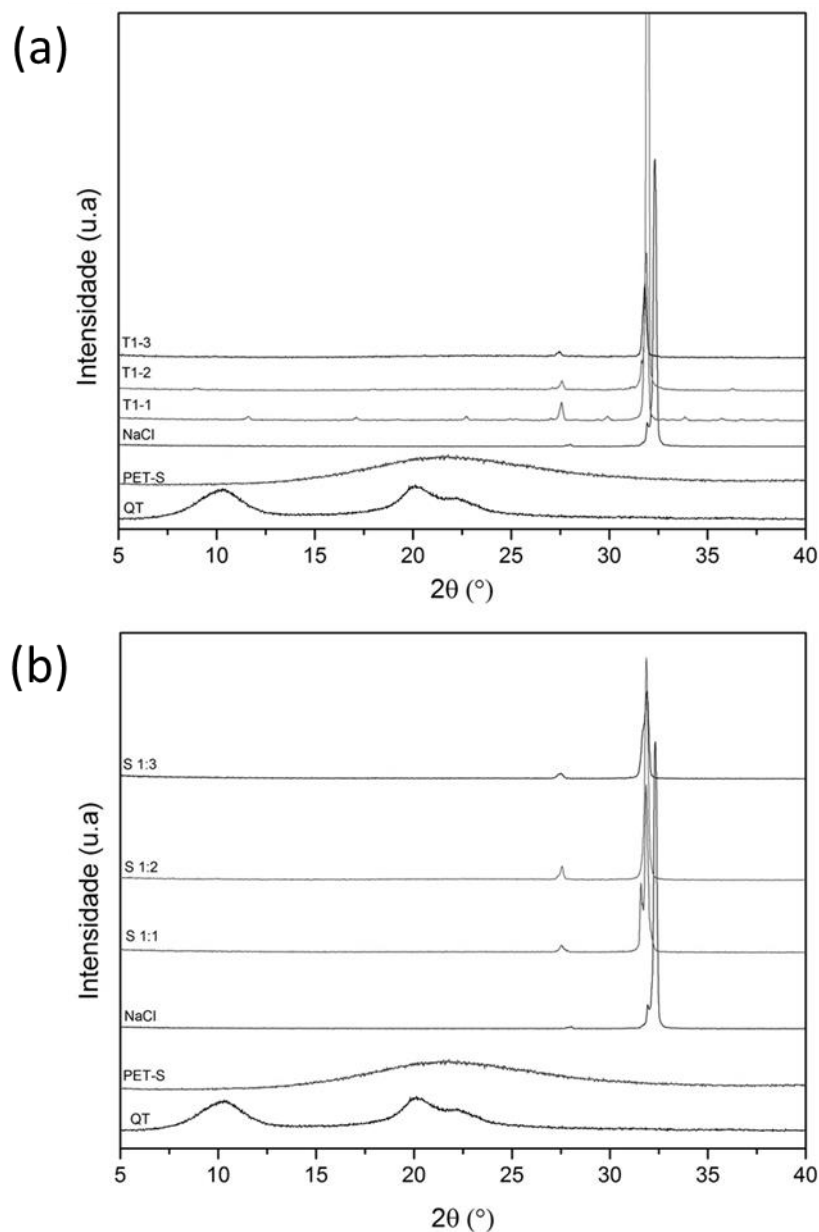


FIGURA 4.6 - Difratoograma dos polieletrólitos sólidos e dos PECs (a) em solução tampão e (b) em solução salina 0,15 M.

4.6 - Análise Termogravimétrica

A FIGURA 4.7 apresenta as curvas de TGA e da primeira derivada da decomposição térmica (DTG) da quitosana e do PET-S. Pela análise da curva de TGA da quitosana, pode-se verificar a existência de duas regiões de maior perda de massa. A primeira inicia-se a temperatura ambiente e vai até 150 °C, tendo maior degradação por volta de 75 °C. A perda de massa nesse estágio foi de aproximadamente 12 % e é relativa à evaporação das moléculas de água que estariam associadas aos grupos aminos e hidroxilas através de pontes de hidrogênio

(DE BRITTO e CAMPANA-FILHO, 2007). Portanto, variações nesse estágio estão relacionadas tanto com as intensidades das interações polímero-água quanto com a capacidade de retenção de água pelo material (LIMA, 2007). A segunda perda de massa é atribuída a um complexo processo de decomposição que tem início através da quebra aleatória das ligações glicosídicas seguida de decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas do polímero (PENICHE et al., 1999), a massa residual desse processo foi de aproximadamente 23 %. A temperatura na qual o processo de degradação é irreversível foi obtida pelo método *onset* e foi de aproximadamente 304 °C. A temperatura que ocorre a maior parte da degradação foi conhecida por meio da primeira derivada da respectiva curva de TGA e foi de 321 °C aproximadamente.

A curva de TGA do PET-S também apresenta dois estágios, o primeiro entre a temperatura ambiente e 150 °C é relativo à evaporação da água adsorvida no PEL, cerca de 2% apenas. O segundo estágio, o de degradação do PET-S, é irreversível a partir de aproximadamente 375 °C e tem sua maior taxa em 433 °C, isso mostra que o PET-S é mais estável termicamente do que a quitosana, porém a massa residual do poliânion foi menor, cerca de 18 % contra 23 % da quitosana.

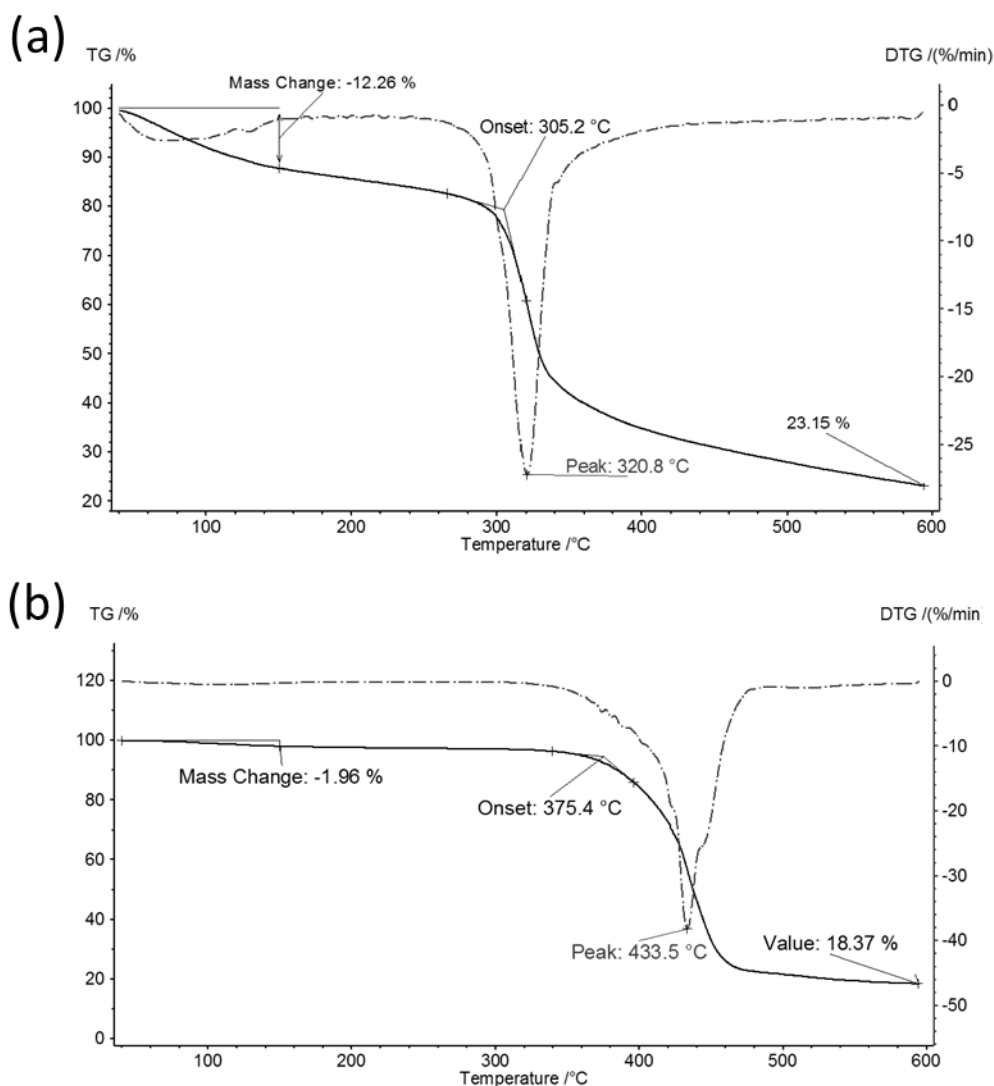


FIGURA 4.7 - Curva de TGA e DTG da quitosana (a) e do PET-S (b).

A FIGURA 4.8 e FIGURA 4.9 apresentam as curvas de TGA e DTG para os PECs preparados em solução tampão e em solução salina, respectivamente. As figuras mostram que as curvas dos PECs são intermediárias entre a do PET-S e da quitosana. A TABELA 4.3 apresenta as porcentagens de água adsorvidas, a temperatura de degradação, a massa residual e a DTG dos PELs e dos PECs. Os valores mostram que os PECs apresentaram maior estabilidade térmica do que seus PELs constituintes, como pode ser observar pela maior massa residual dos complexos. Isso provavelmente ocorre devido as fortes interações eletrostáticas entre a quitosana e o PET-S.

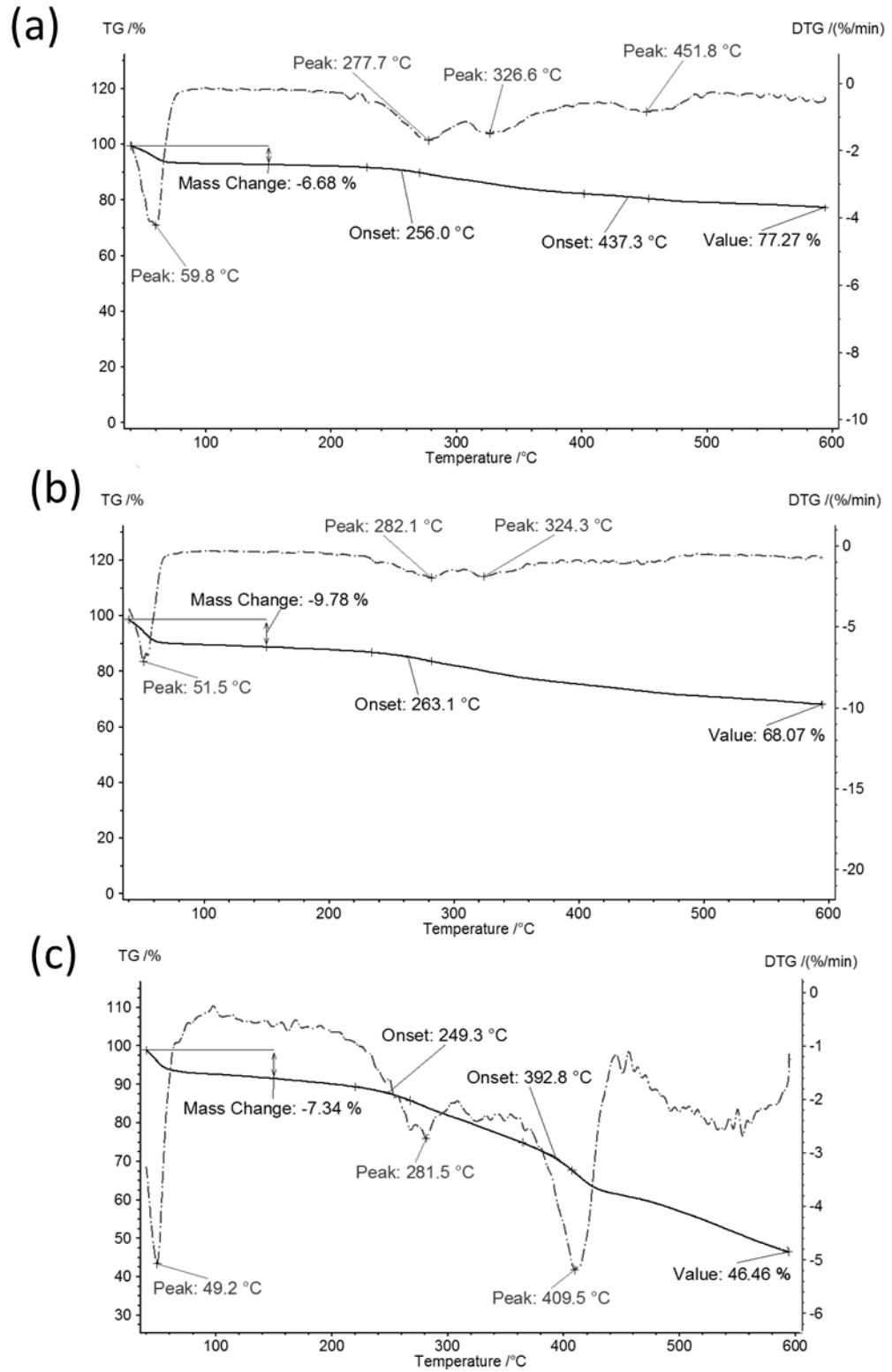


FIGURA 4.8 - Curva de TGA e DTG: (a) PEC T 1:1, (b) PEC T 1:2 e (c) PEC T 1:3.

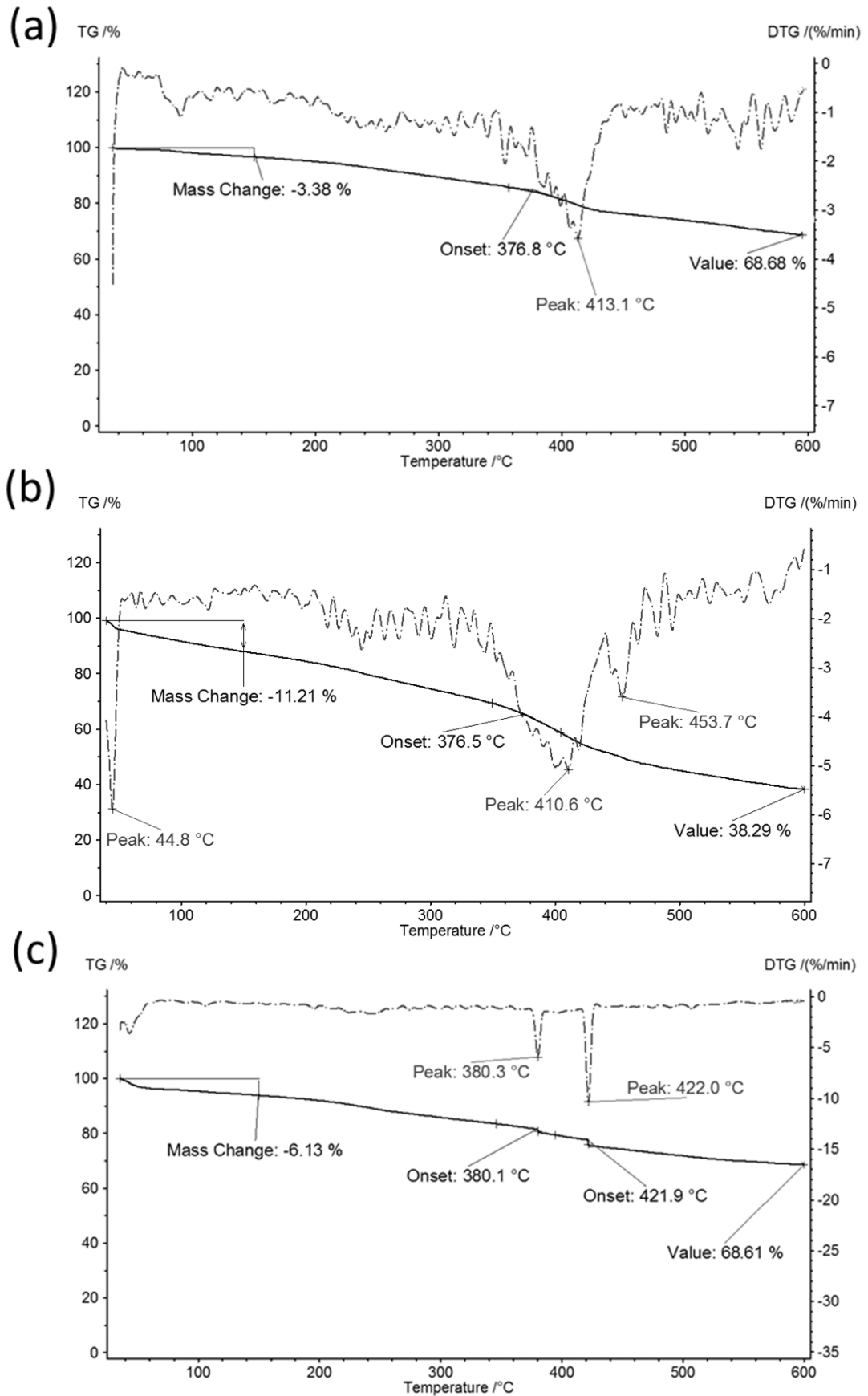


FIGURA 4.9 - Curva de TGA e DTG: (a) do PEC S 1:1, (b) PEC S 1:2 e (c) PEC S 1:3 (c).

TABELA 4.3 – Quadro resumo dos valores mais importantes de porcentagem de água contida nas amostras, temperaturas de degradação e massa residual para os polieletrólitos e os PECs obtidos nos ensaios de TGA.

Amostra	% de massa de água adsorvida (150 °C)	Temperatura de degradação onset (°C)	% de massa residual (600 °C)	DTG (°C)
Quitosana	12,26	305,2	23,15	320,8
PET-S	1,96	375,4	18,37	433,5
PEC T 1:1	6,68	256 437,3	77,27	59,8 277,7 326,6 451,8
PEC T 1:2	9,78	263,1	68,07	51,5 282,1 324,3
PEC T 1:3	7,34	249,3 392,8	45,46	49,2 281,5 409,5
PEC S 1:1	3,38	376,8	68,68	413,1
PEC S 1:2	11,21	376,5	38,29	410,6 453,7
PEC S 1:3	6,13	380,1 421,9	68,61	380,3 422

A quitosana apresenta cadeias grandes e possui a maior parte dos seus monômeros desacetilados, o que implica dizer que em meio ácido ela possui uma quantidade grande de cargas positivas espalhadas por sua estrutura. O PET-S em contrapartida é um polímero menor e com apenas 13 % de seus monômeros sulfonados. Assim, quando os PECs são formados ainda existem regiões da quitosana que não interagem com o PET-S e que, portanto se comportam como quitosana pura. São essas partes da quitosana que apresentaram temperatura de degradação em torno de 329 °C no PEC T 1:1, uma temperatura bem próxima a que foi obtida pelo polímero puro. Sendo assim, a temperatura de 278 °C provavelmente diz respeito à parte da quitosana que interage com o PET-S e que passa a ter a temperatura de degradação diminuída. O PET-S presente no PEC, porém, passa a ser mais estável termicamente, pois sua temperatura de degradação no PEC T 1:1 passa a ser por volta dos 451 °C.

Quando a massa do PET-S é duplicada na solução tampão, observa-se na curva de derivada do TGA dois picos na região entre 200 °C e 400 °C, o primeiro em 282 °C e o segundo em 324 °C. Assim, as regiões de quitosana que

não sentiam a influência do PET-S diminuíram, enquanto o sinal do PET-S se tornou imperceptível. Isso pode ser um indicativo da forte interação entre os polímeros, o PET-S passa a agir não mais como um poliânion, mas sim como um complexo de polieletrólito juntamente com a quitosana. Essa hipótese é reafirmada quando se observa a derivação da curva termogravimétrica do PEC T 1:3, onde o pico referente à quitosana pura é praticamente inexistente, ou seja, a grande maioria da cadeia de quitosana sofre influência do PET-S, o que pode ser visto pela presença de um pico em 280°C. O pico relativo ao PET-S também desaparece e observa-se o surgimento de um novo, intermediário entre o do polication e do poliânion (409,5°C). Esse pico é o reflexo da forte força eletrostática entre os polieletrólitos de modo que se passa a enxergar o PEC não como a união de dois polieletrólitos, mas como um único composto, o complexo.

Nos PECs em solução salina há duas regiões de perda de massa, uma em torno de 100 °C, relativo à evaporação da água e outra por volta dos 300 °C, relativa à degradação dos PECs, ou seja, tem-se um comportamento semelhante ao apresentado pelos PELs e PECs tampão. Os PECs salinos também apresentaram estabilidade térmica alta, sendo o PEC S 1:2 o menos estável, com 38,39% de massa residual. A esse grupo pertence o PEC com menor porcentagem de água adsorvida, o PEC S 1:1 com apenas 3%. O pico intermediário entre a quitosana e o PET-S, que foi assumido como sendo característico do PEC, também apareceu na curva de DTG dos PECs salinos em 413 °C no PEC S 1:1, em 410 °C no PEC S 1:2 e em 380° no PEC S 1:3. O PEC S 1:2 e PEC S 1:3 apresentaram mais um pico a 453°C e 422°C, respectivamente. Esse pico diz respeito a maior taxa de degradação de PET-S, que teve seu pico deslocado nos PECs quando interage com a quitosana.

A TABELA 4.3 mostra que os PECs obtidos apresentaram boa estabilidade térmica e massa residual elevada, que foi justificada pelas fortes interações entre a quitosana e o PET-S. A TABELA 4.4 compara os PECs tampão e salino que apresentaram melhor estabilidade térmica com outros PECs da literatura que utilizaram a quitosana como polication.

TABELA 4.4 - Comparação entre os PECs feitos em solução tampão e salina, obtidos neste trabalho e PECs encontrados na literatura utilizando quitosana como polícatón.

PEC	Composição QT/políânion	Temperatura de degradação onset (°C)	% de massa residual (600 °C)	Referência
QT/PET-S (PEC T 1:2)	33/67	263,1	68	Este trabalho
QT/PET-S (PEC S 1:3)	25/75	380,1 421,9	69	Este trabalho
QT/ácido(poliacrílico)	60/40	~ 300	30	HU et al. (2007)
QT/ácido poli(L-glutâmico)	40/60	~ 269	< 20	YIN et al. (2007)
QT/carboximetil celulose de sódio	25/75	~225	~30	ZHAO, QIANG et al. (2009)
QT/poliacrilato amida-g-alginato	50/50	~220 ~550	~10	MITHUN e VISHALAKSHI (2014)
QT/sulfato de dextrano	33/67	~250	< 30	POLEXE RAMONA et al. (2013)

4.7 - Calorimetria diferencial de varredura

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Os termogramas dos PELs e dos PECs tampões estão representados na FIGURA 4.10, enquanto a FIGURA 4.11 mostra os PELs juntamente com os PECs salinos. O PET-S apresenta apenas um evento térmico a 44,5°C, relativo à transição vítrea do polímero (T_g). A quitosana apresenta um evento endotérmico em uma temperatura próxima a 162 °C, pico atípico dos termogramas de quitosana. Não se trata da T_g da quitosana, pois normalmente a T_g é dada por uma pequena mudança na linha de baixa inclinação e é apenas encontrada na segunda corrida do DSC (DONG et al., 2004; SUYATMA et al., 2005). Além disso, SAKURAI et al. (2000) afirmam que muitas vezes o DSC não é sensível o bastante para a detecção

da Tg da quitosana. Alguns autores relataram um pico na região de 90°C a 120°C, relativo à evaporação da água adsorvida no polímero (MENG et al., 2014; MUCHA e PAWLAK, 2005; PARIZE et al., 2008; PIAI, 2008). O pico encontrado na quitosana encontra-se mais deslocado para direita do que o encontrado nesses trabalhos, então, supõe-se que trata-se da evaporação não apenas da água, mas de outras substâncias voláteis presentes no PEC.

Os PECs tampões apresentaram picos endotérmicos na mesma região que a quitosana. No PEC T 1:1 o pico se apresenta em aproximadamente 181 °C, enquanto no PEC T 1:2 ele se mostra em 187 °C e em 171 °C no PEC T 1:3. Os picos também apresentam diferentes intensidades, que aumentaram com o aumento da concentração do PET-S. O pico relativo à Tg do PET-S foi encontrado no PEC T 1:1 em 58 °C e no PEC T 1:2 em 55 °C, porém, não aparece no PEC T 1:3. Uma possível explicação para esse fenômeno é o aumento da força de interação entre os polieletrólitos com o aumento da concentração de PET-S, o que provoca a perda de mobilidade das cadeias de PET-S.

Nos PECs salinos a Tg do PET-S não aparece em nenhum dos PECs. Aliás, o PEC S 1:1 e PEC S 1:2 não apresentaram mudanças significativas na linha de base. O PEC S 1:3, porém, apresenta um evento endotérmico em 146 °C, que corresponde ao deslocamento do pico característico da quitosana trabalhada.

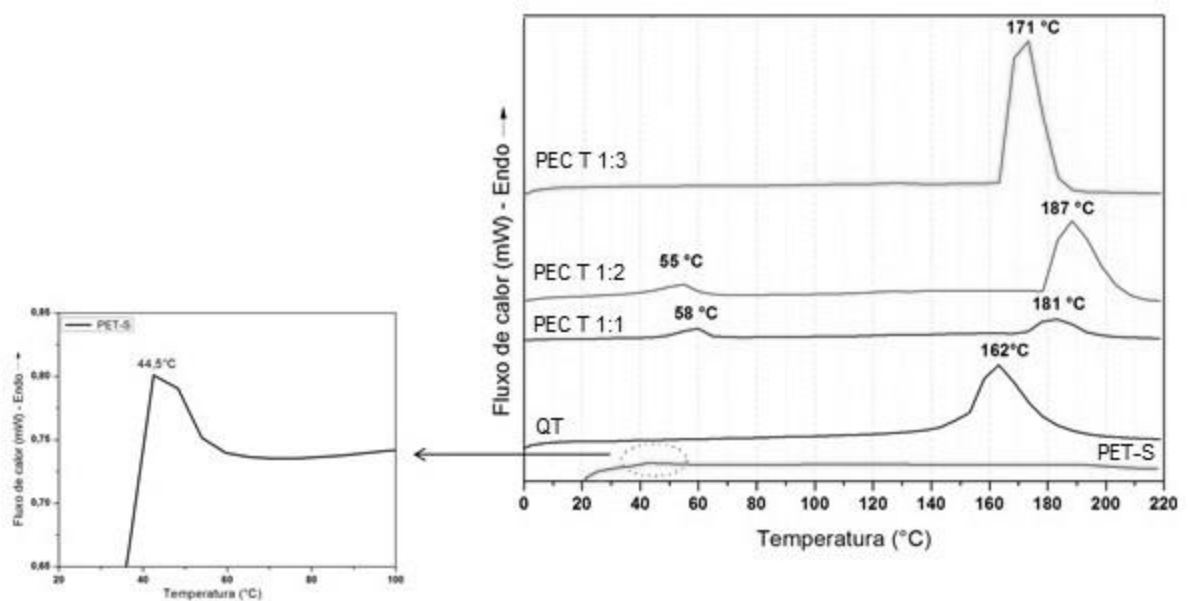


FIGURA 4.10 - Termogramas da quitosana, PET-S e dos PEC tampões.

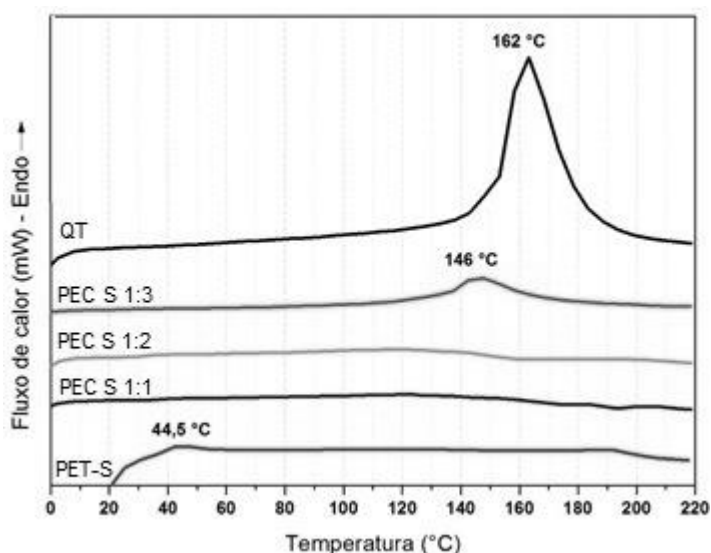


FIGURA 4.11 – Termogramas dos PELs e dos PECs salinos.

4.8 - Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia óptica

A microscopia eletrônica de varredura permite que se tenha uma noção da morfologia dos PECs puros e dos PECs espalhados nas membranas. A FIGURA 4.12 apresenta as micrografias dos PECs em tampão do lado esquerdo e dos preparados em solução salina do lado direito. Observa-se que os PECs são formados por aglomerados de partículas, como predito na literatura (ZHAO, QIANG et al., 2011). Pela FIGURA 4.12 também é possível notar que a estrutura dos PECs tampão e salinos são bastante parecidas, o que implica em dizer que o meio de obtenção dos PECs não influenciou muito na morfologia dos PECs.

Com intuito de observar se os PECs eram capazes de modificar as propriedades de transporte de membranas, os PECs foram espalhados em membranas de policarbonato por *casting*. Para comprovar que os complexos aderiram à superfície, foram feitas imagens no MEV da membrana pura (FIGURA 4.13 (a)) e da membrana após modificação (FIGURA 4.13 (b)). É notável a diferença entre as duas, a membrana sem modificação tem poros bem distribuídos, sem a indicação de outro componente depositado sobre a superfície. Na membrana modificada é possível ver os PECs T 1:3 depositados sobre a superfície, eles têm tamanhos diferentes e estão mal distribuídos. Essa não homogeneidade pode estar ligada ao método de espalhamento utilizado. Também se nota que alguns PECs recobrem os poros das membranas e que, portanto, devem ser observados dentro dos mesmos, essa afirmação é comprovada pela FIGURA 4.14 (c) e (d).

A FIGURA 4.14 mostra os PECs T 1:1 e PEC S 1:3 antes e depois de espalhados em membranas. Essa comparação tem como objetivo observar possíveis mudanças na estrutura dos PECs ao serem depositados sobre as membranas. Comparando-se os PECs tampão e salino na membrana (FIGURA 4.14 (c) e (d)) é possível concluir que os PECs na membrana também são formados de aglomerados de partículas menores e que as estruturas se assemelham às suas formas não espalhadas (FIGURA 4.14 (a) e (b)). A FIGURA 4.14 (c) e (d) confirma que em algumas regiões da membrana os PECs se alojam dentro dos poros.

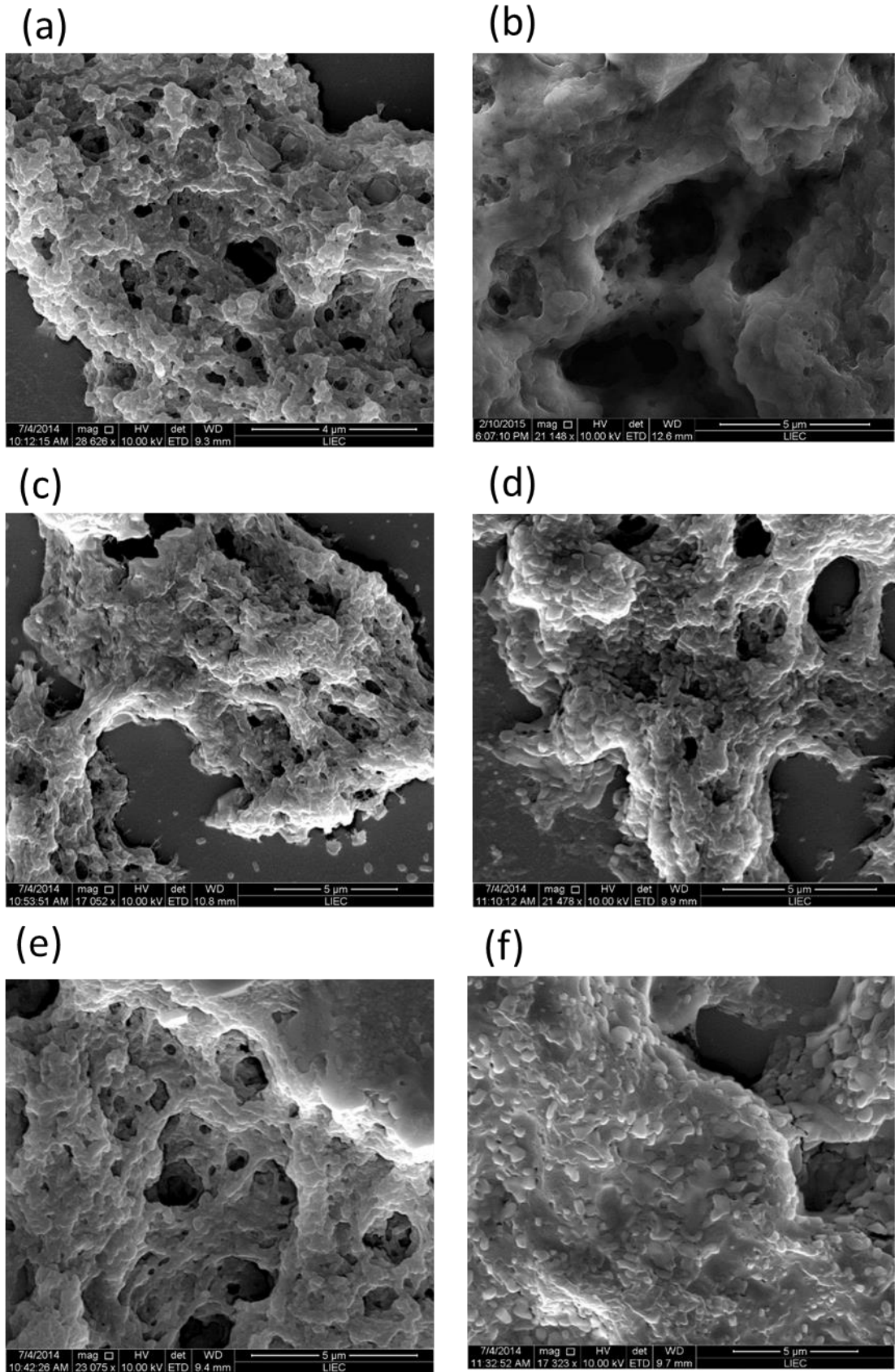


FIGURA 4.12 - Micrografia eletrônica de varredura dos PECs tampão 1:1 (a), 1:2 (c), 1:3 (e) e dos PECs sal 1:1 (b), 1:2 (d) e 1:3 (f).

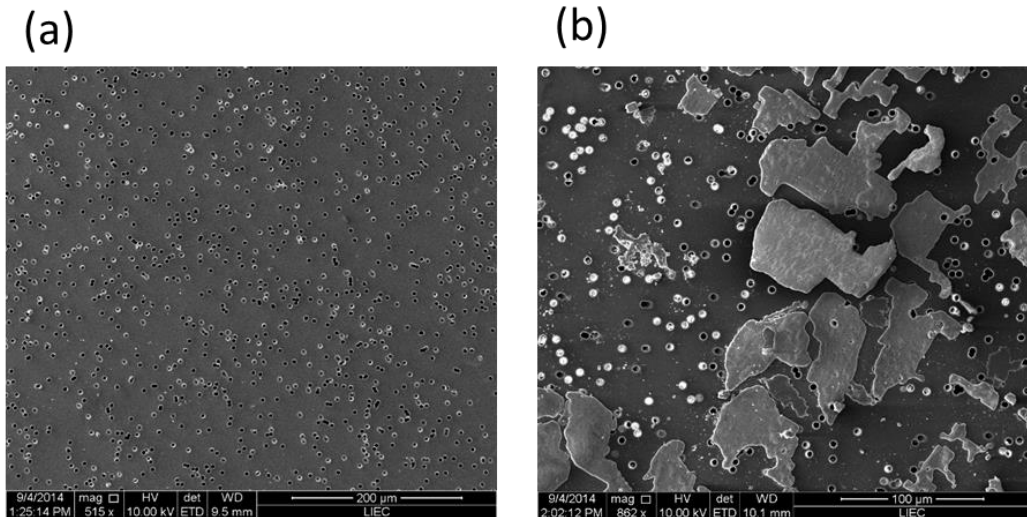


FIGURA 4.13 - Micrografia da membrana de policarbonato pura (a) e modificada pelo PEC T 1:3 (b).

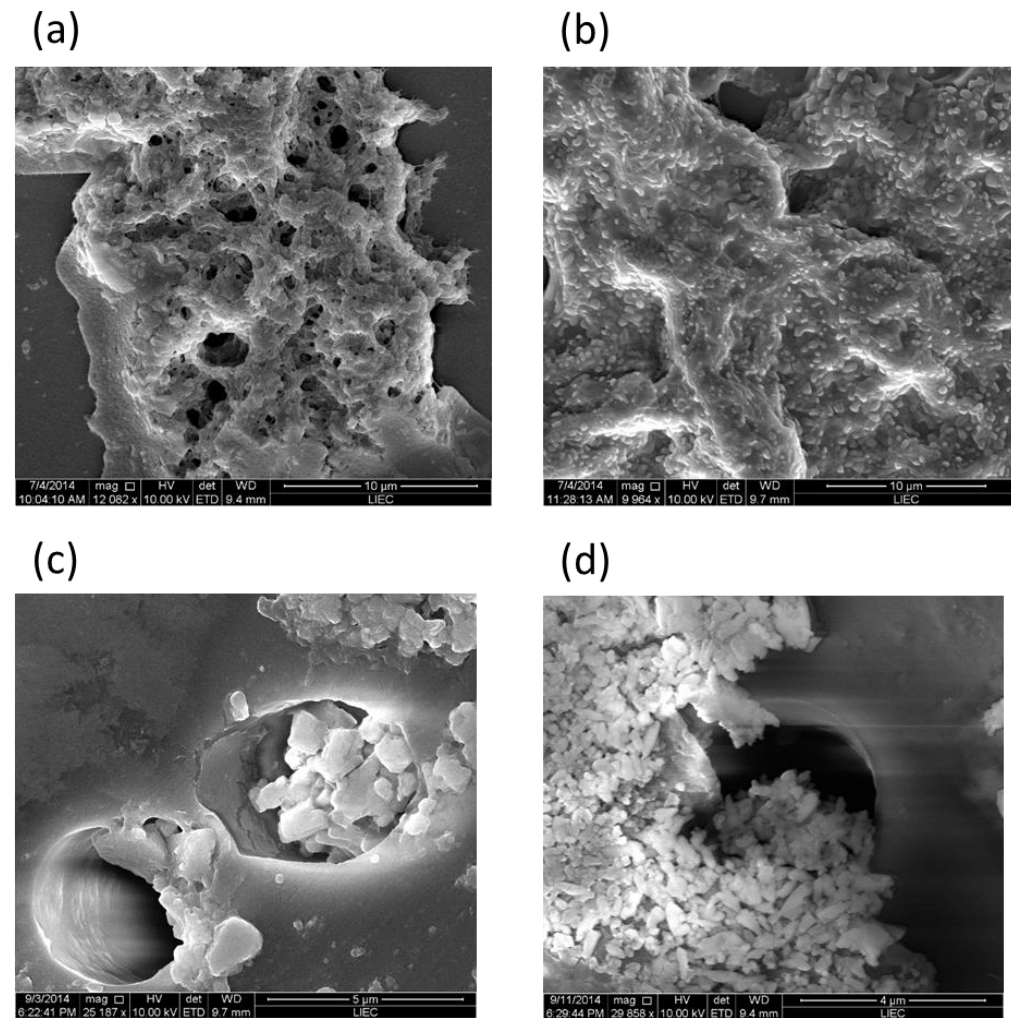


FIGURA 4.14 - Micrografia dos PECs em natura: (a) PEC T 1:1 e (b) PEC S 1:3, e dos PECs espalhados nas membranas: (c) PEC T 1:1 e (d) PEC S 1:3.

O programa *ImageJ* foi utilizado para estimar a distribuição de tamanho do PEC T 1:1 e do PEC T 1:3 para observar se a concentração de PET-S influencia no tamanho dos PECs. A contagem foi feita manualmente e não foram contadas as partículas em que não pode se determinar seus limites de contorno. Os resultados obtidos são encontrados na FIGURA 4.15 e resumidos na TABELA 4.5. Os valores sugerem que o aumento da concentração do PET-S provoca uma diminuição no tamanho das partículas de PEC. Isso provavelmente acontece graças ao aumento de interações eletrostáticas conforme a quitosana encontra mais sítios negativos com os quais pode interagir, o que resulta em partículas de PECs menores. Porém, não se pode afirmar com certeza que esse comportamento acontece com todas as amostras, uma vez que não foi possível estimar o tamanho do PEC T 1:2 e dos PEC S 1:1 e 1:2 pelas micrografias obtidas. Também se estimou o tamanho das partículas do PEC S 1:3 (FIGURA 4.14 (b)) com o intuito de estabelecer uma relação entre o tamanho das partículas e o meio em que elas foram obtidas. A distribuição das partículas do PEC S 1:3 é apresentada na FIGURA 4.16. A maioria dos PECs salinos medidos tiveram um tamanho entre 0,4 e 0,5 μm e um valor médio de 0,42 μm . Em contra partida a maioria das partículas do PEC T 1:3 tinham tamanho em média de 0,2 e 0,3 μm e um valor médio de 0,35 μm . Pelos valores observados parece que o meio em que os PECs são produzidos não influencia significativamente no tamanho das partículas.

TABELA 4.5 - Estatística descritiva do comprimento das partículas do PEC T 1:1, PEC T 1:3 e PEC S 1:3.

PEC	Número total de partículas avaliadas	Média (μm)	Desvio Padrão (μm)	Mínimo (μm)	Máximo (μm)
T 1:1	43	0,69	0,44	0,22	1,58
T 1:3	216	0,35	0,19	0,09	1,06
S 1:3	80	0,42	0,17	0,14	0,84

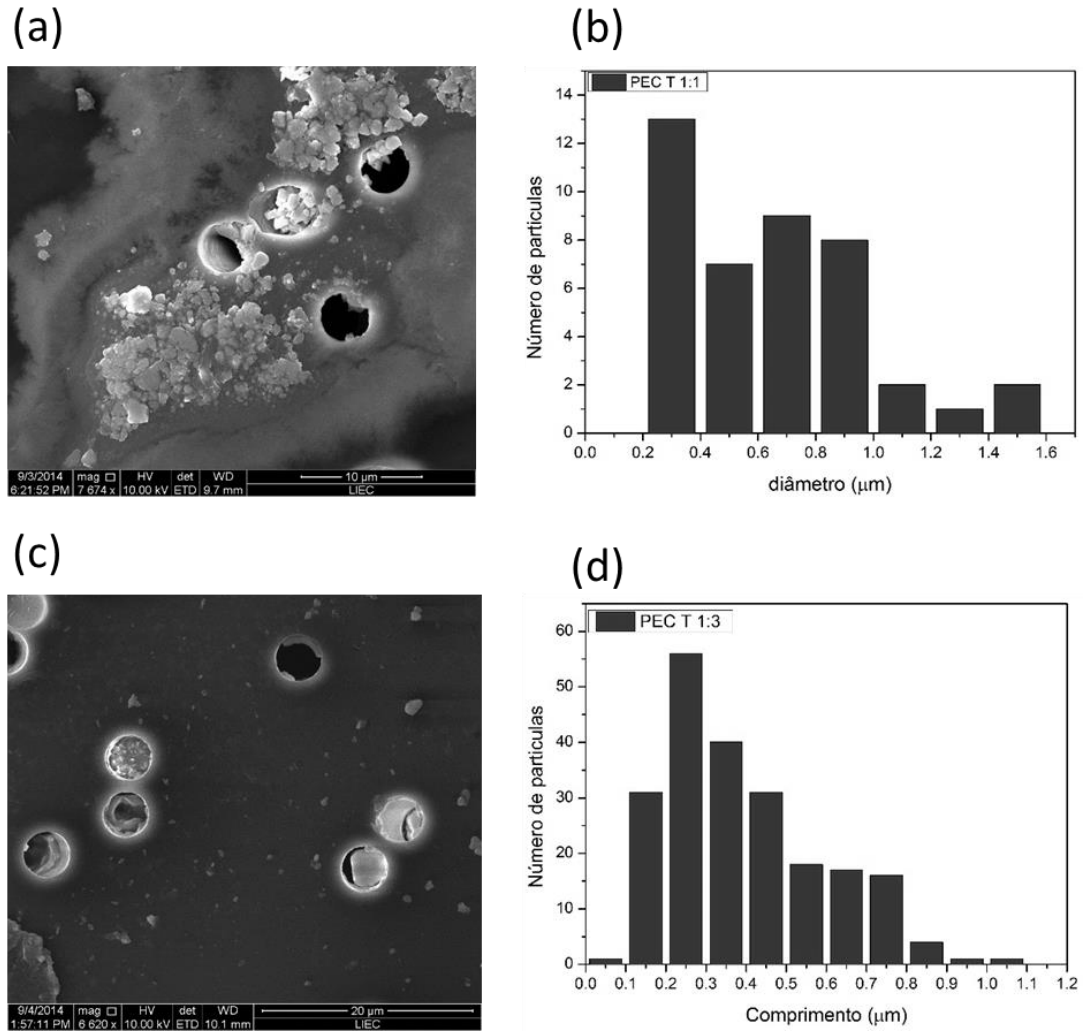


FIGURA 4.15 - Micrografias dos PECs utilizadas para estimar o comprimento das partículas e distribuição do comprimento das partículas: (a) T 1:1 e (c) T 1:3. Histogramas da distribuição de tamanhos obtidos para os PECs: (b) T 1:1 e (d) PEC T 1:3.

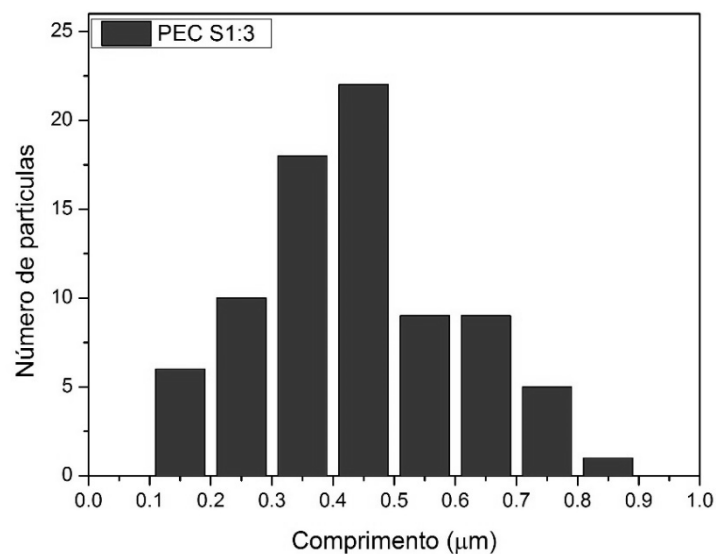


FIGURA 4.16 - Histogramas da distribuição de tamanhos obtidos para o PEC S 1:3.

Como dito na seção 3.5.2 antes dos ensaios envolvendo soluções salinas as membranas permaneceram imersas em água destilada por no mínimo 3 horas. Para se certificar que os PECs não se dissolveram na água juntamente com o sal, as membranas foram secas e observadas em microscópio óptico. A FIGURA 4.17 mostra a membrana de polycarbonato pura e a membrana PEC S 1:1 antes e depois de ser imersa em água. A membrana de polycarbonato pura não apresenta indicação de nada em sua superfície (FIGURA 4.17 (a)), enquanto na FIGURA 4.17 (b) é possível observar PECs adsorvidos na membrana. A FIGURA 4.17 (c) mostra a mesma membrana depois de 24 horas de imersão e observa-se que os PECs continuam na membrana, o que demonstra que os PECs nas membranas não dissolvem quando a membrana é mantida em ambiente aquoso.

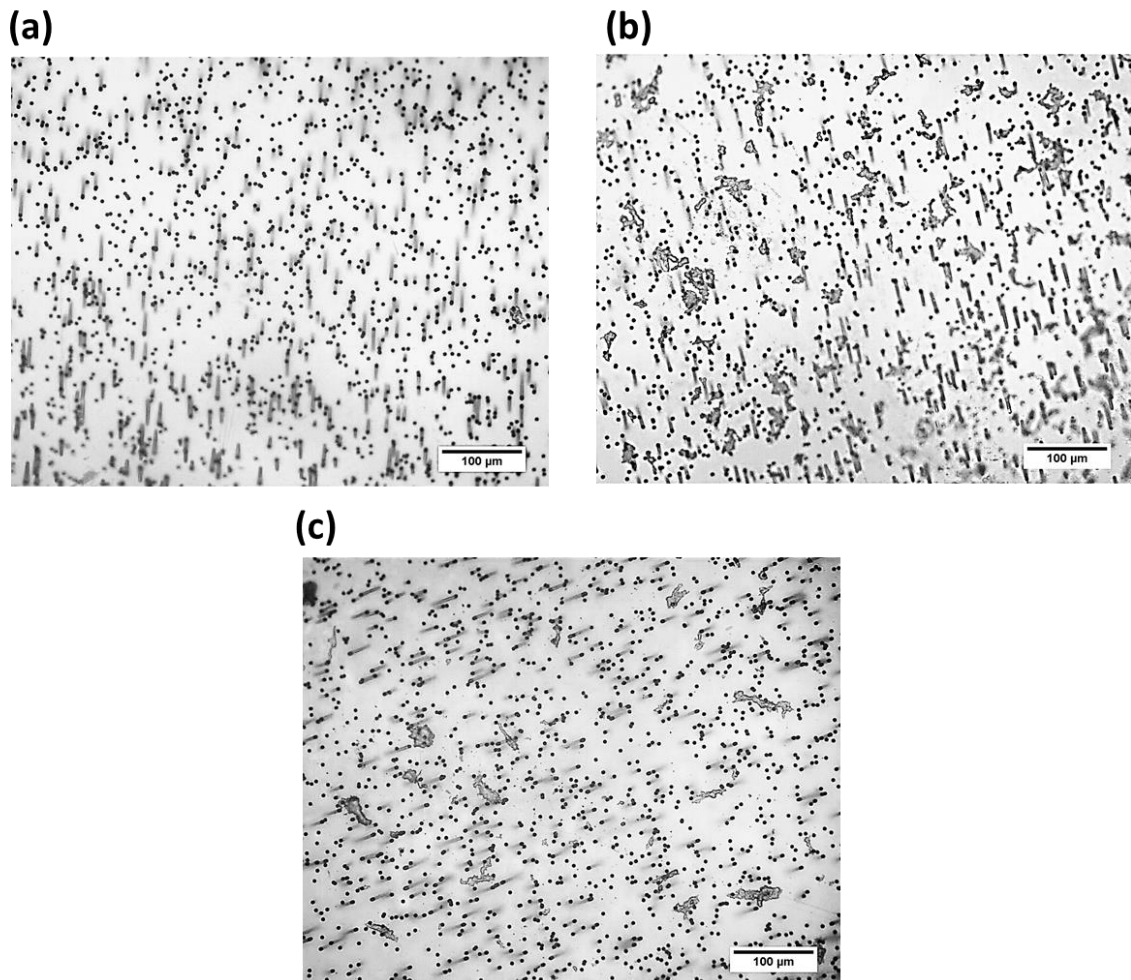


FIGURA 4.17- Microscopia óptica da (a) membrana de polycarbonato pura e da membrana de polycarbonato modificada com PEC S 1:1 (b) antes de ser imersa em água destilada e (c) depois de 24 horas de imersão.

4.9 - Ensaio de transporte

4.9.1 - Transporte de vapor de água

Para avaliar a modificação causada pelos PECs nas membranas de PC foram feitos alguns ensaios de transporte. O primeiro deles foi o fluxo de vapor de água. Os dados foram obtidos através da relação entre a quantidade de massa de água que permeava a membrana em função do tempo. O fluxo de vapor de água (J) foi calculado usando a equação (4). A FIGURA 4.18 compara os valores do fluxo de vapor de água (J) obtidos para a membrana pura e para as membranas modificadas pelos PECs em solução tampão e salina. A TABELA 4.6 reúne estes valores. A grande diferença entre os desvios padrões pode ser explicada pela não homogeneidade dos PECs espalhados nas membranas.

Neste estudo, as membranas comerciais de PC apresentaram tamanho de poro da ordem de 5 μm , o que justifica o elevado valor de J; comparativamente, porém, é possível observar que as membranas modificadas apresentaram significativo aumento no transporte da água. Uma possível causa é a maior afinidade hidrofílica entre os PECs depositados superficialmente e o permeante água. Estudos anteriores do grupo de pesquisa mostraram que a matriz densa de PC apresenta fluxo de vapor de água da ordem de 4 $\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, o que demonstra a grande rejeição do PC à água (MURAKAMI, 1995). A FIGURA 4.19 mostra a microscopia da membrana pura e da modificada com PEC T 1:1, observa-se que a membrana padrão tem seus poros desobstruídos e que a modificada apresenta aglomerados de PECs no interior dos poros. Esses aglomerados acabam por aumentar a hidroflicidade dos poros e por consequência o fluxo de vapor de água.

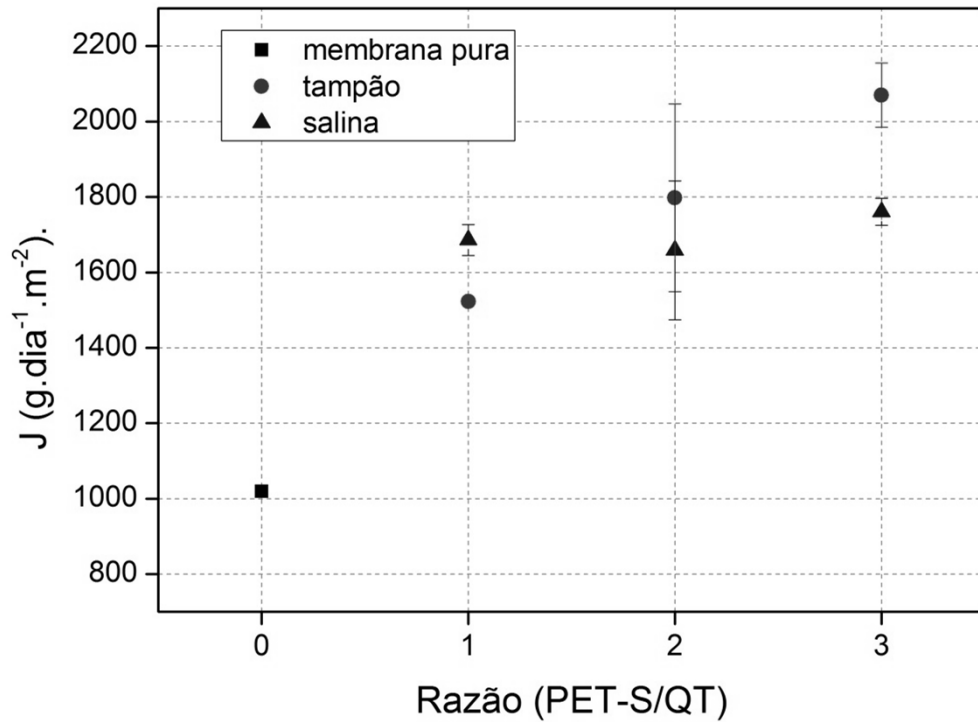


FIGURA 4.18 – Gráfico comparando os valores de transporte de água para as membranas pura e modificadas pelos PECs na solução salina e tampão.

TABELA 4.6 - Valores de medida de transporte de água para as membranas pura e modificadas pelos PECs na solução salina e tampão.

Membrana	J (g.dia ⁻¹ .m ⁻²)
Pura	1019 ± 4
PEC T 1:1	1523 ± 1
PEC T 1:2	1798 ± 249
PEC T 1:3	2070 ± 85
PEC S 1:1	1686 ± 41
PEC S 1:2	1659 ± 184
PEC S 1:3	1761 ± 36

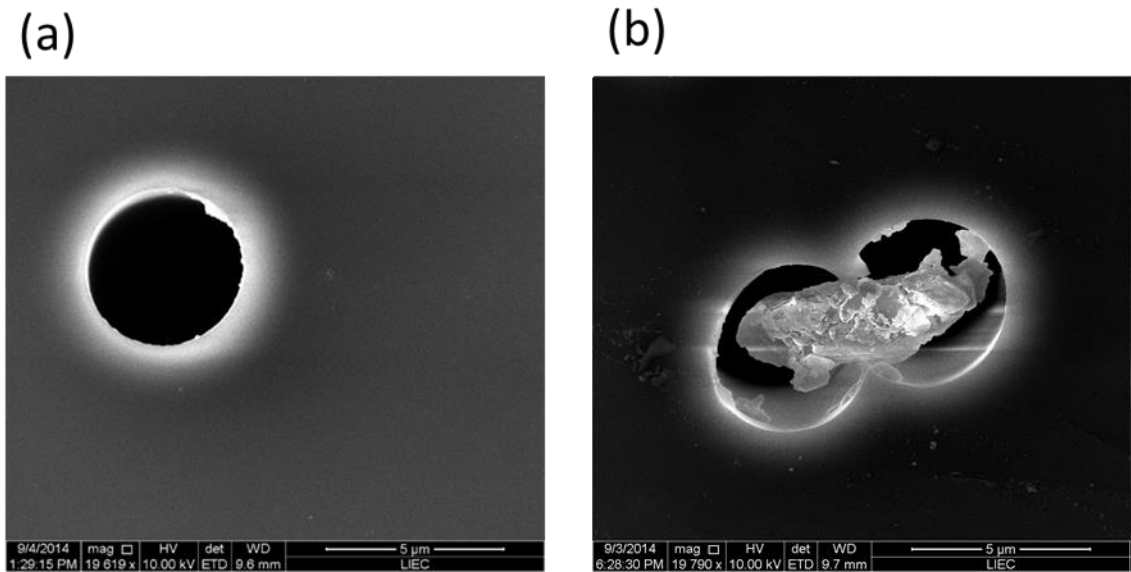


FIGURA 4.19 Microscopia eletrônica de varredura da membrana de policarbonato pura (a) e modificada com PEC tampão 1:1.

Os resultados mostram o aumento do fluxo de vapor de água com o aumento da concentração de PET-S nas soluções tampão. Os PECs produzidos em solução salina, porém, não apresentaram diferenças significativas nos fluxos com o aumento da concentração do ânion. Um comportamento semelhante foi encontrado nos valores de potencial zeta, assim correlacionou-se os dois experimentos na FIGURA 4.20. Nela observa-se que há uma relação inversamente proporcional entre o potencial zeta e o J das membranas com PEC tampão. As membranas com PEC em soluções salinas, porém, parecem não ser influenciadas pelos valores dos PZ.

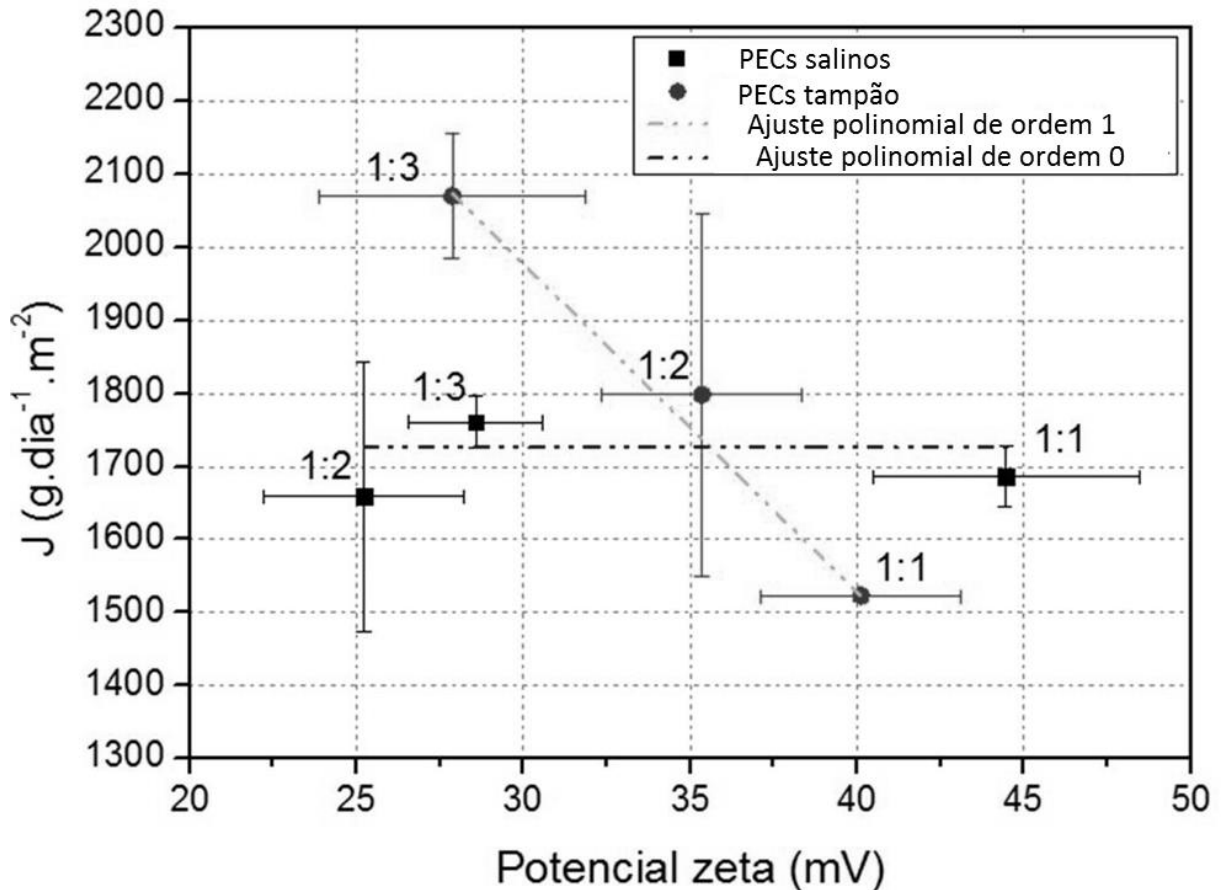


FIGURA 4.20 - Relação entre fluxo de vapor de água e o potencial zeta para os PECs em solução tampão e em solução salina. Para os PECs em solução salina obteve-se um ajuste polinomial de orden 0 (constante) com valor de $J = 1727 \pm 27 \text{ g.dia}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Já para os PECs em solução tampão oteve-se um ajuste linear dado pela seguinte equação: $(-44,9 \pm 1,7)x + (3325 \pm 68)$.

4.9.2 - Resistência à migração iônica

A resistência a migração iônica é caracterizada pela tendência da membrana em resistir à passagem de corrente elétrica. A TABELA 4.7 apresenta os valores de resistência para as membranas pura e modificadas por PECs, enquanto a FIGURA 4.21 traz os mesmos valores na forma de gráfico.

TABELA 4.7 - Valores das resistências iônicas das membranas pura e modificadas.

Membrana	Resistência (Ω)	$R_{MPEC}/R_{M\text{pura}}$
Pura	$2,19 \pm 0,10$	1,00
T 1-1	$2,22 \pm 0,10$	1,01
T 1-2	$2,67 \pm 0,10$	1,22
T 1-3	$2,09 \pm 0,15$	0,95
S 1-1	$2,10 \pm 0,15$	0,96
S 1-2	$1,95 \pm 0,04$	0,89
S 1-3	$2,50 \pm 0,03$	1,14

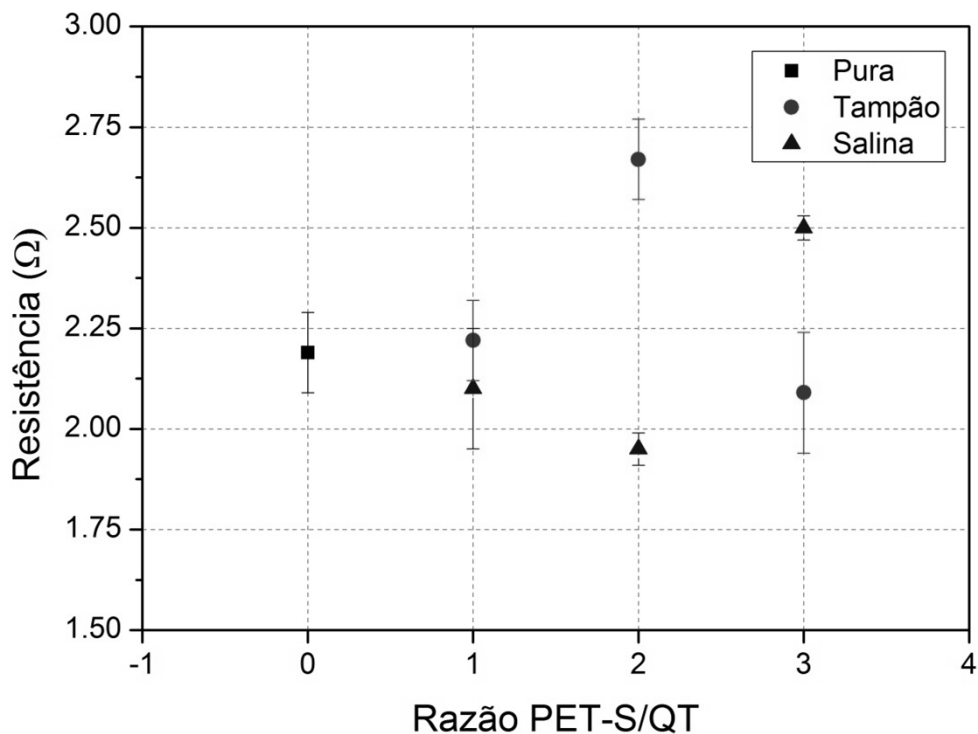


FIGURA 4.21 - Gráfico comparando os valores de resistência à migração iônica para as membranas pura e modificadas pelos PECs na solução salina e tampão.

Os resultados mostram que não houve mudanças significativas na resistência nas membranas com PEC, o maior aumento com relação à membrana pura foi de 22%, relativo à membrana modificada com PEC T 1-2. Também não foi possível estabelecer uma lógica do comportamento das resistências em relação às mudanças de concentração de PET-S. A não influência dos PECs sobre as membranas se deve provavelmente a grande diferença de tamanho entre os íons da solução e os poros das membranas. Íons em solução apresentam tamanhos em torno de $0,001 \mu\text{m}$ (OSMONICS, 2015) enquanto a membrana apresenta poros de $5 \mu\text{m}$. Sendo assim, a resistência das membranas a passagem dos íons é muito baixa já que eles passam livremente através dos poros. Os resultados também mostraram

que a presença dos PECs dentro e ao redor dos poros também não influencia na resistência da membrana, isso deve acontecer porque a concentração de cargas nas membranas deve ser baixa se comparadas ao tamanho dos poros, de modo que a maior parte dos íons acaba não sentindo a presença das cargas.

4.9.3 - Potencial de membrana

As características permeseletivas da membrana podem ser obtidas através da medida de carga fixa em sua estrutura. Para tanto se mede o potencial da membrana (SAKAMOTO, 1990). Pode-se calcular o número de transporte no polímero e estimar sua característica permeseletiva, analisando comparativamente, com relação aos valores em solução, o número de transporte do cátion (t_+), através da relação, levando em conta as seguintes condições (RÚVOLO FILHO, 1986):

- a) Se $\frac{t^+_{polimero}}{t^+_{solução}} = 1$, tem-se um indicativo que o polímero não possui cargas fixas;
- b) Se $\frac{t^+_{polimero}}{t^+_{solução}} > 1$ o número de transporte de cátion no polímero é maior do que da solução o que indica a presença de cargas fixas negativas no polímero;
- c) Se $\frac{t^+_{polimero}}{t^+_{solução}} < 1$, ou seja, o número de transporte de carga em solução é maior do que no polímero, o que deve ser causado pela existência de cargas fixas positivas no polímero.

A metodologia empregada foi a mesma utilizada pelo grupo para medir o potencial em membranas densas. Ela, porém, se mostrou pouco eficiente para membranas porosas por apresentar baixa reprodutibilidade e, portanto alto desvio padrão, como pode ser observado na TABELA 4.8. Os valores da tabela, portanto, apresentam uma tendência de comportamento dos potenciais das membranas. Apesar dos valores não reprodutivos, os resultados para todas as membranas apresentaram a relação $\frac{t^+_{polimero}}{t^+_{solução}} < 1$, o que implica em cargas positivas fixas nas membranas, o que é concordante com os dados de potencial zeta obtidos. A membrana de policarbonato também apresentou valor menor que um, o que implica presença de cargas positivas fixas no polímero. Isso pode ocorrer por alguma modificação conformacional do PC que acaba por gerar uma região polar na molécula.

TABELA 4.8 - Potencial de membrana e número de transporte de cátions em membrana de policarbonato pura e modificada com PECs.

Membrana	Em (mV)	t+ polimeros	$\frac{t + \text{polímero}}{t + \text{solução*}}$
Pura	2,12 ± 1,66	0,020 ± 0,016	0,041 ± 0,032
PEC T 1:1	2,74 ± 1,07	0,026 ± 0,010	0,053 ± 0,021
PEC T 1:2	1,89 ± 0,41	0,018 ± 0,004	0,036 ± 0,008
PEC T 1:3	2,07 ± 0,70	0,020 ± 0,007	0,040 ± 0,014
PEC S 1:1	2,87 ± 0,88	0,027 ± 0,008	0,055 ± 0,017
PEC S 1:2	0,88 ± 0,77	0,008 ± 0,007	0,017 ± 0,015
PEC S 1:3	0,35 ± 0,43	0,003 ± 0,004	0,007 ± 0,008

$$*t_{+ \text{solução}} = t(K^{+}) = 0,49$$

4.9.4 - Microfiltração de levedura

Para observar como os PECs modificam as características de microfiltração da membrana de policarbonato, comparou-se os filtrados obtidos por cada uma das membranas com a solução de levedura preparada. Apenas olhando a solução de levedura antes e depois de ser filtrada já foi possível observar que os filtrados eram soluções transparentes enquanto a solução de levedura era turva. Para poder estabelecer um comparativo entre as membranas, os organismos encontrados nas soluções resultantes da filtração foram contados com a ajuda de um microscópio e utilizando-se uma câmara de Neubauer. O apêndice E mostra as imagens obtidas por microscópio da câmara de Neubauer, onde foi gotejada 0,1 µL de cada uma das amostras. Pelas imagens é possível observar que a solução de levedura possuía numerosos organismos em sua constituição e que quando filtrada pela membrana de policarbonato comercial a quantidade de levedura diminuiu consideravelmente. Essa quantidade diminuiu ainda mais quando a solução de fermento passou pelas membranas modificadas pelos PECs.

A TABELA 4.9 mostra a média do número de organismos contados, obtidos para a 0,1 µL dos filtrados recolhidos, enquanto a FIGURA 4.22 traz os valores na forma de gráfico. Os dados confirmam que as membranas modificadas com PECs retêm uma quantidade muito maior da levedura do que a membrana de policarbonato comercial. Mesmo assim, a membrana pura reteve uma quantidade significativa da levedura, o filtrado apresentou uma diminuição de 72% na quantidade de organismos comparada à solução de levedura.

Existem dois motivos para as membranas modificadas com PEC apresentarem melhor desempenho na retenção dos organismos, o primeiro é a

presença de aglomerados de PECs nos poros das membranas modificadas (ver FIGURA 4.19 b), que podem obstruir os poros e ser um obstáculo à passagem da levedura. O segundo, que provavelmente é o principal mecanismo de retenção do fermento, parece ser eletrostático já que o potencial médio da superfície da *Saccharomyces cerevisiae* na região de pH 6,0, próximo ao pH da solução de levedura preparada, é de - 19 mV (MICHAEL, 2005). Ou seja, existem atrações eletrostáticas entre os grupos $-NH_3^+$ da quitosana e os organismos. Apesar disso, não foi possível fazer uma correlação entre o potencial zeta dos PECs e o desempenho das membranas modificadas. Isso porque, as membranas que deram origem a filtrados com menos organismos não foram as que possuíam PECs com valor mais positivo de potencial zeta, como seria o esperado. Observando-se os dados também não foi encontrada uma correlação entre a variação de massa do PET-S e o desempenho das membranas. Os PECs que apresentaram melhor desempenho, independente do pH do meio que foram obtidos, foram os PECs com a relação de massa 1:2 QT : PET-S, com uma retenção de mais de 98%. O PEC T 1:1 foi o que apresentou o pior desempenho entre os PECs, retendo 89% dos microrganismos. No caso dos PECs salinos o PEC S 1:3, foi o que apresentou menor porcentagem de retenção com aproximadamente 95% dos organismos retidos. Comparando-se os PECs tampões e salinos, nota-se que o PEC S 1:1 apresentou resultados melhores que os PEC T 1:1, enquanto os PECs S 1:2 e T 1:2 apresentaram resultados bastante próximos, assim como o PEC T 1:3 e o PEC S 1:3.

TABELA 4.9 – Número médio dos organismos *Saccharomyces cerevisiae* presentes em 0,1 μ L da solução de levedura e dos filtrados para a membrana pura e modificada.

Amostra	Número médio de organismos
Levedura	65,25
Pura	18
PEC T 1:1	7,25
PEC T 1:2	0,75
PEC T 1:3	3,25
PEC S 1:1	1,25
PEC S 1:2	0,25
PEC S 1:3	3,5

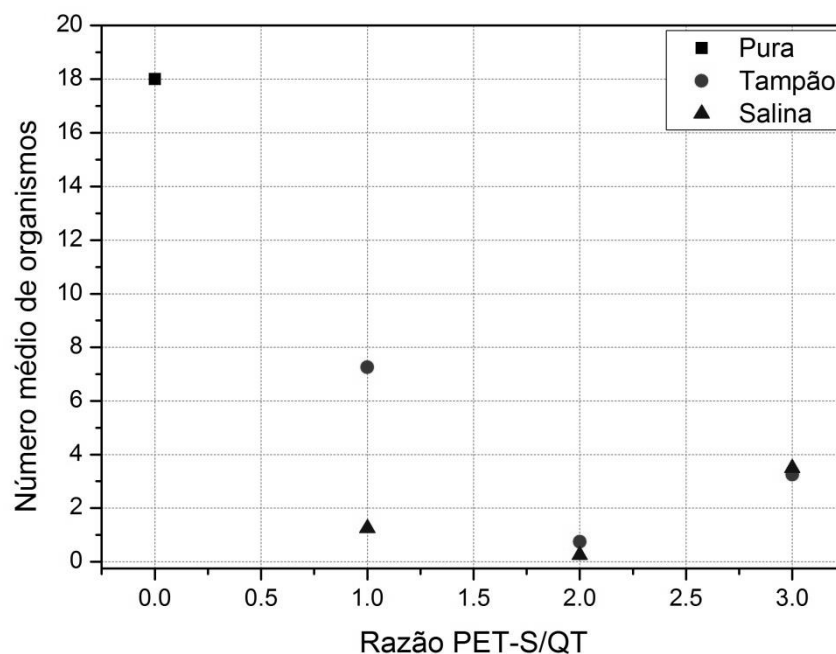


FIGURA 4.22 - Gráfico comparando as médias de organismos encontrados em 0,1 μ L do filtrado das membranas pura e modificadas pelos PECs na solução salina e tampão.

5 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das discussões realizadas, tem-se como conclusões:

Os PECs são formados pela interação eletrostática entre os grupos protonados amino da quitosana e os grupos sulfonados do PET-S. O FTIR confirmou a presença do -NH_3^+ nos PECs, que era inexistente na quitosana pura e o aparecimento de um pico relativo ao -SO_3^- que não é observado no poliânion puro. O potencial zeta indicou que a superfície dos PECs é positiva com um valor variante de 25 a 44 mV. O valor positivo se deve a maior porcentagem de grupos ionizáveis da quitosana em relação ao PET-S. Os resultados também demonstram que o aumento da massa de PET-S nos PECs diminui o valor do potencial zeta devido ao aumento de grupos -NH_3^+ neutralizados.

Os difratogramas de raios X mostraram que os PECs são amorfos e que essa característica independe do meio que o PEC foi produzido. A não cristalinidade dos PECs é justificada pela perda dos domínios cristalino da quitosana decorrente da atração eletrostática entre os polímeros que é mais forte do que as ligações de hidrogênio entre as cadeias da QT.

Micrografias obtidas por MEV demonstraram que os PECs são formados de agregados de partículas menores que variam de 0,01 a 1,58 μm . As partículas parecem diminuir de tamanho com o aumento da concentração do poliânion. A deposição dos PECs nas membranas foi confirmada pelo MEV e as estruturas se assemelham com suas formas não espalhadas. Em algumas regiões da membrana os PECs se alojam dentro dos poros.

O TGA dos PECs e dos polieletrólitos apresentaram duas regiões de perda de massa, uma ao redor dos 100°C relativo à perda de água adsorvida nas estruturas e a segunda está relacionada ao processo de decomposição das amostras. Os termogramas também mostraram que os PECs são termicamente mais estáveis que seus polieletrólitos de origem. Isso provavelmente ocorre devido as fortes interações eletrostáticas entre a quitosana e o PET-S.

O termograma de DSC da quitosana apresentou um evento endotérmico em uma temperatura próxima a 162°C, pico atípico dos difratogramas de quitosana. Os PECs tampões e o PEC S 1:3 apresentaram picos endotérmicos na mesma região que a quitosana. O pico relativo à Tg do PET-S foi encontrado no PEC T 1:1 em 58 °C e no PEC T 1:2 em 55 °C, porém, não apareceu no PEC T 1:3.

Uma possível explicação para esse fenômeno é a perda da mobilidade das cadeias do PET-S devido ao aumento da força de interação entre os polieletrólitos com o aumento da concentração de PET-S. Nos PECs salinos a Tg do PET-S não aparece em nenhum dos PECs. O PEC S 1:1 e PEC S 1:2 não apresentaram mudanças significativas na linha de base.

A membrana microporosa de policarbonato apresentou elevado fluxo de vapor de água devido ao tamanho de seus poros. Os dados de fluxo obtidos experimentalmente demonstraram que os PECs foram capazes de aumentar significativamente a hidrofiliabilidade da membrana controle. Das membranas modificadas, a com PEC T 1:1 foi a que apresentou o menor fluxo de água, com um fluxo quase 50% maior que a membrana controle, enquanto o maior fluxo de água foi obtido pela membrana PEC T 1:3 que teve um fluxo 200% maior que a de policarbonato pura. Encontrou-se uma dependência entre os valores do fluxo de água e do potencial zeta nos PECs tampão.

Os resultados mostram que não houve mudanças significativas na resistência nas membranas com PEC, o maior aumento com relação à membrana pura foi de 22%, relativo à membrana modificada com PEC T 1:2. A não influência dos PECs na resistência se deve provavelmente a relação entre o tamanho dos poros da membrana (5 μm) e dos íons (em torno de 0,001 μm). Sendo assim, a resistência das membranas a passagem dos íons é muito baixa, já que eles passam livremente através dos poros e parece não sentirem a influência de possíveis PECs encontrados em alguns poros.

Todas as membranas apresentaram a relação $\frac{t^+_{polimero}}{t^+_{solução}} < 1$, o que implica em cargas positivas fixas no polímero. Essa relação não mudou significativamente com o aumento do PET-S para os PECs tampões, mas os PECs salinos apresentaram uma diminuição do potencial de membrana com o aumento da concentração do PET-S. Esse comportamento também foi observado no potencial zeta e pode ser explicado pelo maior número de sítios positivos da quitosana neutralizados graças a maior concentração do poliânion.

A microfiltração de uma solução 1g.L⁻¹ de levedura mostrou que os PECs aumentaram a eficiência da membrana de microfiltração. PECs que possuíam relação 1:2 QT:PETs foram os que apresentaram melhores resultados, chegando a reter mais de 98% dos microorganismos da solução de *Saccharomyces cerevisiae*.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, K. S. Alquilação Redutiva da Quitosana a Partir do Glutaraldeído e 3-amino-1-propanol. Natal, Programa de Pós Graduação em Química - UFRN, 2008. Dissertação de mestrado, 97p.

AMIN, K. A. M. & PANHUIS, M. Mechanical Reinforcement of Wool Fiber through Polyelectrolyte Complexation with Chitosan and Gellan Gum. *Fibers*, **1**: 47, 2013.

ANKERFORS, C. Polyelectrolyte Complexes: Their preparation, Adsorption Behaviour, and Effect on Paper Properties. Stockholm, Department of Fibre and Polymer Technology - Royal Institute of Technology (KTH), 2008. Trabalho de conclusão de curso, 38 p.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O. & GURNY, R. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **57**: 35, 2004.

BESSA-JUNIOR, A. P. & GONÇALVES, A. A. Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. *Actapesca*, **1**: 13 2013.

CANELLA, K. M. N. C. & GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente. *Quim. Nova*, **24**: 13, 2001.

CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A. & VICENTE, A. A. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production. *Carbohydr. Polym.*, **85**: 522, 2011.

CARRANCO, M. E., CALVO, C., ARELLANO, L., PÉREZ-GIL, F., ÁVILA, E. & FUENTE, B. Inclusión de la harina de cabezas de camarón *Penaeus sp.* en raciones para gallinas ponedoras. Efecto sobre la concentración de pigmento rojo de yema y calidad de huevo. *INCI*, **28**: 328, 2003.

CHAN, E. C. S.; PELCZAR, M. J. & KRIEG, N. R. *Microbiologia: Conceitos e Aplicações*. Pearson Makron Books, 2005.

CHEN, H. & FAN, M. Chitosan/Carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complex scaffolds for pulp cells regeneration. *J. Bioact. Compat. Polym.*, **22**: 475, 2007.

CUI, Z.; LIU, C.; LU, T. & XING, W. Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, **167**: 94, 2007.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M. L. P. & TEIXEIRA, E. Quitosana: um aminino polissacarídeo com características funcionais. *Alim. Nutr.*, **16**: 195, 2005.

DAUTZENBERG, H.; JAEGER, W. & J, K. *Polyelectrolytes: formation, characterization and application*. Munich, Hanser, 1994.

DE BRITTO, D. & CAMPANA-FILHO, S. P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. *Thermochim. Acta*, **465**: 73, 2007.

DECHER, G.; HONG, J. D. & SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, **210**: 831, 1992.

DOMINGUES, R. C. C. D. Clarificação de Suco de Maracujá por Microfiltração: Análise Experimental e Modelagem Matemática. Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - UFU, 2011. Dissertação de Mestrado, 108 p.

DONG, Y.; RUAN, Y.; WANG, H.; ZHAO, Y. & BI, D. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**: 1553, 2004.

DUBAS, S. T. & SCHLENOFF, J. B. Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules*, **32**: 8153, 1999.

DUBIN, P. L.; GAO, J. & MATTISON, K. Protein purification by selective phaseseparation with polyelectrolytes. *Sep. Purif. Rev.*, **23**: 1, 1994.

FERNADEZ-MEGIA, E.; NOVOA-ARBALLAL, R.; QUIÑOÁ, E. & RIGUERA, R. Optimal routine conditions for the determination of the degree of acetylation of chitosan by ¹H-NMR. *Carbohydr. Polym.*, **61**: 155, 2005.

FOLLMANN, H. M. Preparação, Caracterização e Aplicação de Filmes Finos Tipo LbL a Base de N,N,N-trimetilquitosana e Heparina. Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química - UEM, 2014. Tese de doutorado, 166 p.

FRANÇA NETA, L. S. F. Clarificação de Bebidas Fermentadas Utilizando o Processo de Microfiltração. Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - UFRJ, 2005. Dissertação de mestrado, 88 p.

FUOSS, R. M. & SADEK, H. Mutual interaction of polyelectrolytes. *Science*, **110**: 552, 1949.

GÄRDLUND, L. Polyelectrolyte Complexes - Their Characterisation and Use for Modification of Wood Fibre Surfaces. Stockholm, Fibre and Polymer Technology - Royal Institute of Technology, 2006. Tese de doutorado, 61 p.

GOY, R. C.; ASSIS, O. B. G. & CAMPANA-FILHO, S. P. Produção de esferas de quitosana. *Biotecnologia cienc. desenvolv.*, **33**: 30, 2004.

HABERT, A. C. Processos de Separação por Membranas. E-papers, 2006.

HAMMAN, J. H. Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems. *Mar. Drugs*, **8**: 1305, 2010.

HIROKO, S.; MAKOTO, M. & AKIO, N. Mechanochemistry and permeability of polyelectrolyte complex membranes composed of poly(vinyl alcohol) derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**: 1759, 1979.

HOAGLAND, D. Encyclopedia of polymer science and technology. Massachusetts, John Wiley & Sons, 2003.

HU, C.; GUO, R.; LI, B.; MA, X.; WU, H. & JIANG, Z. Development of novel mordenite-filled chitosan-poly(acrylic acid) polyelectrolyte complex membranes for pervaporation dehydration of ethylene glycol aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, **293**: 142, 2007.

HUANG, Y.-H.; AN, Q.-F.; LIU, T.; HUNG, W.-S.; LI, C.-L.; HUANG, S.-H.; HU, C.-C.; LEE, K.-R. & LAI, J.-Y. Molecular dynamics simulation and positron annihilation lifetime spectroscopy: Pervaporation dehydration process using polyelectrolyte complex membranes. *J. Membr. Sci.*, **451**: 67, 2014.

ISLAM, M.; MASUM, S. M.; RAHMAN, M. M.; MOLLA, M.; ISLAM, A.; SHAIKH, A. & ROY, S. Preparation of chitosan from shrimp shell and investigation of its properties. *J. Basic Appl. Sci.*, **11**: 77, 2011.

JI, Y.; AN, Q.; ZHAO, Q.; CHEN, H.; QIAN, J. & GAO, C. Fabrication and performance of a new type of charged nanofiltration membrane based on polyelectrolyte complex. *J. Membr. Sci.*, **357**: 80, 2010.

KHOR, E. & LIM, L. Y. Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, **24**: 2339, 2003.

LAVERTU, M.; XIA, Z.; SERREQUI, A. N.; BERRADA, M.; RODRIGUES, A.; WANG, D.; BUSCHMANN, M. D. & GUPTA, A. A validated ¹H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **32**: 2003.

LIMA, M. S. P. Preparo e Caracterização de Membranas de Quitosana Modificadas com Poli(ácido acrílico). Natal, Programa de Pós Graduação em Química - UFRN, 2007. Dissertação de mestrado, 89 p.

LUO, Y.; ZHANG, B.; CHENG, W. & WANG, Q. Preparation, characterization and evaluation of selenite-loaded chitosan/TPP nanoparticles with or without zein coating. *Carbohydr. Polym.*, **82**: 942, 2010.

LUO, Y. C. & WANG, Q. Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery. *Int. J. Biol. Macromol.*, **64**: 353, 2014.

MAHESH KUMAR, S. & ROY, S. Filtration characteristics in dead-end microfiltration of living *Saccharomyces cerevisiae* cells by alumina membranes. *Desalination*, **229**: 348, 2008.

MATHUR, N. K. & NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *J.Chem.Educ.*, **67**: 938, 1990.

MEIRELES, C. S. Síntese e Caracterização de Membranas de Acetato de Celulose, obtido do Bagaço de Cana-de-açúcar, e Blendas de Acetato de Celulose com

Poliestireno de Copos Plásticos Descartados. Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Química - UFU, 2007. Dissertação de mestrado, 65 p.

MELLO, R. S. Imobilização de Quitosana em Sílica Gel para o Estuda da Adsorção de I Cr (VI) na Interface Sólido-Líquido. Efeito das Condições de Reação e Modelo de Adsorção. Florianópolis, Programa de Pós Graduação em Química - UFSC, 2006. Dissertação de mestrado, 67 p.

MENG, Q.; HEUZEY, M. C. & CARREAU, P. J. Hierarchical structure and physicochemical properties of plasticized chitosan. *Biomacromolecules*, **15**: 1216, 2014.

MICHAEL, L. M. Significance of Cell Surface Charge on Microbial Susceptibility to Chitosan. Knoxville, Food Science and Technology - The University of Tennessee, 2005. Dissertação de mestrado, 59 p.

MICHAELS, A. S. & MIEKKA, R. G. Polycation-polyanion complexes: preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(styrenesulfonate). *J. Phys. Chem.*, **65**: 1765, 1961.

MICHAELS, A. S.; MIR, L. & SCHNEIDER, N. S. A conductometric study of polycation—polyanion reactions in dilute aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **69**: 1447, 1965.

MITHUN, U. & VISHALAKSHI, B. Swelling kinetics of a pH-sensitive polyelectrolyte complex of polyacrylamide-g-alginate and chitosan. *Int.J. ChemTech Res.*, **6**: 2014.

MOTHÉ, C. G. & AZEVEDO, A. D. Análise Térmica de Materiais. São Paulo, Artiber, 2009.

MUCHA, M. & PAWLAK, A. Thermal analysis of chitosan and its blends. *Thermochim. Acta*, **427**: 69, 2005.

MULDER, M. Basic Principles of Membranes Technology Kluwer academic publishers, 1991.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Springer, 1996.

MÜLLER, M. (2014). Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State I Principles and Theory. Berlin, Springer Berlin Heidelberg

MURAKAMI, M. M. Correlação entre Morfologia, História de Processamento, Propriedades Físico-Químicas e de Transporte em Filmes de Policarbonato. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 1995. Dissertação de Mestrado, 206 p.

OLIVEIRA, R., C.; BARROS, S.T.D.; GIMENES, M.L.; ALVIM, F.A.F.; WINTER, C. Comparação entre centrifugação e microfiltração na clarificação do suco tropical de maracujá. *Acta. Sci. Technol.*, **32**: 271, 2010.

OSMONICS, I. (2015, Retrieved Acesso em 17 de fevereiro, 2015, disponível em: http://www.millennium-ark.net/News_Files/UN_Images/RO.chart.gif.

PARANHOS, C. M. Preparo e Caracterização De Hidrogéis Nanocompósitos Baseados em Poli(Álcool Vinílico). Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ, 2007. Tese de doutorado, 187 p.

PARIZE, A. L.; SOUZA, T. C. R. & BRIGHENTE, I. M. C. Obtenção e caracterização de microesferas de quitosana contendo o corante urucum. *Tecnol. & Ciên. Agropec.*, **2**: 15, 2008.

PENICHE, C.; ARGÜELLES-MONAL, W.; DAVIDENKO, N.; SASTRE, R.; GALLARDO, A. & SAN ROMÁN, J. Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation. *Biomaterials*, **20**: 1869, 1999.

PETZOLD, G. & SCHWARZ, S. *Polyelectrolyte Complexes in Flocculation Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.

PHILIPP, B.; DAUTZENBERG, H.; LINOW, K. J.; KÖTZ, J. & DAWYDOFF, W. Polyelectrolyte complexes — recent developments and open problems. *Prog. Polym. Sci.*, **14**: 91, 1989.

PIAI, J. F. Preparação e Caracterização de Complexos Polieletrólitos de Quitosana/Sulfato de Condroitina e Estudo de Liberação Controlada. Maringá, Programa de Pós graduação em Química - UEM, 2008. Dissertação de mestrado, 61 p.

POLEXE RAMONA, C.; TERRAT, C.; VERRIER, B.; CUVILLIER, A.; CHAMPIER, G. & DELAIR, T. (2013). Elaboration of targeted nanodelivery systems based on colloidal polyelectrolyte complexes (PEC) of chitosan (CH)-dextran sulphate (DS). *European Journal of Nanomedicine*. **5**: 39.

REGE, P. R. & BLOCK, L. H. Chitosan processing: influence of process parameters during acidic and alkaline hydrolysis and effect of the processing sequence on the resultant chitosan's properties. *Carbohydrate Research*, **321**: 235, 1999.

RICHAU, K.; SCHWARZ, H. H.; APOSTEL, R. & PAUL, D. Dehydration of organics by pervaporation with polyelectrolyte complex membranes: some considerations concerning the separation mechanism *J. Membr. Sci.*, **113**: 31, 1996.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **31**: 603, 2006.

RÚVOLO FILHO, A. *Físico-química de Filmes de Borracha Clorada*. São Carlos, Instituto de Física e Química - USP, 1986. Tese de doutorado, 378 p.

SAKAMOTO, W. K. *Efeito da Deformação Mecânica no Transporte Iônico em Filmes Poliméricos*. São Carlos, Instituto de Física e Química - USP, 1990. Tese de doutorado, 102 p.

SAKURAI, K.; MAEGAWA, T. & TAKAHASHI, T. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer*, **41**: 7051, 2000.

SANTOS, J. E. D.; SOARES, J. D. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P. & CAVALHEIRO, É. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros*, **13**: 242, 2003.

SCHATZ, C.; VITON, C.; DELAIR, T.; PICHOT, C. & DOMARD, A. Typical physicochemical behaviors of chitosan in aqueous solution. *Biomacromolecules*, **4**: 641, 2003.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S. & KHAN, A. A. Polyelectrolyte complexes of chitosan and poly(acrylic acid) as proton exchange membranes for fuel cells. *Macromolecules*, **37**: 2233, 2004.

SUYATMA, N. E.; TIGHZERT, L.; COPINET, A. & COMA, V. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. *J. Agr.Food Chem.*, **53**: 3950, 2005.

THUNEMANN, A. F.; MULLER, M. & DAUTZENBERG, H. Polyelectrolyte complexes. *Adv. Polym. Sci.*, **166**: 113, 2004.

TORRE, P. M. D. L.; ENOBAKHARE, Y.; TORRADO, G. & TORRADO, S. Release of amoxicillin from polyionic complexes of chitosan and poly(acrylic acid). Study of polymer/polymer and polymer/drug interactions within the network structure. *Biomaterials*, **24**: 1499, 2003.

VASCONCELOS, C. L. Obtenção de Dispersões de Complexos Polieletrólitos à Base de Quitosana e Poli(Ácido Metacrílico) e Análise de Adsorção de Albumina Bovina Sérica. Natal, Departamento de Química - UFRN, 2007. Tese de doutorado, 96 p.

VIDOTTI, S. E. Preparação de Caracterização de Nanocompósitos de PET/Argila Organofílica. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2005. Tese de doutorado, 167 p.

VIJAYAKUMAR, S. & RAJAKUMAR, P. R. Infrared spectral analysis of waste pet samples. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, **4**: 58, 2012.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C. & HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.*, **83**: 1446, 2011.

WAN, Y.; CREBER, K. A. M.; PEPPEY, B. & BUI, V. T. Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer*, **44**: 1057, 2003.

WANG, H.; LI, W.; LU, Y. & WANG, Z. Studies on chitosan and poly(acrylic acid) interpolymer complex. I. Preparation, structure, pH-sensitivity, and salt sensitivity of

complex-forming poly(acrylic acid): Chitosan semi-interpenetrating polymer network. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**: 1445, 1997.

WITT, M. A. Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Multicamadas de Polieletrólitos Naturais Depositados por Layer by Layer. Florianópolis, Programa de Pós Graduação em Química - UFSC, 2012. Tese de doutorado, 172 p.

YANG, J. C.; JABLONSKY, M. J. & MAYS, J. W. NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers. *Polymer* **43**: 5125, 2002.

YIN, J.; DAI, Z.; YAN, S.; CAO, T.; MA, J. & CHEN, X. Polyelectrolyte complexes based on chitosan and poly(L-glutamic acid). *Polym. Int.*, **56**: 1122, 2007.

ZHAO, Q.; AN, Q. F.; JI, Y.; QIAN, J. & GAO, C. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. *J. Membr. Sci.*, **379**: 19, 2011.

ZHAO, Q.; QIAN, J.; AN, Q.; GAO, C.; GUI, Z. & JIN, H. Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes. *J. Membr. Sci.*, **333**: 68, 2009.

ZHAO, Q.; QIAN, J. W.; AN, Q. F.; YANG, Q. & ZHANG, P. A facile route for fabricating novel polyelectrolyte complex membrane with high pervaporation performance in isopropanol dehydration. *J. Membr. Sci.*, **320**: 8, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Gráficos linearizados dos dados obtidos no experimento de fluxo de vapor de água juntamente com a tabela com a espessura das membranas.

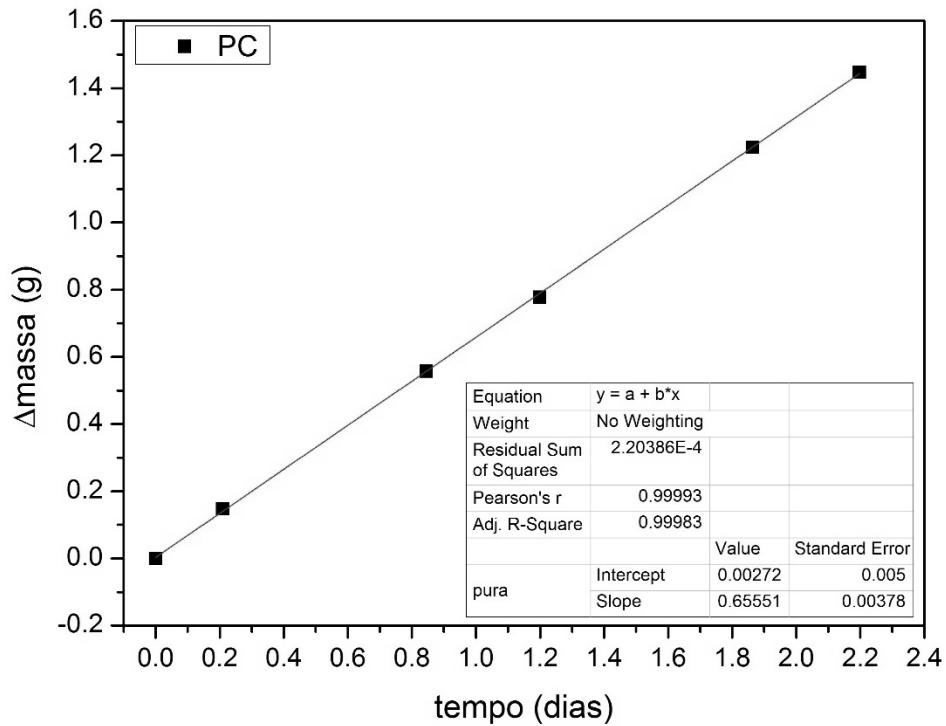


FIGURA A.1- Relação entre a massa de água e o tempo para a membrana de policarbonato pura.

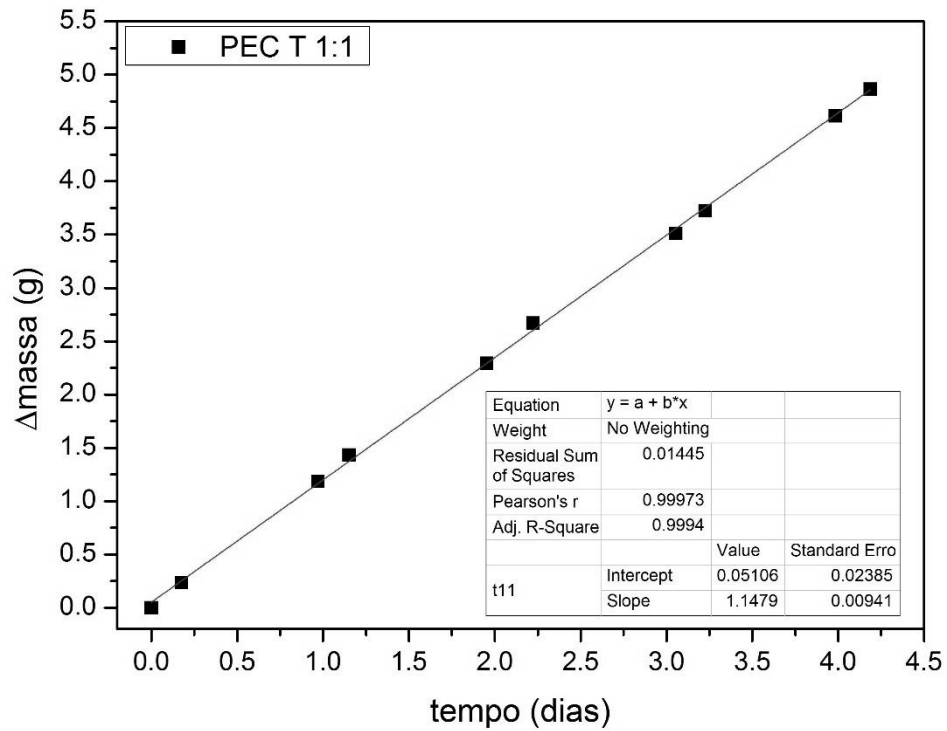


FIGURA A.2 - Relação entre a massa de água e o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:1.

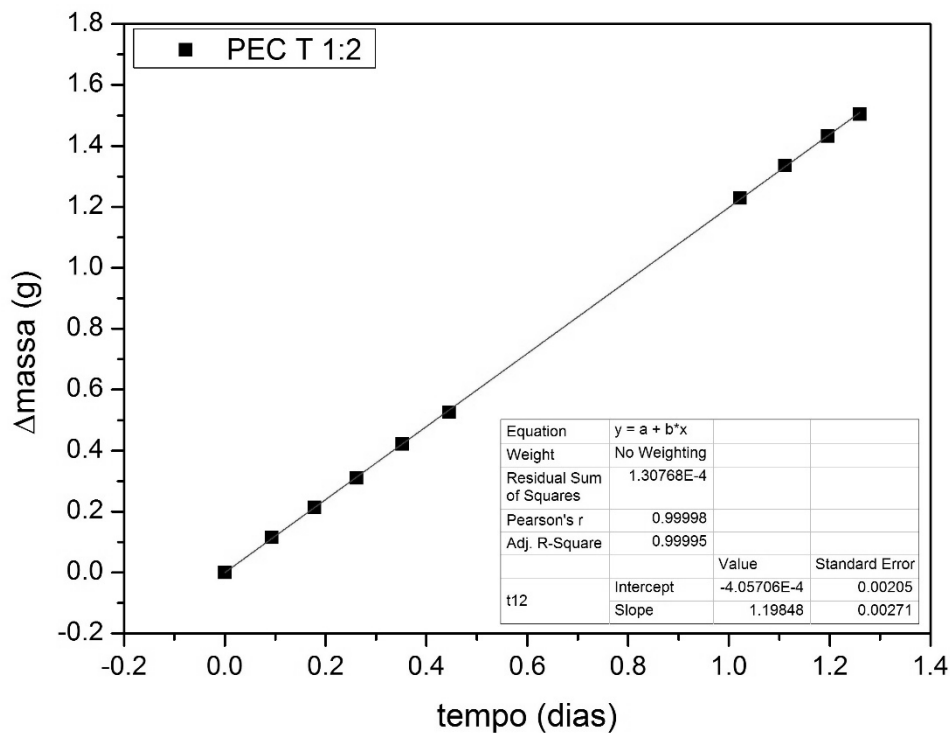


FIGURA A.3 - Relação entre a massa de água e o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:2.

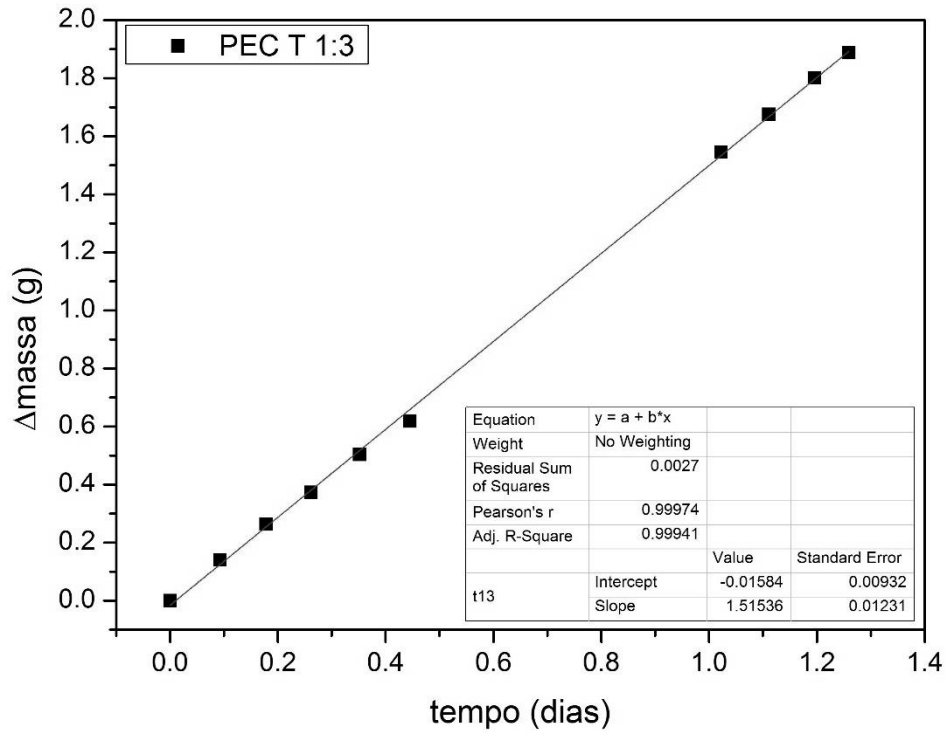


FIGURA A.4 - Relação entre a massa de água e o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:3.

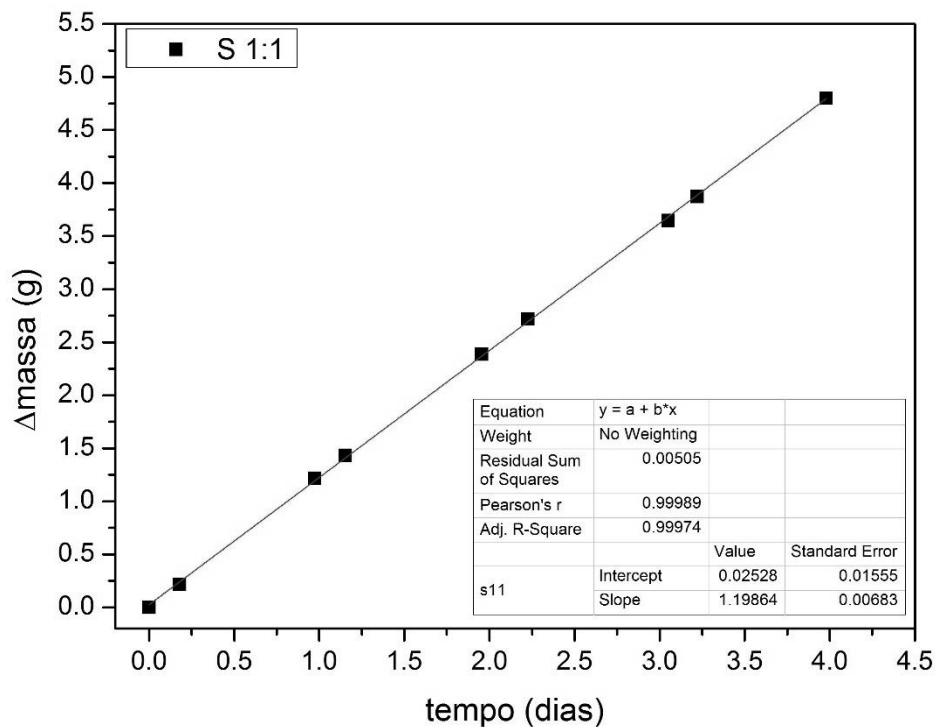


FIGURA A.5 - Relação entre a massa de água e o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:1.

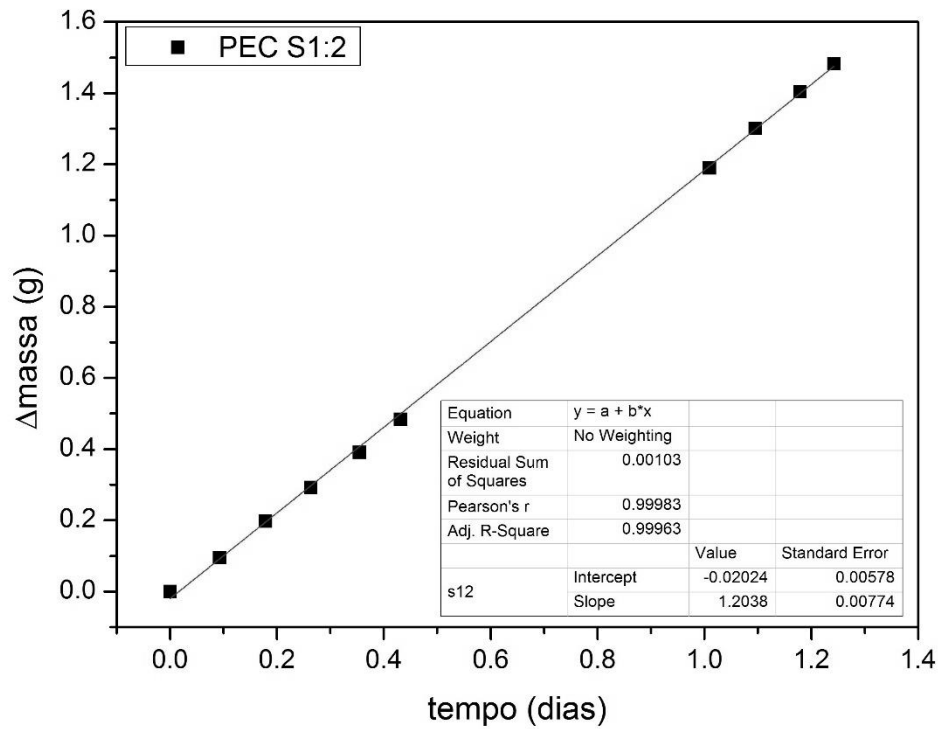


FIGURA A.6 - Relação entre a massa de água e o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:2.

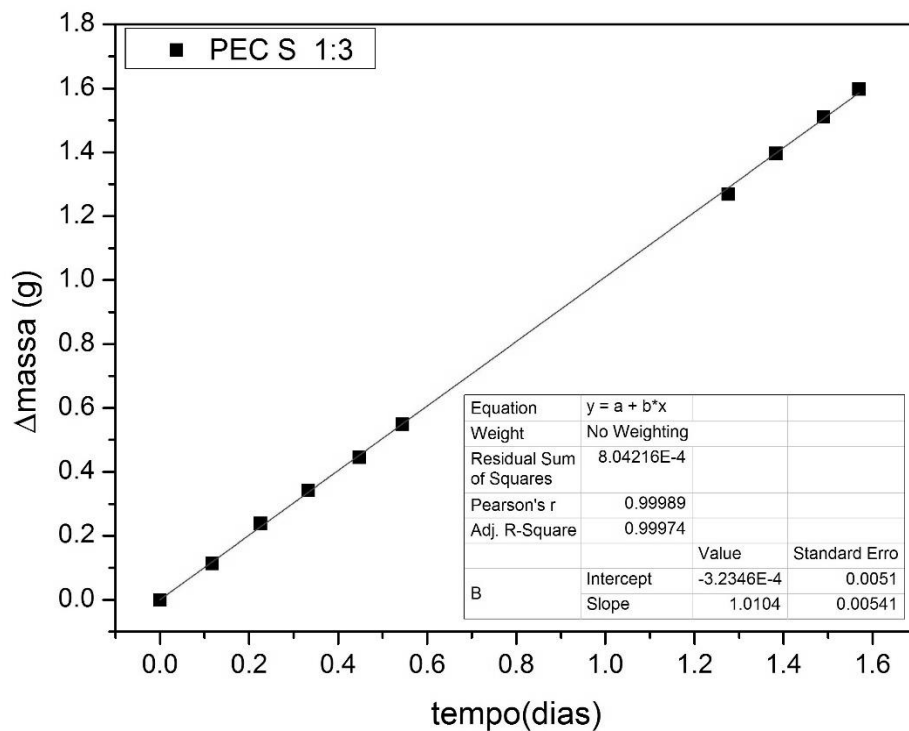


FIGURA A.7 - Relação entre a massa de água e o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:3.

TABELA A.1 – Valores das espessuras das membranas utilizadas nos fluxos de vapor de água.

Membrana	Espessura (mm)
PC	$0,025 \pm 0,001$
PEC T 1:1	$0,027 \pm 0,001$
PEC T 1:2	$0,024 \pm 0,001$
PEC T 1:3	$0,025 \pm 0,002$
PEC S 1:1	$0,024 \pm 0,001$
PEC S 1:2	$0,025 \pm 0,002$
PEC S 1:3	$0,023 \pm 0,001$

APÊNDICE B – Gráficos linearizados dos dados obtidos a partir do ensaio de resistência a migração iônica.

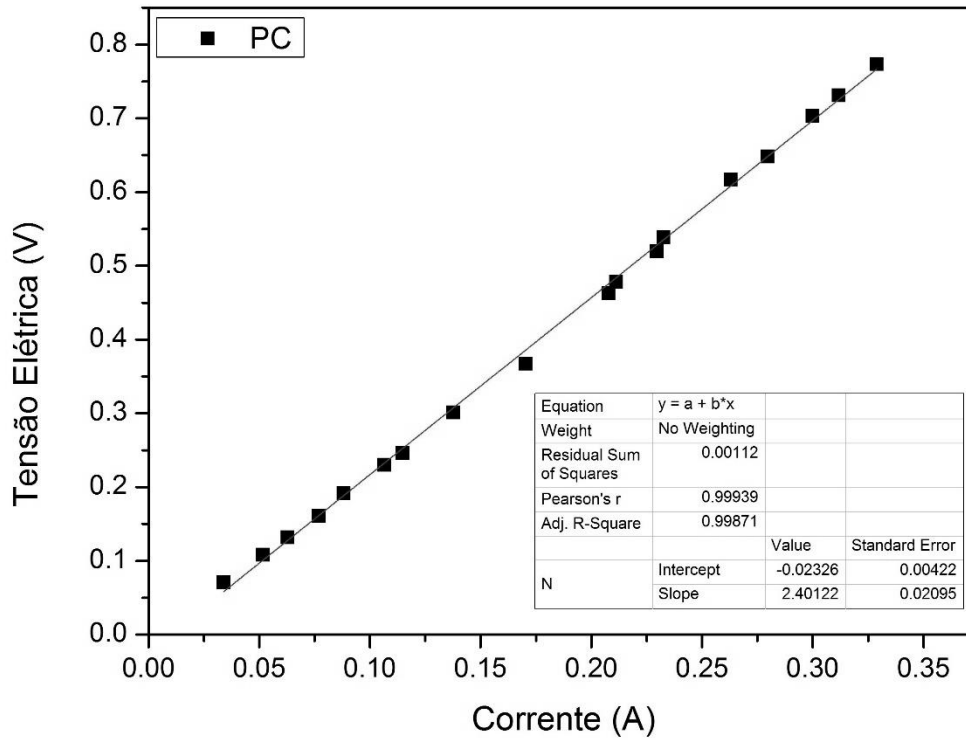


FIGURA B.1 - Comportamento tensão-corrente para membrana de policarbonato pura, em uma solução NaCl 3,5% a 25 °C.

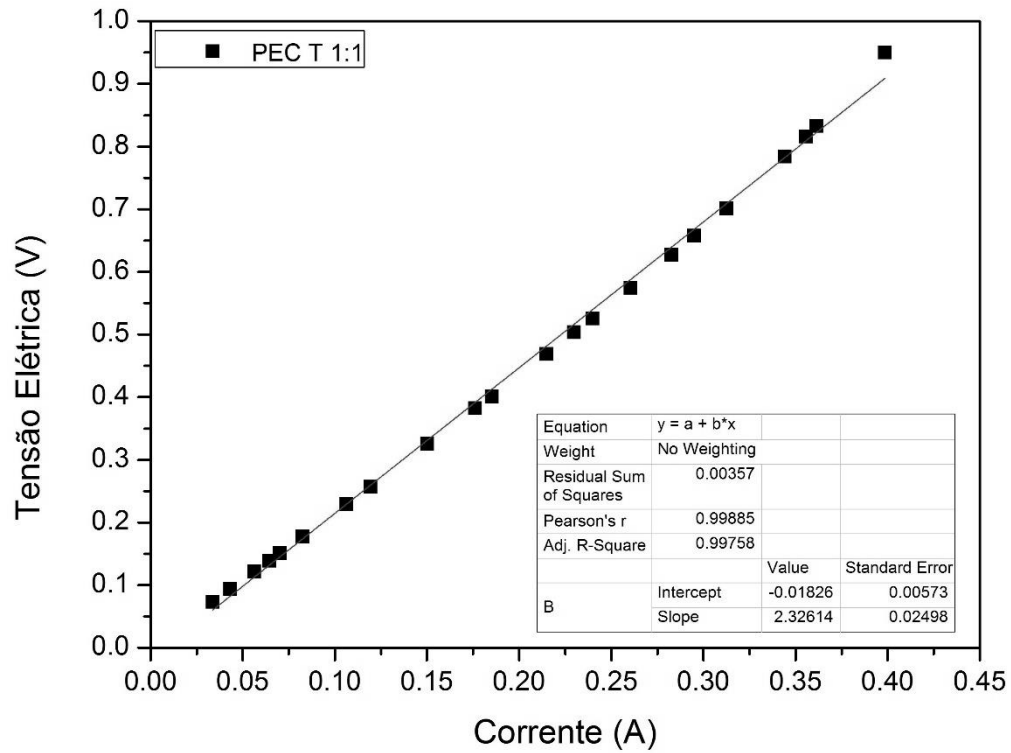


FIGURA B.2 - Comportamento tensão-corrente para membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:1, em uma solução NaCl 3,5% a 25 °C.

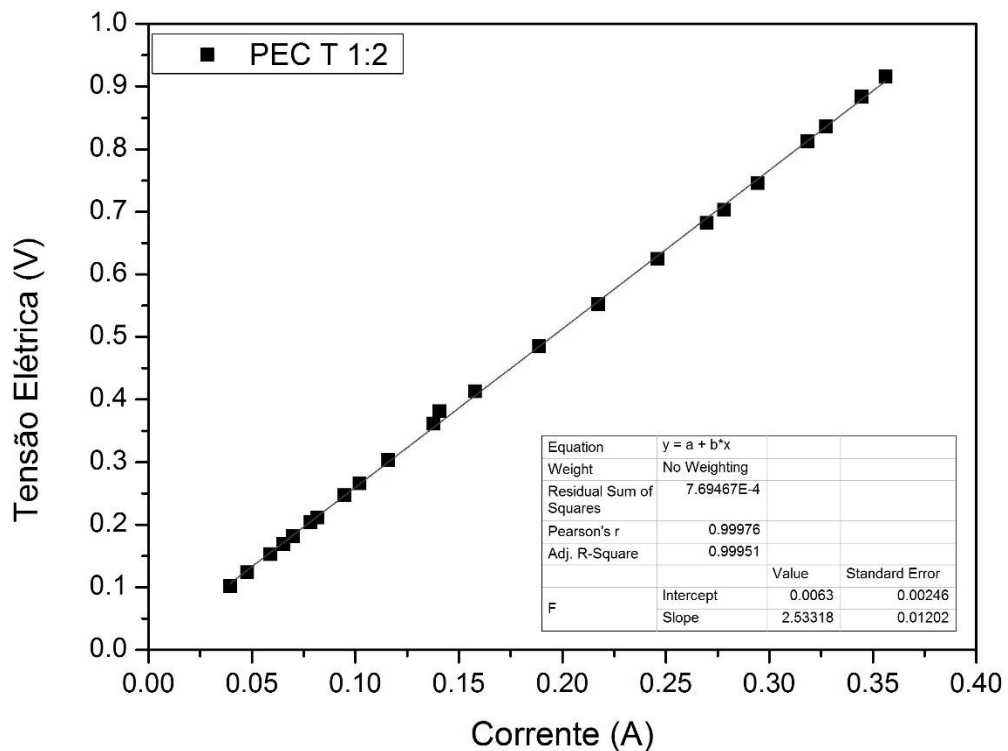


FIGURA B.3 - Comportamento tensão-corrente para membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:2, em uma solução NaCl 3,5% a 25 °C.

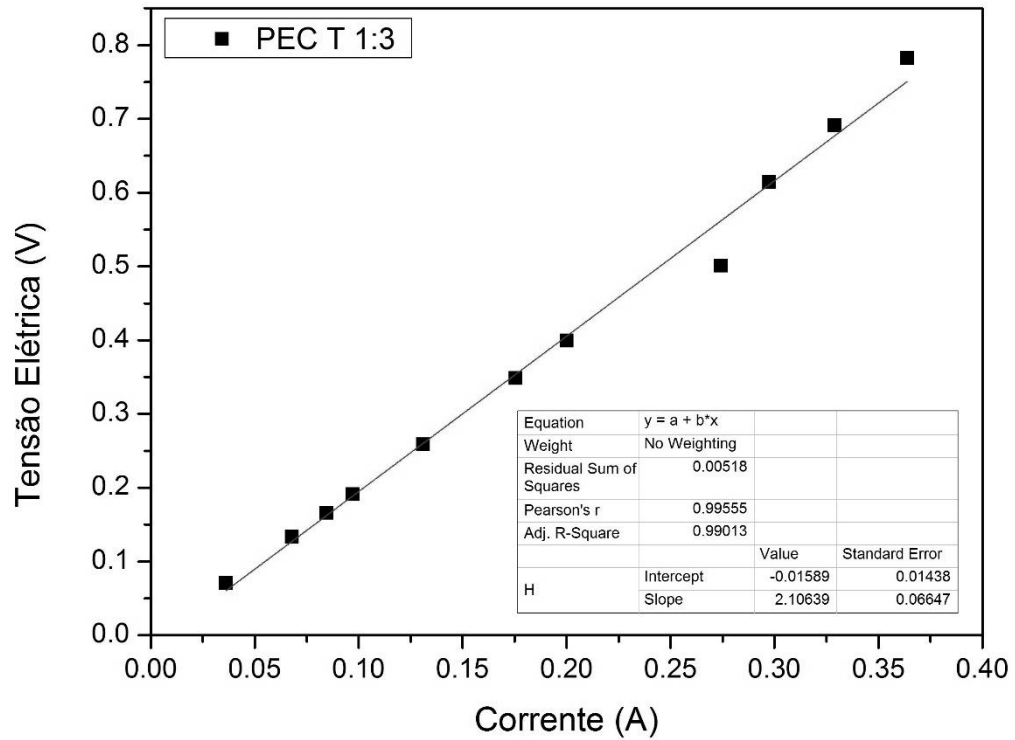


FIGURA B.4 - Comportamento tensão-corrente para membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:3, em uma solução NaCl 3,5% a 25 °C.

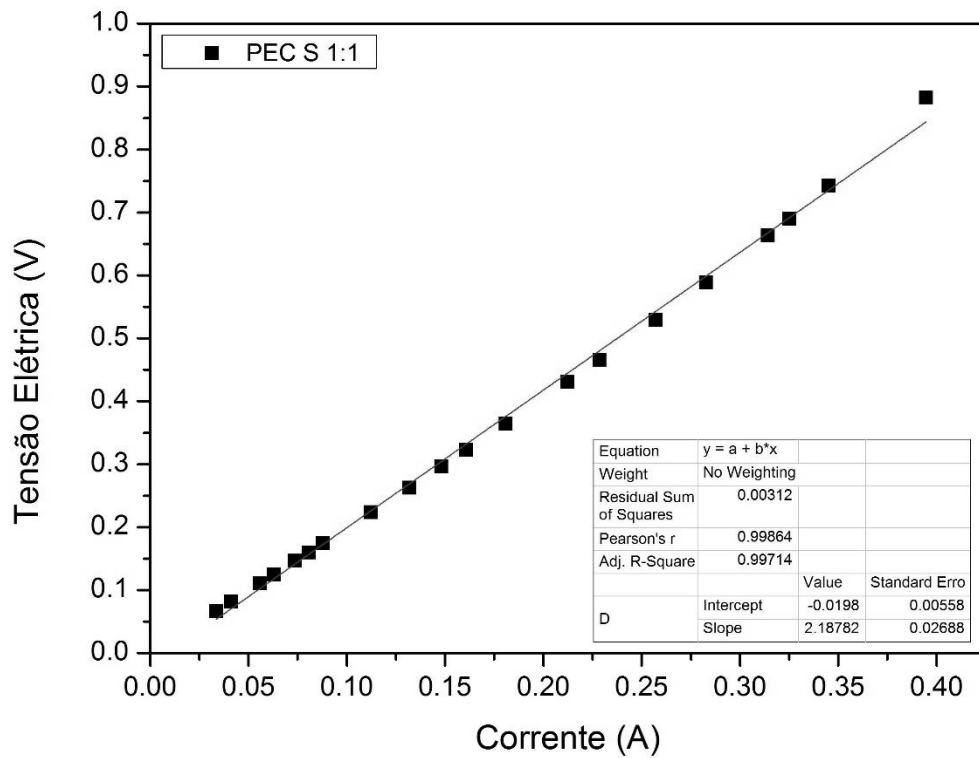


FIGURA B.5 - Comportamento tensão-corrente para membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:1, em uma solução NaCl 3,5% a 25 °C.

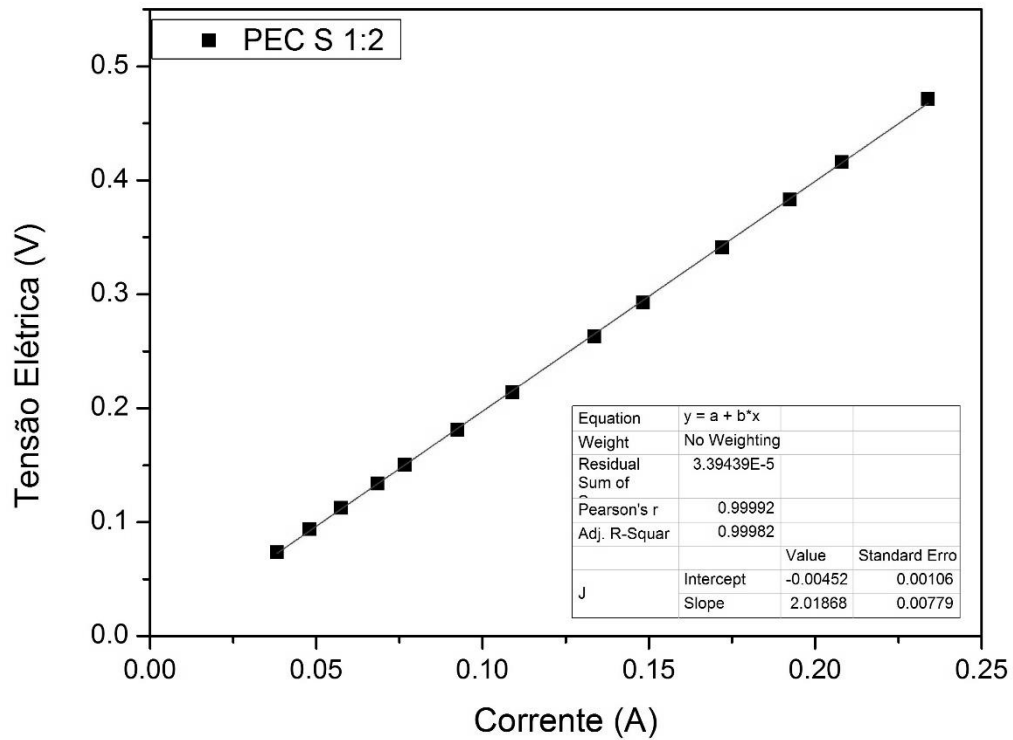


FIGURA B.6 - Comportamento tensão-corrente para membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:2 , em uma solução NaCl 3,5% a 25 °C.

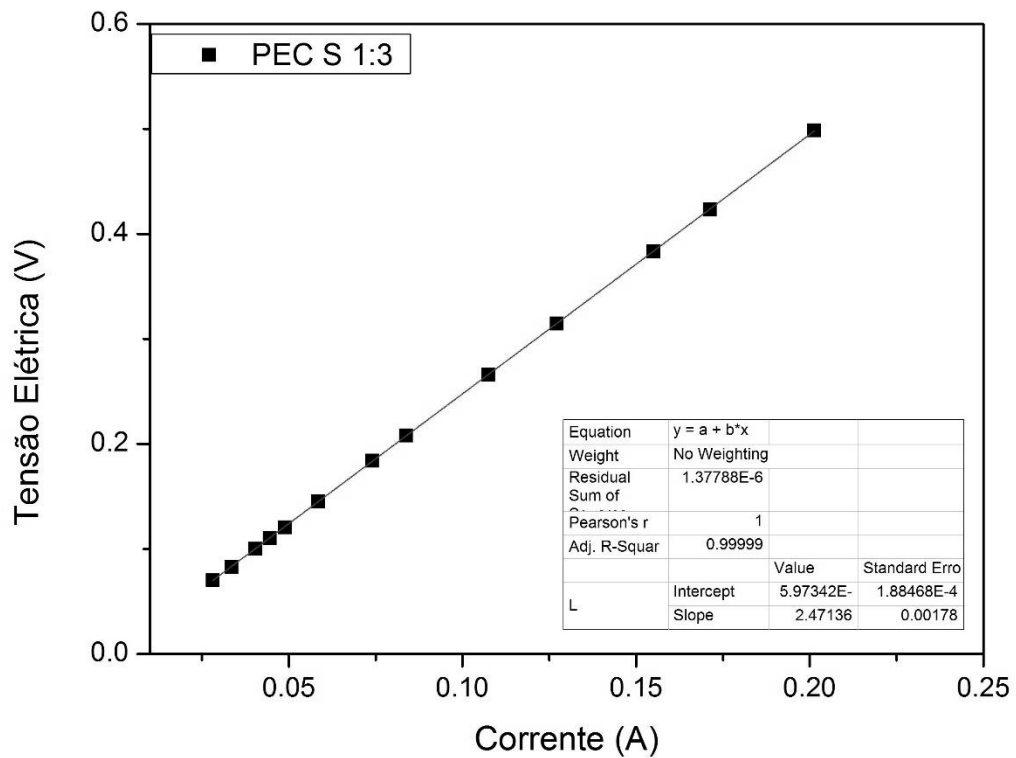


FIGURA B.7 - Comportamento tensão-corrente para membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:3 , em uma solução NaCl 3,5% a 25 °C.

APÊNDICE C – Estudo da liberação de sal de membranas modificadas com PEC a partir da condutividade da água em que as membranas estavam imersas.

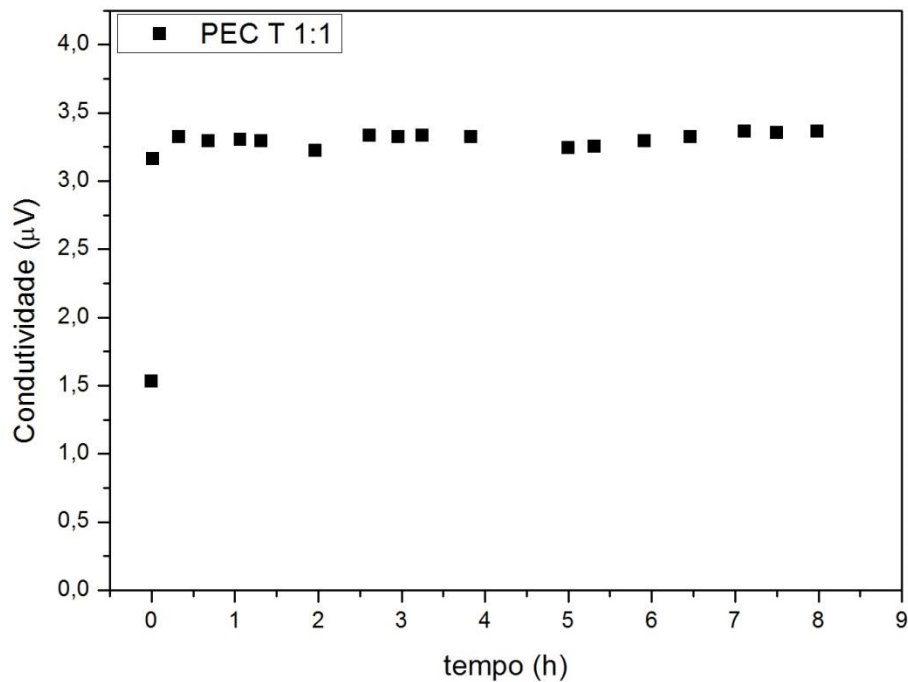


FIGURA C.1 - Comportamento da condutividade pelo tempo da água contendo membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:1.

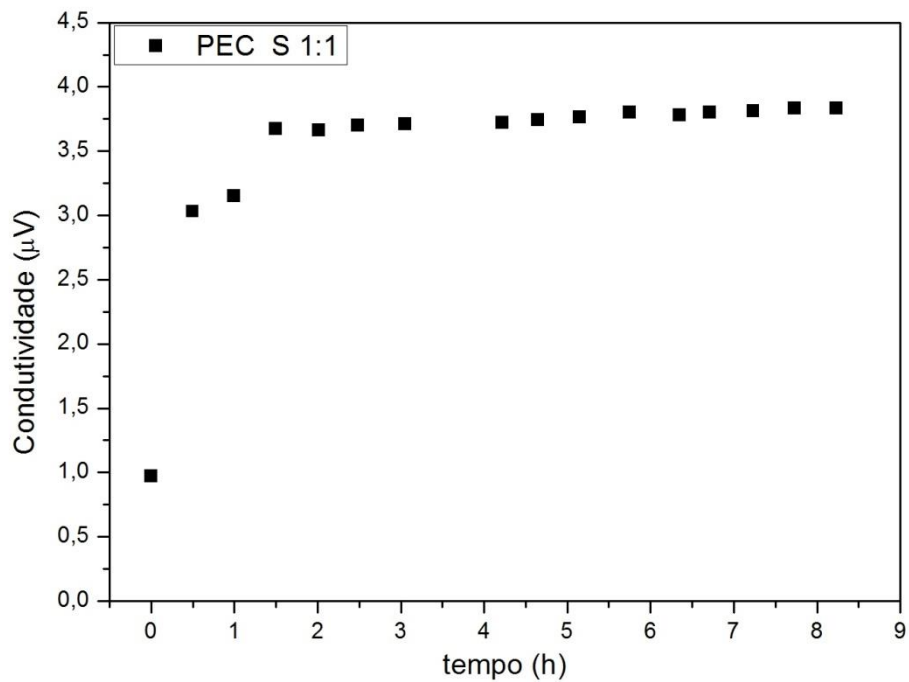


FIGURA C.2 - Comportamento da condutividade pelo tempo da água contendo membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:1.

APÊNDICE D – Gráficos dos dados obtidos a partir do ensaio de potencial de membrana.

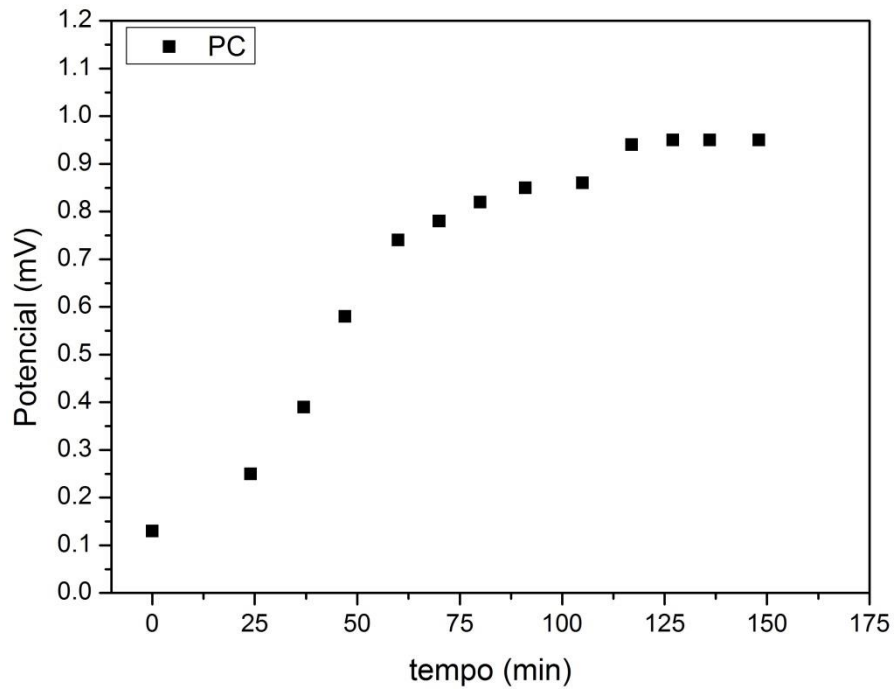


FIGURA D.1 - Variação do potencial de membrana com o tempo para a membrana de policarbonato pura.

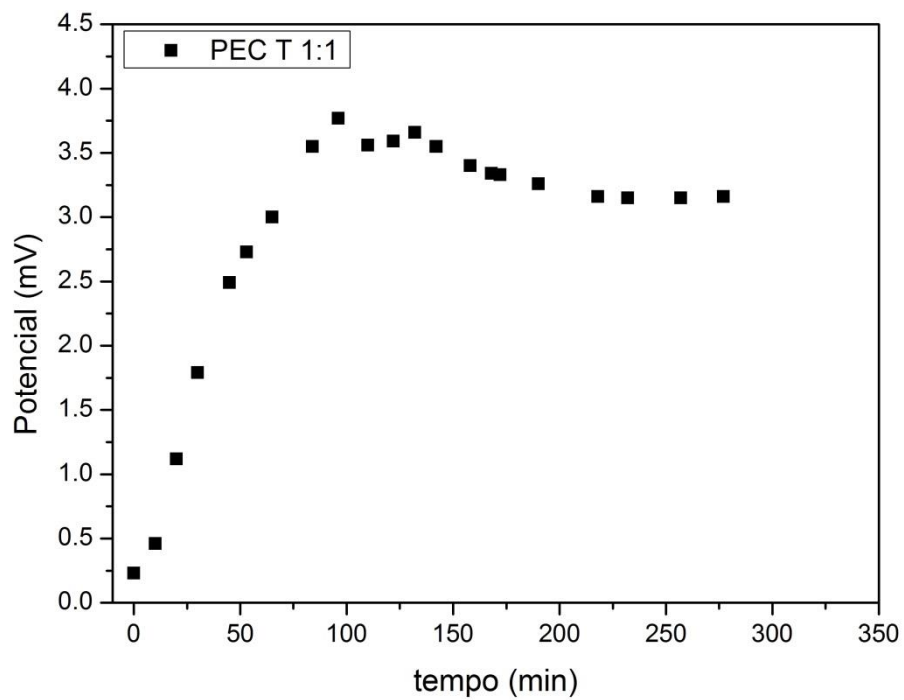


FIGURA D.2 - Variação do potencial de membrana com o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:1.

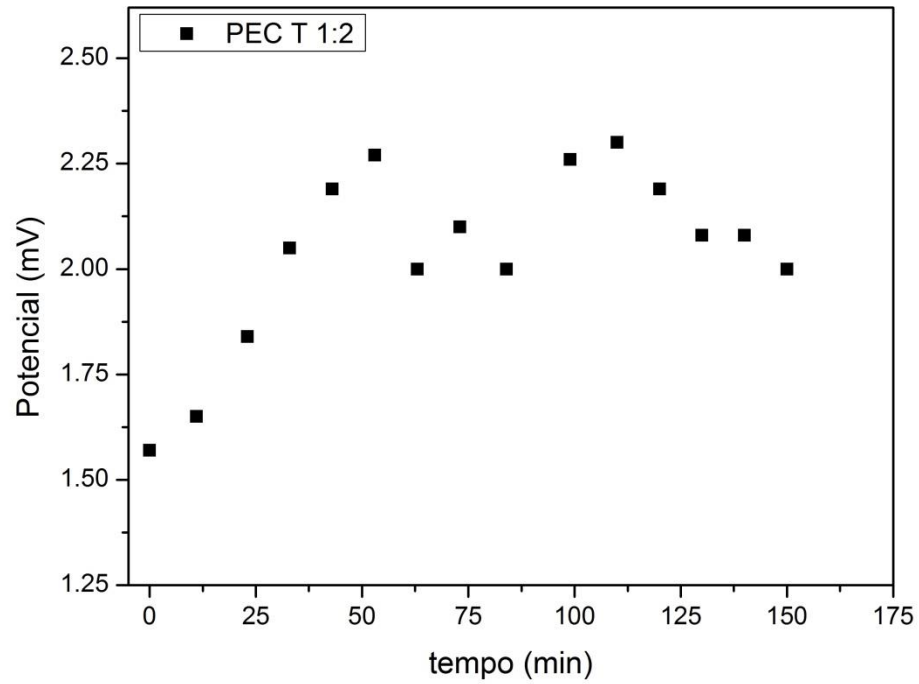


FIGURA D.3 - Variação do potencial de membrana com o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:2.

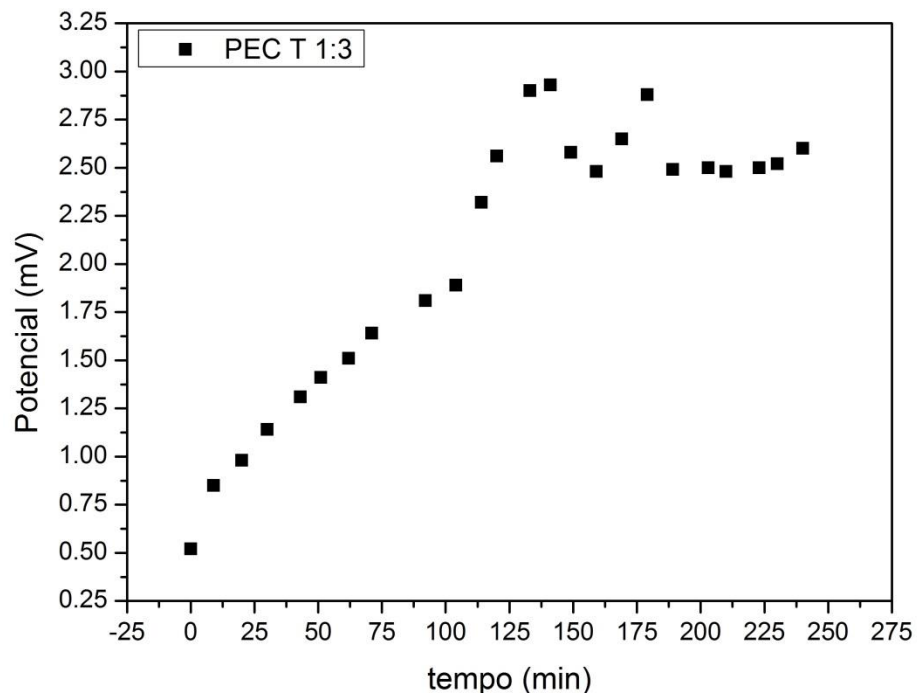


FIGURA D.4 - Variação do potencial de membrana com o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC T 1:3.

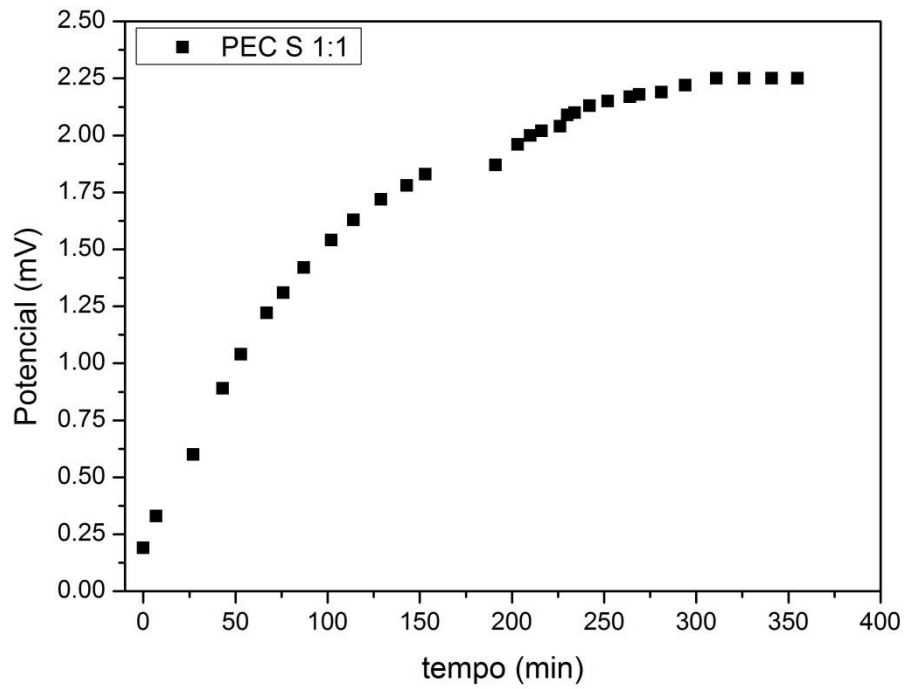


FIGURA D.5 - Variação do potencial de membrana com o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:1.

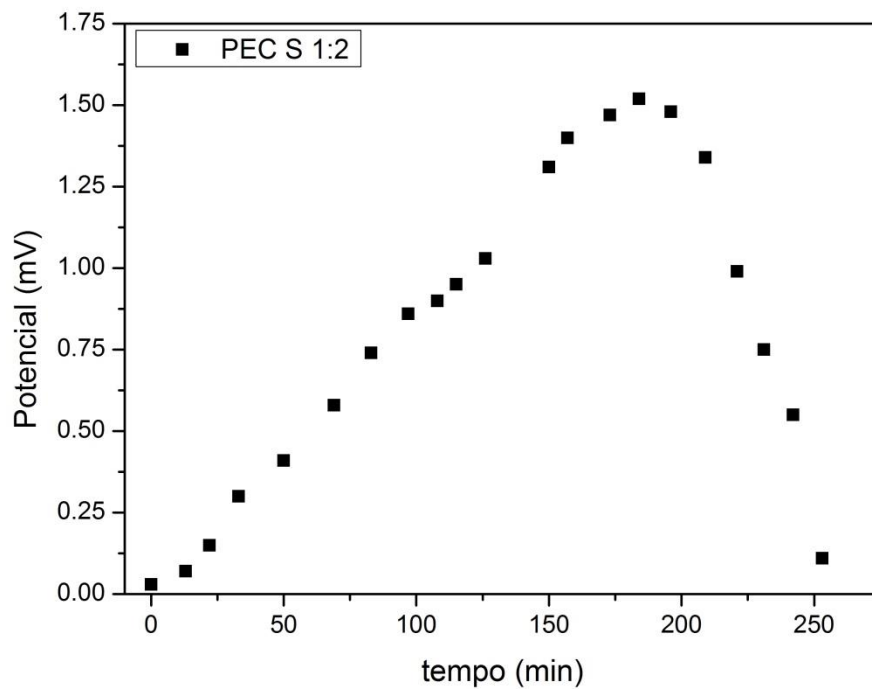


FIGURA D.6 - Variação do potencial de membrana com o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:2.

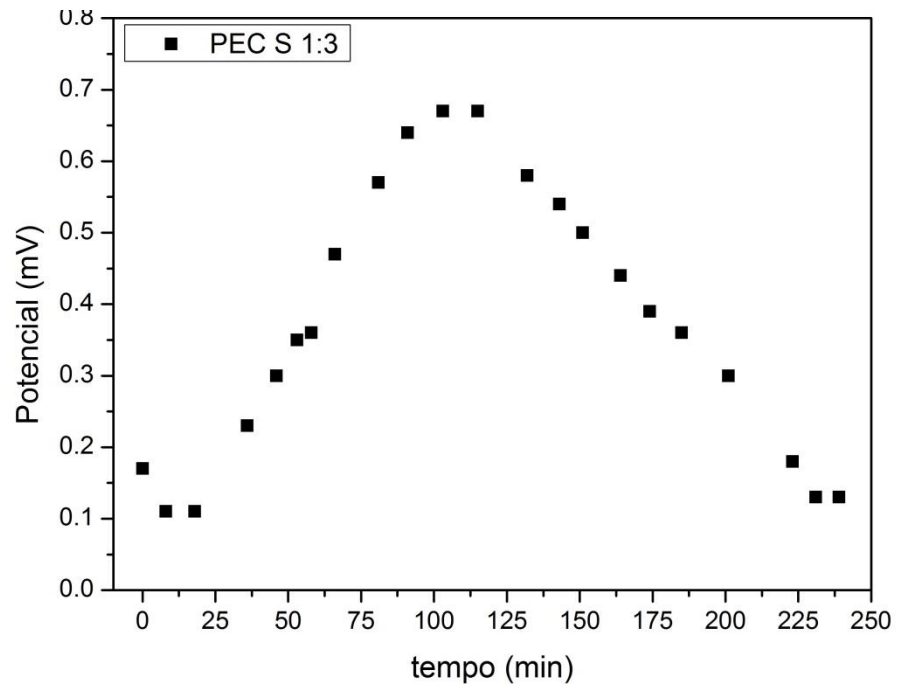


FIGURA D.7 - Variação do potencial de membrana com o tempo para a membrana de policarbonato modificada com PEC S 1:3.

APÊNDICE E – Microscopia das amostras do ensaio de microfiltração de *Saccharomyces cerevisiae*.

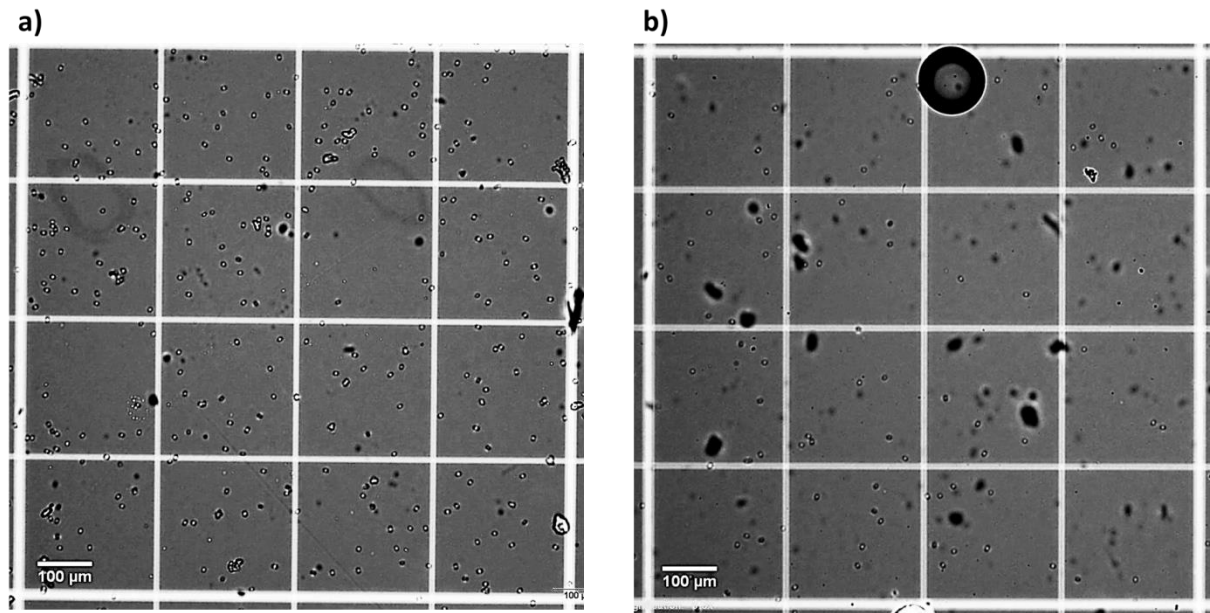


Figura E.1 – Microscopias de 0,1 µL (a) da solução de 1 g.L⁻¹ de fermento e (b) do filtrado da membrana de policarbonato sem modificação.

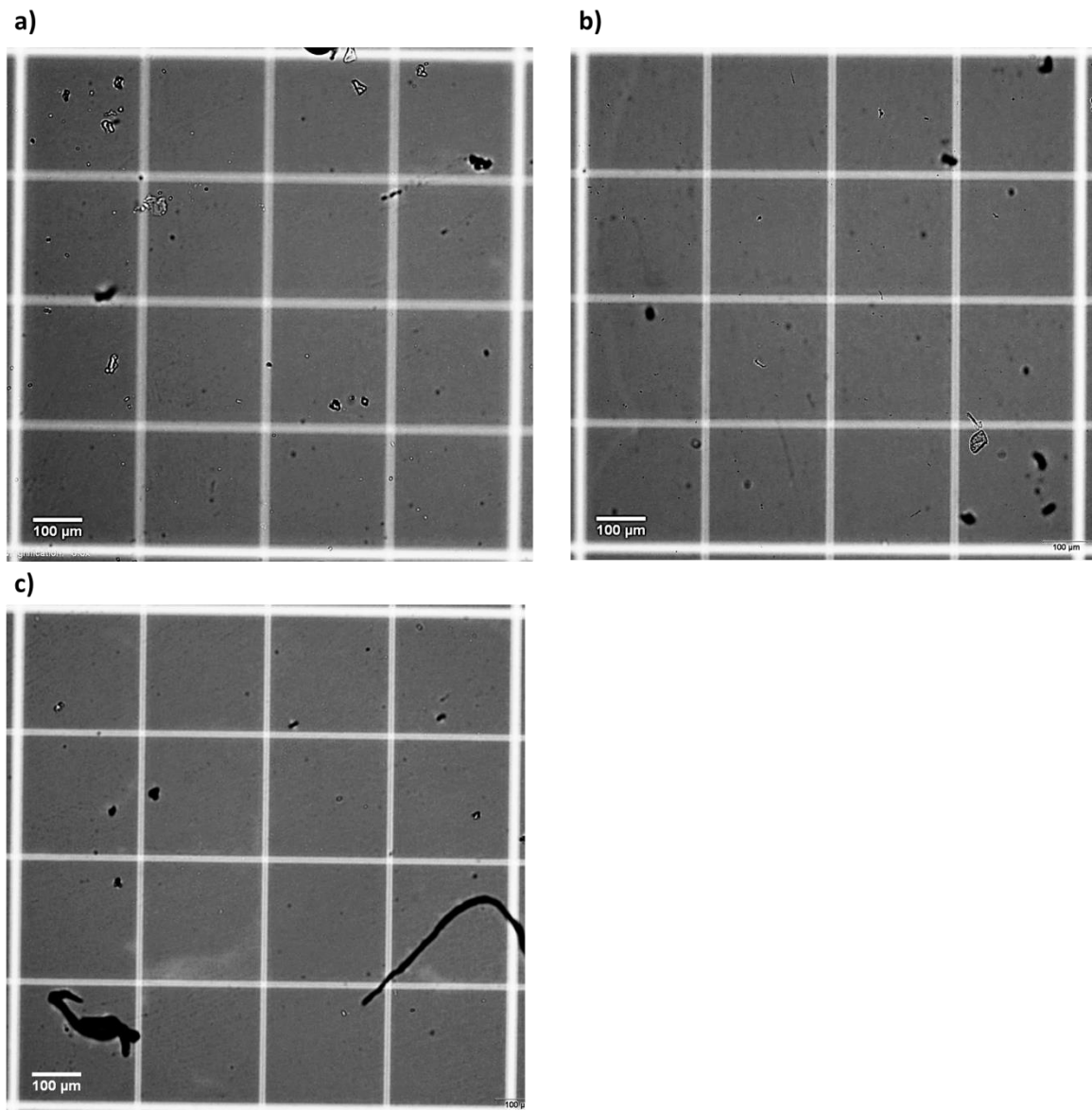


FIGURA E.2 – Microscopias de 0,1 µL do filtrado da membrana modificada por (a) PEC T 1:1 , (b) PEC T 1:2 e (c) PEC T 1:3.

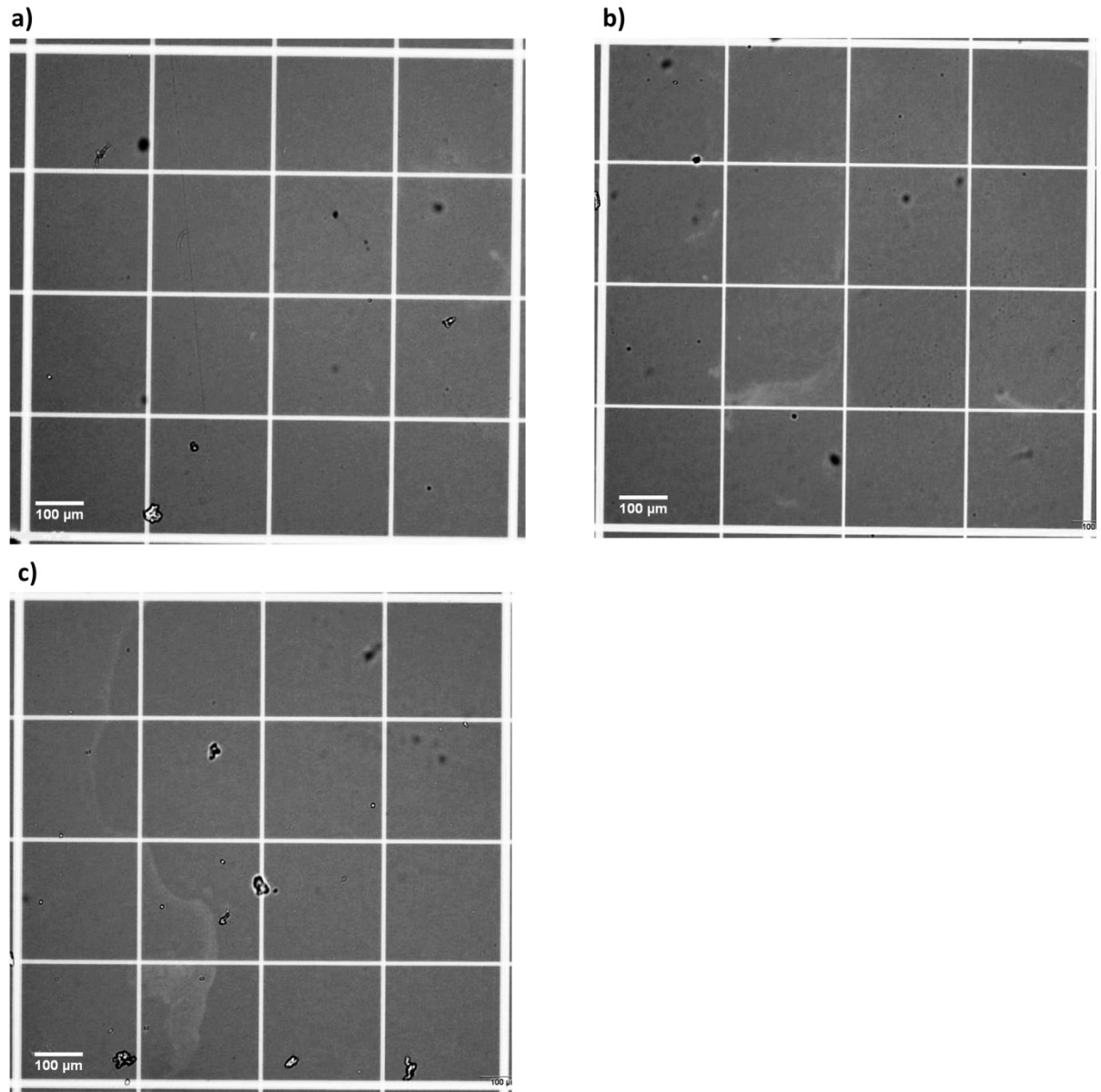


FIGURA E.3 – Microscopias de 0,1 μL do filtrado da membrana modificada por (a) PEC S 1:1 , (b) PEC S 1:2 e (c) PEC S 1:3.