



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE FÍSICA

LUCAS MACHADO ARRUDA

PROPRIEDADES FÍSICAS DE MEMBRANAS DE QUITOSANA

FORTALEZA

2010

LUCAS MACHADO ARRUDA

PROPRIEDADES FÍSICAS DE MEMBRANAS DE QUITOSANA

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo

Co-orientadora: MSc. Gardênia de Sousa Pinheiro

FORTALEZA

2010

LUCAS MACHADO ARRUDA

PROPRIEDADES FÍSICAS DE MEMBRANAS DE QUITOSANA

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Física da Universidade Federal do Ceará,
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Aprovada em: _____ / _____ / _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo (Orientador)

MSc. Gardênia de Sousa Pinheiro (Co-orientadora)

MSc. Júlio César Martins Ximenes

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio e compreensão durante o tempo que dediquei a este trabalho.

Ao meu orientador, professor Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível.

À co-orientadora deste trabalho, MSc. Gardênia de Sousa Pinheiro, que muito me ajudou ao responder minhas inúmeras dúvidas.

Aos meus professores do curso de graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, cujos ensinamentos espero levar para o resto da minha vida.

A Júlio Ximenes e Sara Honorato pelo auxílio que me deram na realização de parte dos experimentos incluídos neste trabalho.

Aos meus colegas do curso de Física por tornarem mais agradáveis os anos que passei como aluno de graduação.

RESUMO

As atividades, desde a exploração ao transporte, associadas ao petróleo, gás natural e outros hidrocarbonetos fluidos e seus derivados envolvem grandes riscos ambientais, face à possibilidade de contaminação do ar, dos solos e das águas por uma gama de compostos orgânicos altamente poluentes. A solução mais freqüentemente utilizada para resolver os problemas decorrentes da poluição por derramamento de derivados do petróleo é a utilização de substâncias químicas dispersantes, coagulantes e/ou a remoção mecânica do óleo que são pouco eficientes e de alto custo. Uma alternativa atraente é a biorremediação, que consiste na utilização de microorganismos imobilizados em matrizes biodegradáveis ou seus produtos capazes de degradar o petróleo. Matrizes de membranas e filmes de quitosana, puros ou com microorganismos imobilizados, vêm sendo utilizados como alternativa para vários tipos de aplicações, principalmente como adsorvente de poluente de águas. O estudo das propriedades físicas destas matrizes é portanto essencial para o desenvolvimento de produtos que reúnam não somente eficiências do processo de biorremediação, mas que também sejam resistentes aos diversos tipos de aplicações. Neste trabalho foram realizadas experimentos de análise térmica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, constante dielétrica e tensão uniaxial de membranas de quitosana preparadas pelo método de evaporação rápida a temperaturas da ordem de 94 °C e os resultados foram comparados com os obtidos com membranas preparadas por evaporação lenta obtidos anteriormente.

Palavras chave: quitosana, membranas, propriedades físicas.

ABSTRACT

The activities, from exploration to exportation, associated with petroleum, natural gas and other fluid hydrocarbons and their derivatives involve great environmental risks, given the possibility of contamination of the air, the soil and the water by a myriad of highly polluting organic compounds. The solution most frequently applied for solving the problems arising from the pollution caused by spills of the derivatives of petroleum is the utilization of dispersing, coagulant chemical substances and/or the mechanical removal of the oil, which are of little effectiveness and high cost. An attractive alternative is the bioremediation, which consists of the utilization of microorganisms immobilized in biodegradable matrices or their products capable of degrading the petroleum. Matrices of chitosan membranes and films, pure or with microorganisms immobilized are being utilized as alternatives for several kinds of applications, especially as adsorbent of water pollutants. The study of the physical properties of these matrices is therefore essential for the development of products that combine not only the efficiency of the process of bioremediation but that are also resistant to the various applications. In this work were made experiments of thermal analysis, infrared spectroscopy with Fourier transform, scanning electron microscopy, dielectric constant and uniaxial stress of chitosan membranes prepared by the method of fast evaporation at temperatures of the order 94 °C and the results were compared with those obtained with membranes prepared by the method of slow evaporation previously obtained.

Keywords: chitosan, membranes, physical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático das estruturas químicas da quitina (a) e da quitosana (b) (ARANAZ et al., 2009).....	15
Figura 2: Exemplos de curvas de TG (a) e DTG (b) (SKOOG, 2002).....	17
Figura 3: Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento de termogravimetria.....	17
Figura 4: Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento de DSC (SKOOG, 2002).....	18
Figura 5: Curva típica de DSC para o tereftalato de polietileno (SKOOG, 2002).....	19
Figura 6: Espectros de absorbância e transmitância do ácido láctico (STUART, 2004).....	21
Figura 7: Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento FTIR.....	22
Figura 8: Desenho esquemático do funcionamento da célula ATR.....	23
Figura 9: Desenho esquemático do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.....	24
Figura 10: a) $\sigma(\text{tensão}) = F(\text{força}) / A(\text{área})$; b) Deformação elástica; c) Curva típica $\sigma(\text{tensão}) \times \epsilon(\text{deformação})$; d) Materiais com propriedades elásticas diversas (CARVALHO, 2006).....	26
Figura 11: Fotografia do forno utilizado para a preparação de membranas por evaporação rápida.....	28
Figura 12: Fotografias dos equipamentos utilizados para a análise térmica: a) Equipamento STA 409C da Netzsch; b) Equipamento DSC 204F1 da Netzsch.....	29
Figura 13: Fotografia do equipamento FT Raman Vertex 70 da Bruker.....	30
Figura 14: Fotografia dos equipamentos utilizados no MEV: a) Equipamento VEJA/XMU da Tescan; b) Metalizadora MED 020 da Baltec.....	31
Figura 15: Fotografia do equipamento SL 1260 da Solartron.....	31
Figura 16: a) Desenho esquemático do circuito montado para a medida de constante dielétrica; b) Fotografia do módulo de medida com o circuito montado.....	32
Figura 17: Fotografias do equipamento de tensão uniaxial: a) Máquina de tensão dinâmica; b) Detalhe da membrana enquanto é efetuada a medida de tensão uniaxial.....	32
Figura 18: Fotografias de membranas de quitosana: a) Membrana preparada pelo método da evaporação lenta do solvente (CARVALHO, 2006); b) Membrana preparada pelo método da evaporação rápida do solvente.....	33
Figura 19: Termograma comparativo de TG.....	35

Figura 20: Termograma comparativo de DSC.....	36
Figura 21: a) Espectro de FTIR para uma membrana ER; b) Espectro de FTIR para uma membrana EL (CARVALHO, 2006).....	37
Figura 22: MEV das membranas preparadas por evaporação rápida (a) e evaporação lenta (b) (CARVALHO, 2006).....	38
Figura 23: Constante dielétrica para membranas preparadas por evaporação lenta (a) e evaporação rápida (b).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das principais perspectivas de aplicações da quitosana (RINAUDO, 2006).....	15
Tabela 2: Descrição dos picos de FTIR para as membranas de quitosana.....	38
Tabela 3: Resultados das medidas de tensão uniaxial.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR – *Attenuated total reflection* (reflexão total atenuada).

DSC – *Differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varredura).

EL – Membrana de quitosana preparada pelo método de evaporação lenta do solvente.

ER – Membrana de quitosana preparada pelo método de evaporação rápida do solvente.

FA – Fração de acetilação.

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier).

GA – Grau de acetilação.

GD – Grau de desacetilação.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

PADETEC – Parque de desenvolvimento tecnológico.

TG – *Thermogravimetry* (termogravimetria).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Quitosana.....	14
2.2. Caracterização física.....	16
2.2.1. Análise térmica.....	16
2.2.1.1. Análise termogravimétrica.....	16
2.2.1.2. Calorimetria diferencial de varredura.....	18
2.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	20
2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	23
2.2.4. Constante dielétrica.....	24
2.2.5. Tensão uniaxial.....	25
3. OBJETIVOS.....	27
3.1. Objetivos específicos.....	27
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	28
4.1. Obtenção da membrana de quitosana.....	28
4.2. Caracterização física da membrana de quitosana.....	29
4.2.1. Análise térmica.....	29
4.2.1.1. Análise termogravimétrica.....	29
4.2.1.2. Calorimetria diferencial de varredura.....	29
4.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	30
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	30
4.2.4. Constante dielétrica.....	31
4.2.5. Tensão uniaxial.....	32
5. RESULTADOS.....	33
5.1. Obtenção da membrana de quitosana.....	33
5.2. Caracterização física da membrana de quitosana.....	34
5.2.1. Análise térmica.....	34
5.2.1.1. Análise termogravimétrica.....	34
5.2.1.2. Calorimetria diferencial de varredura.....	35
5.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	36
5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	38
5.2.4. Constante dielétrica.....	38

5.2.5. Tensão uniaxial.....	40
6. CONCLUSÃO.....	41
7. BIBLIOGRAFIA.....	42

1. INTRODUÇÃO

Apesar da crescente demanda e desenvolvimento constante de métodos alternativos e menos poluentes de produção de energia, a indústria petrolífera é e continuará sendo, enquanto mais atraente economicamente, a principal fonte de energia que alimenta a economia moderna. Os elevados riscos ambientais presentes nas diversas etapas do processo de produção e tratamento do petróleo demandam métodos eficientes de remediação dos frequentes acidentes ocorridos durante este processo. Dentre os métodos desenvolvidos atualmente, a biorremediação desponta como uma excelente alternativa, pois os biofiltros utilizados são biodegradáveis, baratos e de simples produção.

Uma excelente candidata a componente para a produção de biofiltros é a quitosana, polissacarídeo natural pouco abundante na natureza, mas facilmente obtido a partir da quitina, abundante na natureza e de fácil obtenção em laboratório e indústria. A quitosana obtida em laboratório é frequentemente convertida em membrana, formato que possibilita aplicações imediatas diversas. Usualmente membranas de quitosana são produzidas em laboratório através de um lento processo de evaporação de uma solução de quitosana em pó em água e ácido acético. Em busca de uma produção mais eficiente e que possibilitasse uma produção de membranas em uma escala industrial, viabilizando assim sua utilização em larga escala, foi desenvolvido no Parque de desenvolvimento tecnológico (PADETEC) um equipamento de secagem rápida da solução de quitosana.

Uma análise profunda das características físicas da quitosana faz-se necessária para o aperfeiçoamento da sua utilização como agente remediador. Neste trabalho foram realizadas medidas de análise térmica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, constante dielétrica e tensão uniaxial.

De posse destes resultados, realizou-se uma comparação entre as propriedades físicas das membranas preparadas por evaporação lenta e as das preparadas por evaporação rápida, quando se observou claramente as discrepâncias nas propriedades físicas das membranas de quitosana preparadas por métodos de secagem diferentes, como observado em trabalhos anteriores (SRINIVASA, 2004).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados aspectos teóricos necessários à compreensão do assunto tratado neste trabalho. A quitosana será apresentada, sendo brevemente discutidos sua composição química, métodos de obtenção e aplicações. Em seguida será feito um embasamento teórico das técnicas utilizadas na caracterização física da quitosana realizada neste trabalho.

2.1. Quitosana

A quitosana é o principal derivado da quitina, segundo polímero mais abundante na natureza depois da celulose (RINAUDO, 2006). Diferente desta, a quitosana não ocorre em abundância, sendo encontrada apenas na parede celular de alguns fungos da família Mucoraceae (ARANAZ et al., 2009). Apesar disso a quitosana vem sendo nos últimos anos objeto constante de pesquisas científicas em áreas diversas devido à sua versatilidade e facilidade de obtenção, pois ela pode ser imediatamente adquirida a partir da quitina, presente em uma grande variedade de exoesqueletos de insetos e crustáceos, além de paredes celulares de fungos (ARANAZ et al., 2009).

O processo de obtenção da quitosana, polissacarídeo linear composto por uma combinação de monômeros N-acetil-2-amino-2-deoxi-D-glucose e 2-amino-2-deoxi-D-glucose, consiste na desacetilação da quitina, polímero semelhante à quitosana constituído em sua totalidade por monômeros N-acetil-2-amino-2-deoxi-D-glucose. A desacetilação da quitina geralmente não é completa, o que acarreta a estrutura copolimérica da cadeia da quitosana, formada por monômeros acetilados e monômeros desacetilados. As estruturas químicas de quitina e quitosana são comparadas na figura 1.

A presença de grupos amina livres ao longo da cadeia da quitosana, em contraste com a quitina, proporciona a esse polímero a propriedade de ser solúvel em solventes ácidos aquosos, devido à protonação desses grupos. Esta propriedade confere à quitosana mais uma gama de aplicações nos setores farmacêutico, biomédico e estético (RINAUDO, 2006). Na Tabela 1 são mostradas as perspectivas de aplicações da quitosana, separadas por área.

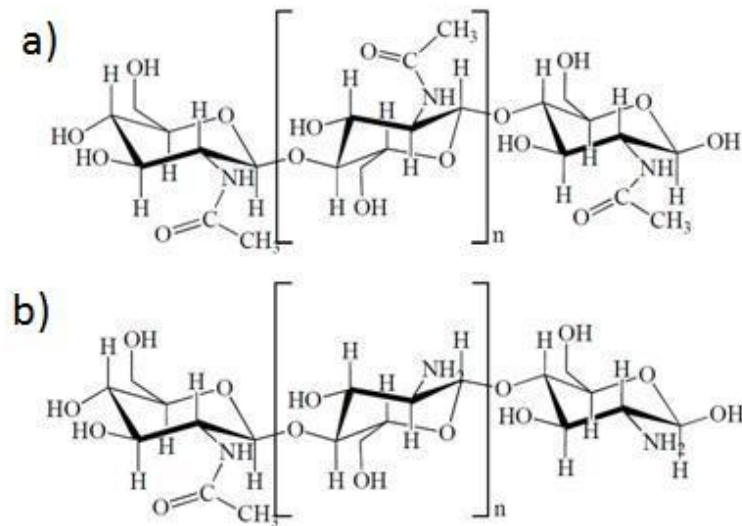


Figura 1: Desenho esquemático das estruturas químicas da quitina (a) e da quitosana (b) (ARANAZ et al., 2009).

Tabela 1: Resumo das principais perspectivas de aplicações da quitosana (RINAUDO, 2006).

Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> Mecanismo de defesa em plantas Estimulante de crescimento de plantas Revestimento de sementes Liberação pré-definida de nutrientes no solo
Tratamento de água	<ul style="list-style-type: none"> Floculante para clareamento de água Remoção de íons metálicos Polímero ecológico (remoção de polímeros sintéticos) Redução de odores
Alimentos	<ul style="list-style-type: none"> Não digerível pelo ser humano (fibra dietética) Anexa lipídeos (redução de colesterol) Conservante Engrossador e estabilizador para molhos Revestimento antibacterial e fungistático para frutas
Cosméticos	<ul style="list-style-type: none"> Mantém a umidade da pele Tratamento de acne Aumenta a flexibilidade dos cabelos Reduz a eletricidade estática nos cabelos Cuidados bucais (pasta de dente, chiclete)
Biofarmacêuticos	<ul style="list-style-type: none"> Imunológico Antitumoral Hemostático e anticoagulante Bacteriostático e bactericida

A estrutura da quitosana é definida pela quantidade total de monômeros desacetilados presentes, bem como sua distribuição ao longo da cadeia polimérica. A fração molar de monômeros acetilados na quitosana é expressa pelo grau de N-acetilação (GA) ou fração de acetilação (FA). Também é frequentemente utilizado para a definição da quitosana a fração molar de monômeros desacetilados, expresso como grau de desacetilação (GD) (ARANAZ et al., 2009).

2.2. Caracterização física

2.2.1. Análise térmica

O termo análise térmica descreve um conjunto de técnicas que têm por objetivo medir as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus derivados em função da temperatura enquanto ela é submetida a uma variação de temperatura controlada (SKOOG, 2002). Estas técnicas nos permitem obter informações precisas acerca das propriedades térmicas da substância, como a variação de massa com a temperatura e transições de fase. As técnicas de análise térmica mais frequentemente utilizadas são a análise termogravimétrica ou termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Neste trabalho foram realizadas medidas de TG e DSC.

2.2.1.1. Análise termogravimétrica

Termogravimetria, TG (*thermogravimetric analysis*), é a técnica na qual uma amostra da substância é submetida a uma variação de temperatura controlada enquanto é medida a variação da sua massa. Associada à termogravimetria está a termogravimetria diferencial, DTG (*differential thermogravimetric analysis*), na qual se mede a variação da derivada da massa da substância pela temperatura. A curva que representa a massa ou a porcentagem da massa em função da temperatura é denominada termograma, ou curva de decomposição térmica. Na figura 2 estão representadas as curvas de TG e DTG de uma mistura de íons de cálcio, estrôncio e bário.

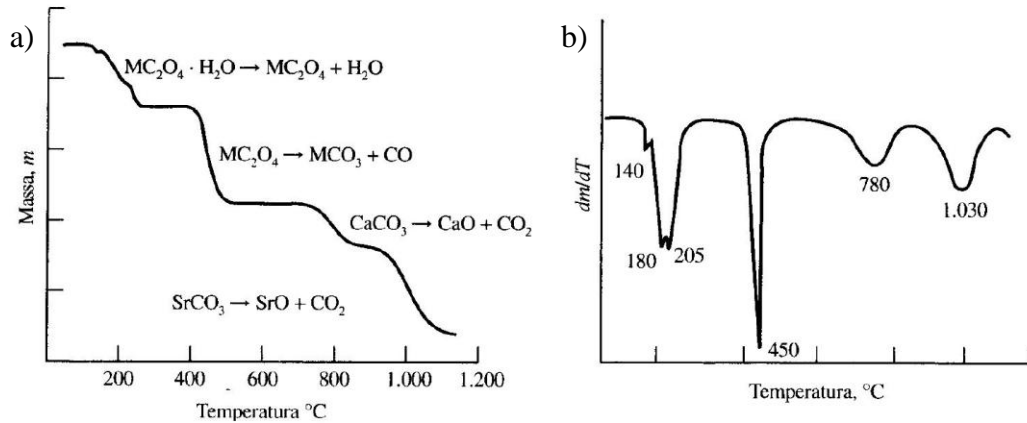


Figura 2: Exemplos de curvas de TG (a) e DTG (b) (SKOOG, 2002).

As curvas mostram quatro decomposições sucessivas da amostra. Na curva de TG (figura 2a) observa-se o comportamento da massa da amostra com a temperatura enquanto na curva de DTG (figura 2b) observam-se as velocidades com que as decomposições ocorrem, bem como suas faixas de temperatura.

Os instrumentos utilizados em uma análise termogravimétrica são constituídos basicamente de um forno, uma balança e um sistema de gases que proporcionam uma atmosfera inerte, ideal para uma análise deste tipo. Na figura 3 apresenta-se um esquema simples dos componentes de um instrumento de análise termogravimétrica.

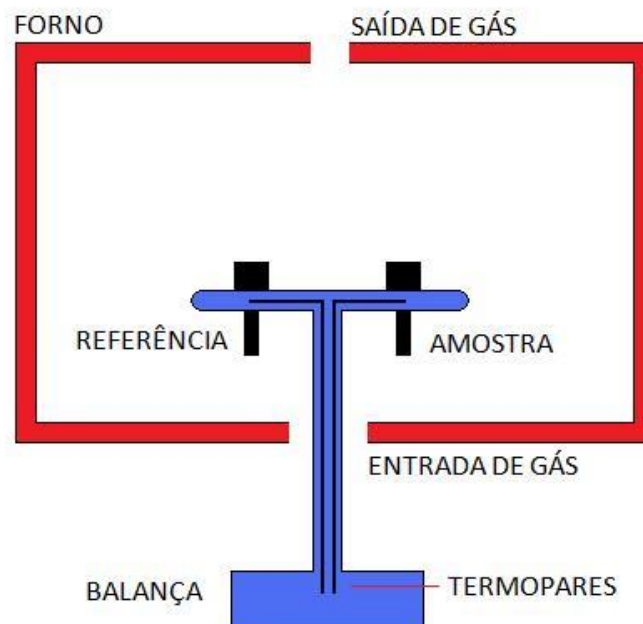


Figura 3: Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento de termogravimetria.

No caso da análise termogravimétrica a referência mostrada na figura não se faria necessária, mas como o equipamento é capaz de realizar simultaneamente medidas de termogravimetria e medidas de análise térmica diferencial, é necessário que se coloque um cadinho no local destinado à referência.

As aplicações da análise termogravimétrica são mais limitadas que as outras análises térmicas. Por medirem variações de massa, essas análises são limitadas à detecção de reações de decomposição e oxidação e processos de evaporação ou sublimação. A sua aplicação principal é encontrada no estudo de polímeros, pois os termogramas proporcionam informações importantes acerca dos mecanismos de decomposição de preparações poliméricas diversas (SKOOG, 2002).

2.2.1.2. Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura é a técnica de análise térmica mais empregada. Nesta técnica mede-se a diferença entre a quantidade de calor transferida a uma substância e a uma referência em função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlado (SKOOG, 2002). Trata-se, portanto, de um método térmico no qual se mede o fluxo de calor entre a amostra e uma referência. A figura 4 mostra um esquema do equipamento de medida de DSC.

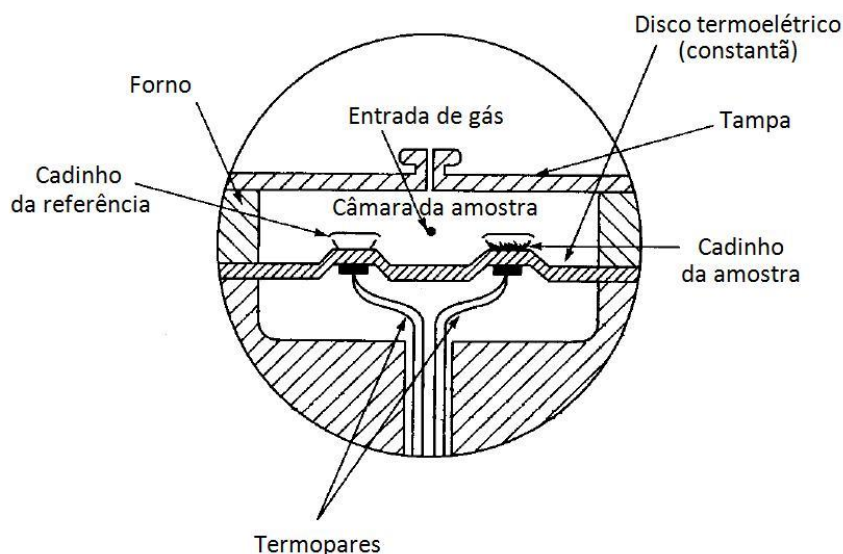


Figura 4: Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento de DSC (SKOOG, 2002).

Pode-se observar na figura que a amostra e a referência são mantidas no mesmo ambiente controlado, a câmara da amostra. Esta câmara será aquecida através do aquecimento do disco termoelétrico sob os cadinhos da amostra e da referência. Sensores de fluxo são responsáveis por identificarem as variações do fluxo de calor para os cadinhos, de onde se origina a curva de DSC. Uma curva típica de DSC para o tereftalato de polietileno é mostrada na figura 5.

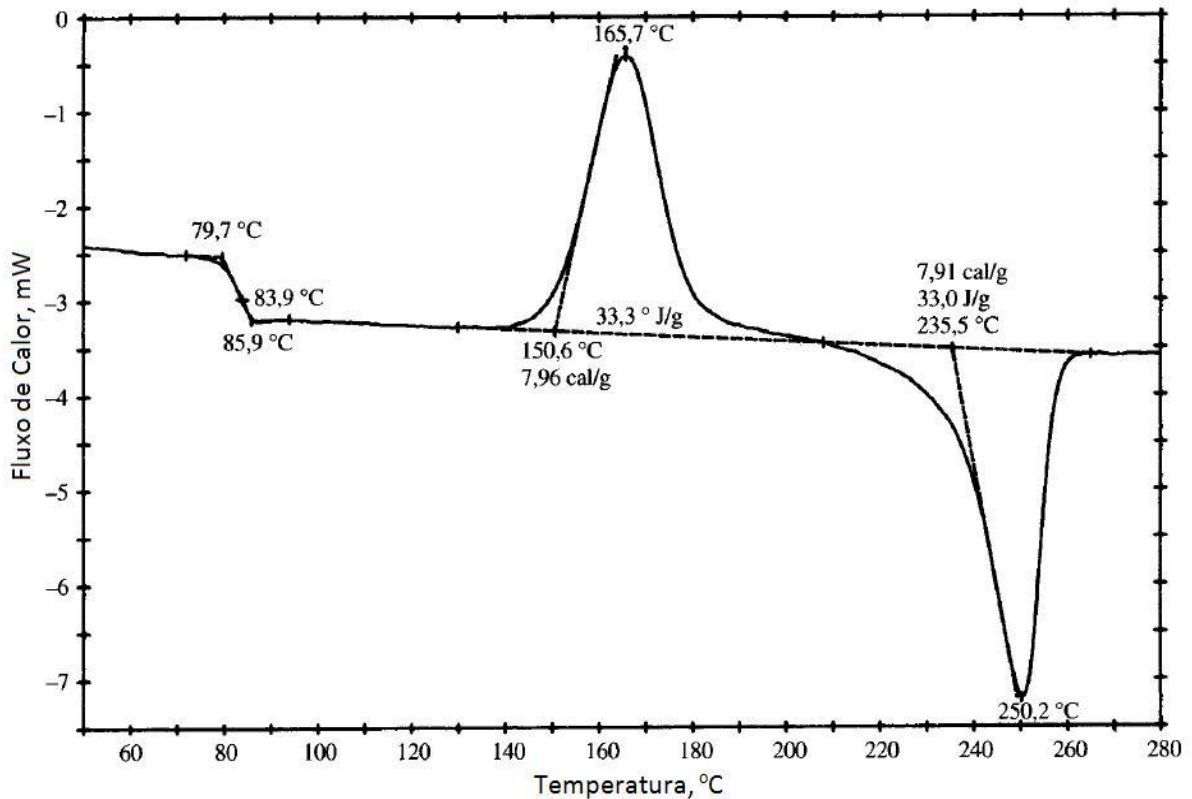


Figura 5: Curva típica de DSC para o tereftalato de polietileno (SKOOG, 2002).

Da figura observa-se que uma análise de DSC é capaz de extrair um grande número de informações sobre a amostra em uma única curva. Podem-se diferenciar e determinar a magnitude de reações exotérmicas e endotérmicas, dependendo do sentido e da altura do pico em relação à linha de base, constatar transições vítreas através de alterações na linha de base, além de outras informações que não se encontram explícitas neste exemplo. É uma análise capaz de detectar tanto mudanças físicas como químicas.

2.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Esta espectroscopia analisa a interação de uma onda eletromagnética com comprimento de onda na região do infravermelho com a amostra. Ao incidir sobre a amostra a radiação eletromagnética pode ser absorvida pela substância estudada. Para que ocorra absorção faz-se necessário que haja uma variação no momento de dipolo elétrico da molécula, o que ocorre devido a modificações do movimento vibracional ou rotacional das moléculas que constituem a substância analisada. Quando ocorre uma absorção, é gerado um pico no espectro da substância. A energia em que o pico ocorre corresponde a um modo normal de vibração de uma molécula da amostra (STUART, 2004). No espectro de absorção esse pico é um máximo e no espectro de transmitância é um mínimo. Na figura 6 se apresentam exemplos de espectros de absorção e de transmissão para o ácido acético.

Cada banda vibracional na figura 6 é característica de uma determinada ligação química ou grupo funcional, permitindo assim a obtenção de informações acerca da composição química da substância analisada apenas pela análise do comprimento de onda da radiação infravermelha incidente em que ocorre absorção devido a um modo normal de vibração de uma molécula da amostra.

Em casos em que não se conhece a substância analisada é possível encontrar a composição dela comparando o espectro obtido com um espectro em uma base de dados e selecionando o que mais se aproxima do desejado.

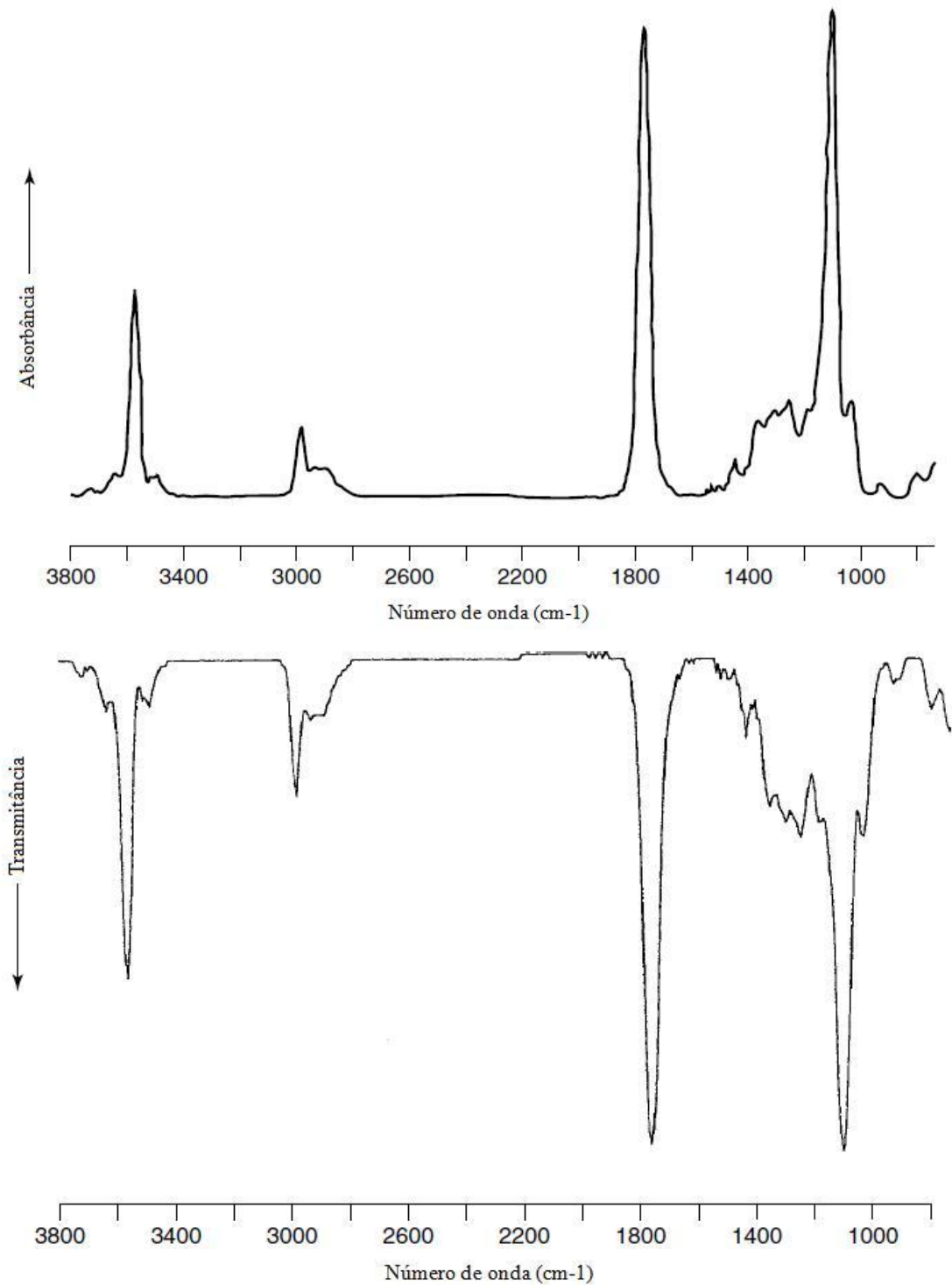


Figura 6: Espectros de absorvância e transmitância do ácido láctico (STUART, 2004).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica comercialmente empregada desde os anos 40. Um grande impulso, entretanto, foi dado na espectroscopia de infravermelho com a introdução de espectrômetros com transformada de Fourier. Esses equipamentos possuíam um

interferômetro e empregavam o processo matemático da transformada de Fourier, possibilitando medidas mais rápidas e obtenção de espectros infravermelhos de melhor qualidade (STUART, 2004). Na figura 7 apresenta-se o esquema de funcionamento de uma medida em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

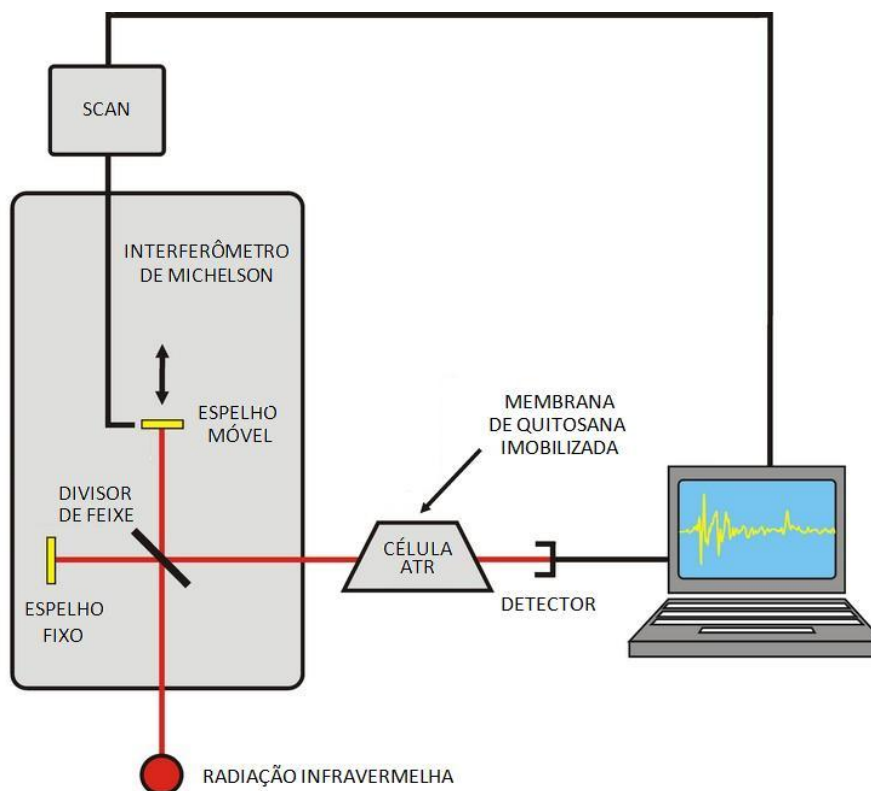


Figura 7: Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento FTIR.

A radiação infravermelha policromática é aplicada em um interferômetro de Michelson, onde ela incide sobre um divisor de feixe que reflete 50% da radiação incidente em direção a um espelho fixo a 90° e permite a passagem de 50% da radiação incidente em direção a um espelho móvel. Os dois feixes são então refletidos e incidem novamente sobre o divisor de feixes. Agora uma parte do feixe será deslocada na direção da amostra e outra parte irá voltar na direção da fonte. A radiação resultante que incidirá sobre a amostra dependerá então da distância do espelho móvel em relação ao espelho fixo, pois os feixes provenientes destes dois espelhos podem interferir construtivamente ou destrutivamente. A radiação que incidirá na amostra será então basicamente monocromática, uma vez que o interferômetro funcionará como um filtro de comprimentos de onda, deixando que ocorra interferência construtiva para um determinado comprimento de onda enquanto os outros interferem destrutivamente. A variação da posição do espelho móvel resultará portanto na variação do

comprimento de onda da radiação incidente na amostra, possibilitando a varredura de comprimentos de onda.

Após este processo, o feixe incide sobre a célula ATR, esquematizada na figura 8, que contém a membrana de quitosana. A célula ATR (*attenuated total reflection*) é frequentemente usada para medidas em membranas, pois elas são muito finas para a realização da medida tradicional de transmissão.

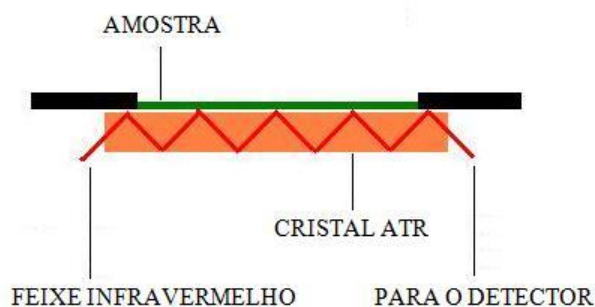


Figura 8: Desenho esquemático do funcionamento da célula ATR.

Na célula ATR o feixe é refletido sucessivamente de modo que ele incida sobre a amostra diversas vezes. Isso proporciona um resultado melhor ao se analisar filmes e membranas.

2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a visualização da superfície da amostra com uma ampliação da ordem de 5 a 1.000.000 de vezes (LIU, 2005). Nesta técnica um feixe é emitido a partir de um canhão de elétrons cujo cátodo é um filamento de tungstênio. A figura 9 mostra um desenho esquemático do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.

O feixe de elétrons é deslocado por bobinas nos eixos x e y, de modo que a amostra é varrida em um padrão em que um eixo é completamente percorrido enquanto é deslocado lentamente o outro eixo. Ao incidir sobre a amostra o feixe interage com a sua superfície de modo que parte dos elétrons é espalhado e capturado por um detector. Os elétrons espalhados podem ser retroespalhados, quando interagem elasticamente com a amostra; ou secundários, quando interagem inelasticamente; sendo utilizado um detector específico para cada

espalhamento. O padrão de espalhamento é detectado e a partir dele é reconstruída a topografia da superfície da amostra.

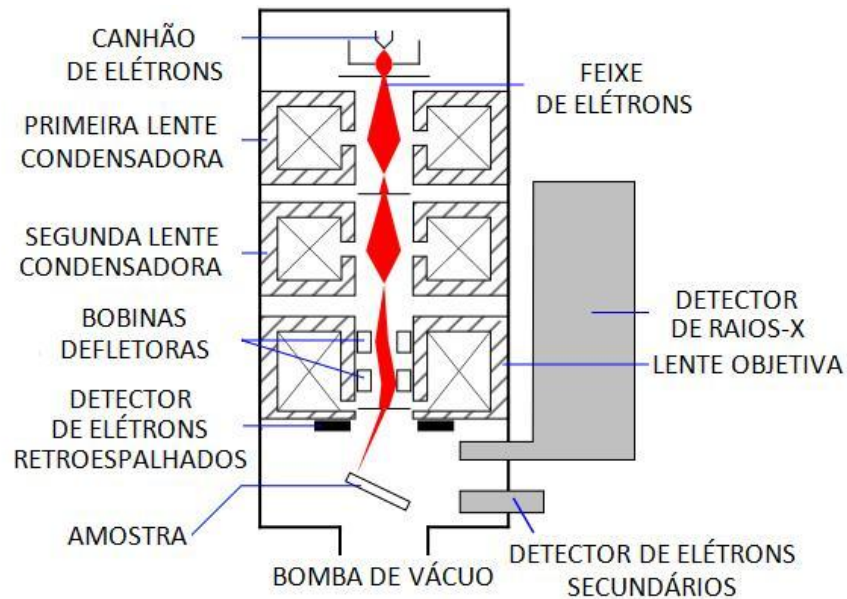


Figura 9: Desenho esquemático do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.

A amostra analisada no microscópio deve ser um condutor elétrico. Ao analisarmos um material que não conduz eletricidade deve-se ter o cuidado de revesti-lo com uma fina camada de material condutor, impedindo assim o acúmulo de carga em pontos da amostra, o que afetaria a imagem. Esse revestimento deve ser de espessura tal que não impeça a visualização de detalhes de estruturas da superfície da amostra, por isso são utilizados materiais maleáveis, como o ouro.

2.2.4. Constante dielétrica

O conhecimento da constante dielétrica é de fundamental importância na determinação das características elétricas de qualquer material dielétrico. A parte real da constante dielétrica de um material é dada pela relação entre a permissividade do dielétrico e a permissividade do vácuo:

$$E' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1)$$

Além de possibilitar o conhecimento do que ocorre quando o dielétrico está sujeito a um campo elétrico externo \vec{E} através da relação:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2)$$

pode-se extrair da constante dielétrica de um material informações sobre o seu arranjo elétrico, pois ε é característico de cada material, ou seja, entre outros fatores, de sua estrutura molecular.

2.2.5. Tensão uniaxial

A medida de tensão uniaxial visa analisar as propriedades mecânicas de um material, ou seja, analisar o comportamento do material ao receber influências mecânicas externas. Esta análise permite obter as características elásticas de um material, como elasticidade, tensão de ruptura e deformação.

A medida consiste em aplicar uma força que aumenta a uma taxa constante no corpo de prova (figura 10a), o qual sofrerá uma deformação inicial (figura 10b) e em seguida romperá. A velocidade da deformação dependerá das características elásticas do material. A tensão de ruptura é avaliada pela carga aplicada por unidade de área da seção transversal do corpo de prova no momento da ruptura e a deformação representa a variação percentual do comprimento do corpo de prova no momento da ruptura (CARVALHO, 2006). O módulo de elasticidade de Young é definido como a tensão dividida pela deformação do corpo de prova enquanto na região elástica, onde não há deformação permanente do material estudado. Nesta região o material apresenta uma deformação proporcional à tensão, de modo que em um gráfico de tensão por deformação esta região seja representada por uma linha reta. Ao sair desta região adentra-se a região plástica do material, onde as deformações são irreversíveis e as curvas de deformação por tensão, imprevisíveis. Na figura 10c apresenta-se um exemplo de curva típica de deformação por tensão e na figura 10d diversas curvas são comparadas para materiais de características elásticas diferentes.

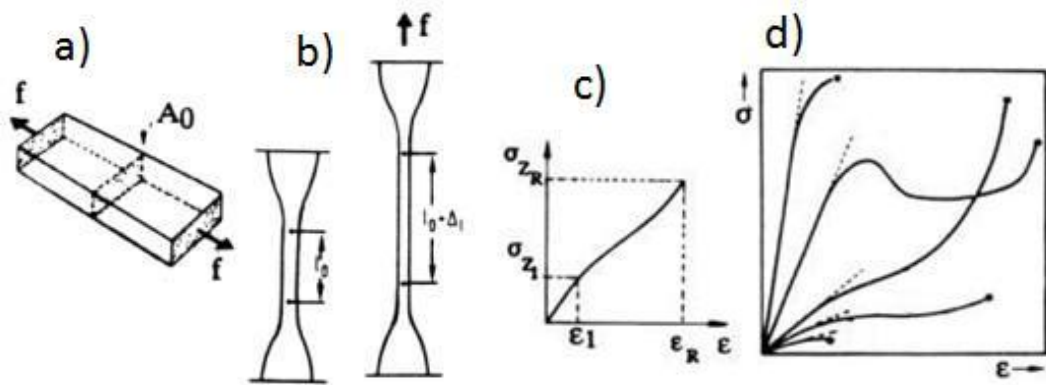


Figura 10: a) σ (tensão) = F (força) / A (área); b) Deformação elástica; c) Curva típica σ (tensão) x ϵ (deformação); d) Materiais com propriedades elásticas diversas (CARVALHO, 2006).

A resistência à tração e a deformação na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com grande teor de ligações cruzadas, como os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços, já os elastômeros e as espumas flexíveis tem deformação na ruptura muito maior. A parte inicial em linha reta da curva de tensão vs. deformação, onde o material exibe perfeita elasticidade, representa o desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes (CARVALHO, 2006).

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a análise das propriedades físicas da membrana de quitosana preparada por evaporação rápida do solvente. Para tal foram empregados como métodos de análise: análises térmicas, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, medida de constante dielétrica e medida de tensão uniaxial.

3.1. Objetivos específicos

- Produção de membranas preparadas por evaporação rápida do solvente;
- Caracterização das propriedades físicas das membranas assim preparadas;
- Comparação destas propriedades com as propriedades de membranas preparadas por evaporação lenta;
- Analisar se as propriedades físicas da membrana de quitosana preparada por evaporação rápida a fazem boa candidata a componente para a produção de biofiltros.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os métodos experimentais deste trabalho consistem na produção de membranas de quitosana e na análise das propriedades físicas destas membranas. Foram analisadas propriedades térmicas, vibracionais, superficiais, elétricas e mecânicas das membranas preparadas. Neste capítulo serão discutidos os procedimentos empregados em cada uma destas etapas.

4.1. Obtenção da membrana de quitosana

As membranas de quitosana foram obtidas a partir de uma solução com 4% (p/v) de quitosana em pó e 1% (v/v) de ácido acético em água. Esta solução foi aquecida a cerca de 90 °C em um forno (figura 11) desenvolvido no PADETEC especialmente para a produção de membranas de quitosana. A solução é despejada em uma placa metálica e colocada no forno por um período de 60 minutos.



Figura 11: Fotografia do forno utilizado para a preparação de membranas por evaporação rápida.

4.2. Caracterização física

4.2.1. Análise térmica

As membranas produzidas por evaporação rápida do solvente foram analisadas em relação às suas propriedades térmicas através das técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados destas medidas foram comparados com os resultados obtidos anteriormente para membranas produzidas pelo método da evaporação lenta do solvente.

4.2.1.1. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para uma amostra de 5mg utilizando o equipamento STA 409C (figura 12a) da Netzsch, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de 50 °C a 400 °C em atmosfera de gás nitrogênio (N₂).

4.2.1.2. Calorimetria diferencial de varredura

A análise de DSC foi realizada para uma amostra de 2mg utilizando o equipamento DSC 204F1 (figura 12b) da Netzsch, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de 25 °C a 400 °C em atmosfera de gás nitrogênio (N₂).

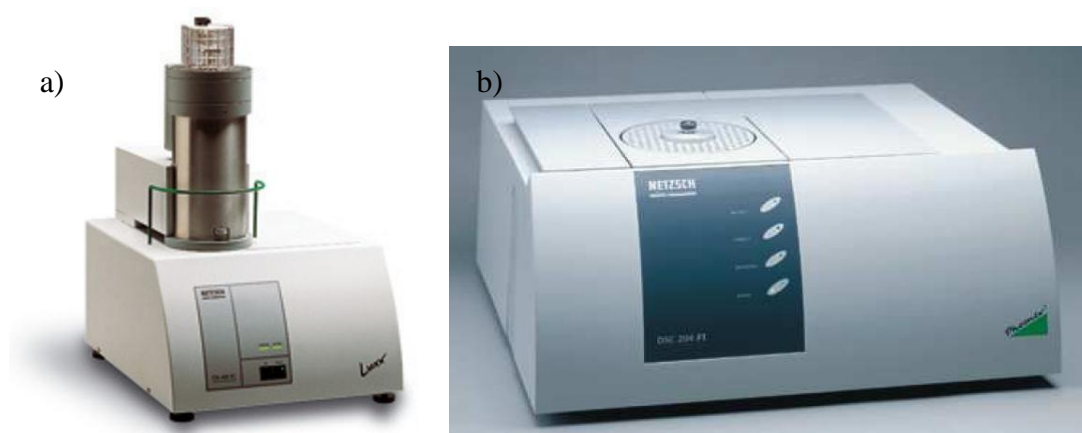


Figura 12: Fotografias dos equipamentos utilizados para a análise térmica: a) Equipamento STA 409C da Netzsch; b) Equipamento DSC 204F1 da Netzsch.

4.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas com o equipamento FT Raman Vertex 70, mostrado na figura 13, da Bruker. Foram realizadas 128 varreduras na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} . A membrana foi colocada em uma célula de medida ATR, indicada para análise de membranas e filmes finos.



Figura 13: Fotografia do equipamento FT Raman Vertex 70 da Bruker.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com o equipamento VEJA/XMU (figura 14a), da Tescan, a uma intensidade de 30 KV. Para evitar problemas de concentração de cargas que pudessem afetar a imagem, a amostra foi coberta por uma fina camada de ouro (15 nm), utilizando a metalizadora MED 020 (figura 14b) da Baltec.

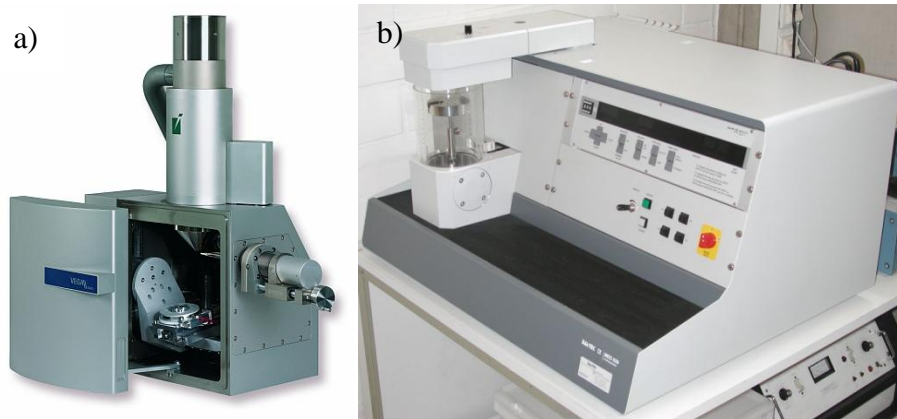


Figura 14: Fotografia dos equipamentos utilizados no MEV: a) Equipamento VEJA/XMU da Tescan; b) Metalizadora MED 020 da Baltec.

4.2.4. Constante dielétrica

As medidas de constante dielétrica foram realizadas utilizando o equipamento SL 1260 (figura 15), da Solartron, no intervalo de frequência de 10 Hz a 10 MHz.



Figura 15: Fotografia do equipamento SL 1260 da Solartron.

Para esta medida a membrana de quitosana foi preparada através de um revestimento com tinta prata em um padrão circular dos dois lados da membrana, de modo que a tinta aja como as placas de um capacitor e a membrana como um dielétrico entre as placas deste capacitor. A membrana é colocada então em paralelo com um resistor, formando assim o circuito mostrado na figura 16a. Este circuito é isolado de interferências eletromagnéticas externas através de uma caixa metálica e é ligado ao SL 1260 para que seja efetuada a medida. A figura 16b mostra uma foto do sistema montado.

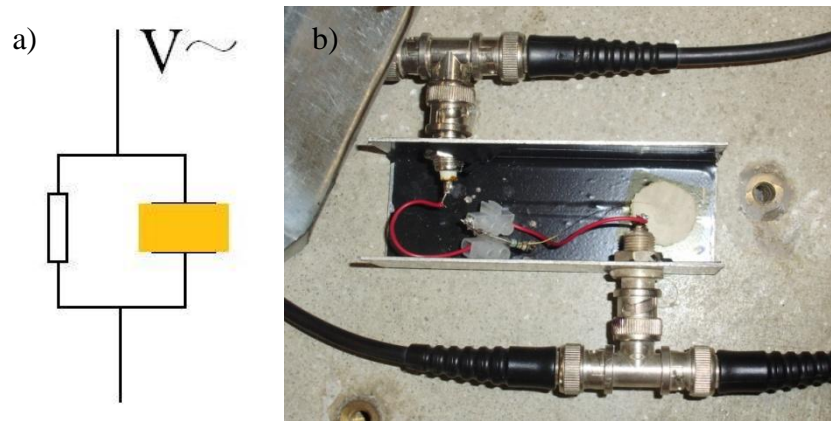


Figura 16: a) Desenho esquemático do circuito montado para a medida de constante dielétrica; b) Fotografia do módulo de medida com o circuito montado.

4.2.5. Tensão uniaxial

As medidas de tensão uniaxial foram realizadas utilizando a máquina de tensão dinâmica (figura 17), desenvolvida no laboratório de física aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, de acordo com o padrão internacional de medidas ASTM D412. Também foi desenvolvido no laboratório de física aplicada o software de aquisição de dados, construído a partir da plataforma Delphi.

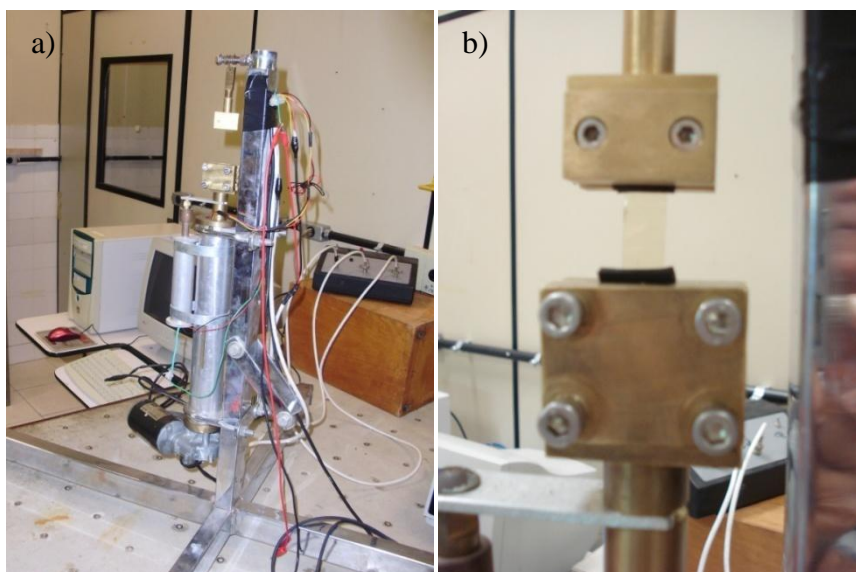


Figura 17: Fotografias do equipamento de tensão uniaxial: a) Máquina de tensão dinâmica; b) Detalhe da membrana enquanto é efetuada a medida de tensão uniaxial.

5. RESULTADOS

5.1. Obtenção da membrana de quitosana

Usualmente a membrana de quitosana é preparada através do demorado processo de evaporação lenta do solvente. Uma solução de quitosana, ácido acético e água é deixada para evaporar em uma placa de Petri à temperatura ambiente. A figura 18a mostra uma membrana de quitosana preparada por evaporação lenta do solvente. Esse processo pode demorar 48 horas. Em busca de um método mais eficiente de obtenção de membranas de quitosana foi desenvolvido no PADETEC um forno capaz de aquecer a solução de quitosana a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, de modo que o processo de evaporação do solvente se dá em poucos minutos. Na figura 18b apresenta-se uma membrana preparada por este método.

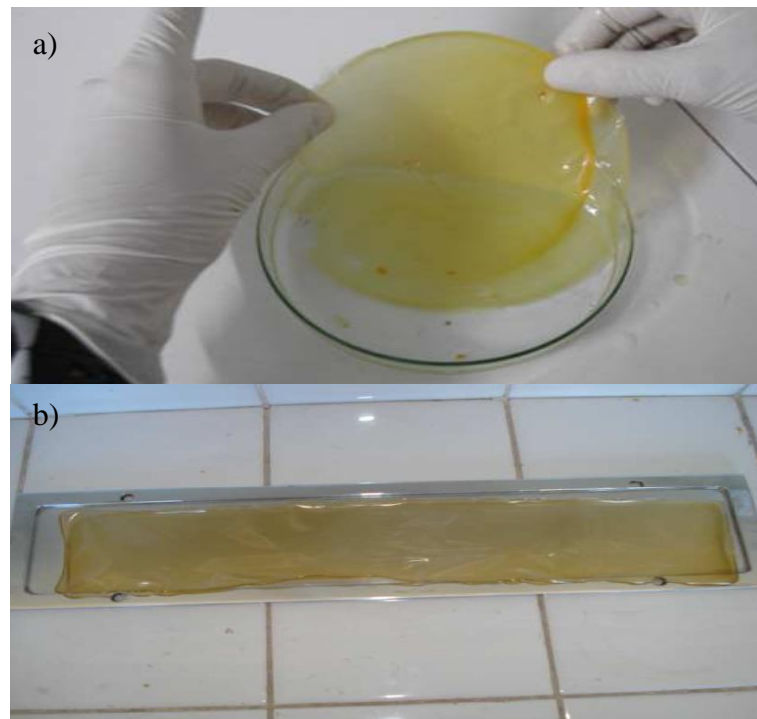


Figura 18: Fotografias de membranas de quitosana: a) Membrana preparada pelo método da evaporação lenta do solvente (CARVALHO, 2006); b) Membrana preparada pelo método da evaporação rápida do solvente.

Além do benefício do tempo de produção de membranas ser significativamente reduzido, o método utilizado ainda possui a vantagem de que a membrana já sai do forno descolada da placa metálica, facilitando sua obtenção. No método de evaporação lenta a membrana frequentemente adere ao vidro da placa de Petri, dificultando sua retirada e podendo a membrana inclusive ser danificada no processo.

5.2. Caracterização física da membrana de quitosana

5.2.1. Análises térmicas

5.2.1.1. Análise termogravimétrica

A medida de termogravimetria obtida para a membrana de quitosana produzida por evaporação rápida (ER) foi comparada a uma medida realizada anteriormente para a membrana preparada por evaporação lenta (EL). Foi constatado que as membranas apresentaram comportamentos diversos em relação à temperatura em que ocorrem os processos de decomposição assim como na variação de massa durante estes processos. Na figura 19 é apresentado o gráfico comparativo de termogravimetria.

Observa-se pelo gráfico que a decomposição das membranas ocorre em duas etapas. Na primeira tem-se um evento que se inicia a 50 °C para a membrana EL e 80 °C para a membrana ER. Esse resultado era esperado uma vez que a membrana ER foi preparada a temperaturas superiores àquelas em foram preparadas as membranas EL. É também interessante notar que a variação de massa da membrana ER é inferior à variação de massa da membrana EL. Estes resultados sugerem que a membrana preparada por evaporação rápida é mais resistente a variações de temperatura a temperaturas mais próximas à temperatura ambiente. Ela é portanto mais indicada para aplicações nessa faixa de temperatura.

A altas temperaturas ocorre a decomposição final das membranas, 260 °C para membranas EL e 230 °C para membranas ER. Nesta faixa de temperatura a membrana EL se mostrou mais resistente a variações de temperatura do que a membrana ER.

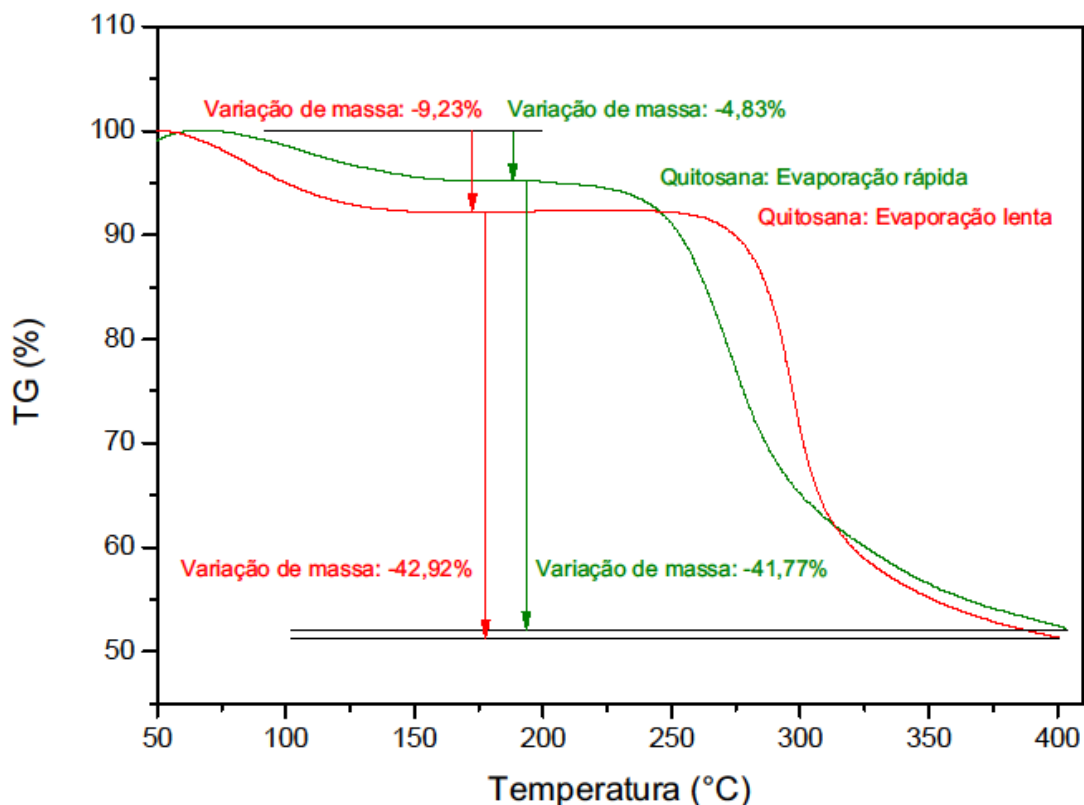


Figura 19: Termograma comparativo de TG.

5.2.1.2. Calorimetria diferencial de varredura

A medida de calorimetria diferencial de varredura apresentou resultados análogos aos obtidos para análise termogravimétrica. A Figura 20 apresenta estes resultados.

O primeiro evento verificado é um processo endotérmico com pico em 78,5 °C para a membrana ER e 73,9 °C para a membrana EL. Este evento é devido à perda de água, frequentemente associada a polissacarídeos devido à sua alta afinidade (PRASHANTH, KITTUR & THARANATHAN, 2002). Observa-se que o evento ocorre à mesma temperatura para as duas membranas, mas é interessante notar que a linha de base após este evento é deslocada para cima para a membrana ER em relação à EL, ilustrando o fato de que a capacidade térmica da membrana ER ser maior do que a da membrana EL, ou seja ela necessita de uma quantidade maior de energia para que ocorra variação na sua temperatura na faixa de temperatura mais próxima à temperatura ambiente.

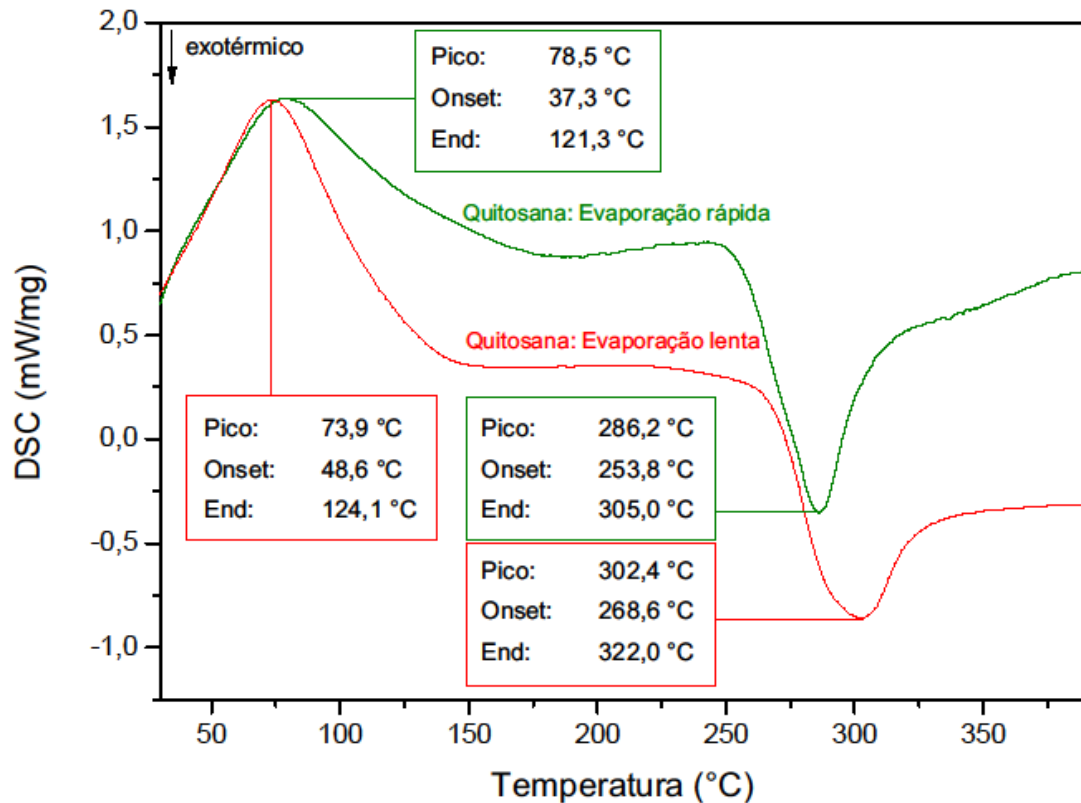


Figura 20: Termograma comparativo de DSC.

O segundo evento térmico, relativo à decomposição da cadeia polimérica da quitosana ocorre primeiro na membrana ER, novamente corroborando o resultado obtido na análise termogravimétrica de que a decomposição final da membrana ocorre a temperaturas inferiores para a membrana ER.

5.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram comparadas com resultados obtidos por Carvalho (CARVALHO, 2006). Na figura 21a é apresentado o resultado de FTIR da membrana preparada por evaporação rápida e na figura 21b é apresentado o resultado obtido para a membrana preparada por evaporação lenta.

É evidente nos gráficos de FTIR que os resultados obtidos para membranas preparadas por métodos de evaporação diferentes apresentam características semelhantes. Todos os picos

encontrados na medida efetuada na quitosana preparada por evaporação lenta são novamente identificados no espectro da membrana preparada por evaporação rápida.

A semelhança verificada nos espectros das duas amostras sugere que a estrutura química da membrana de quitosana não foi afetada pelo método de evaporação utilizado, uma vez que cada pico é característico de uma ligação química ou grupo funcional constituinte da membrana de quitosana.

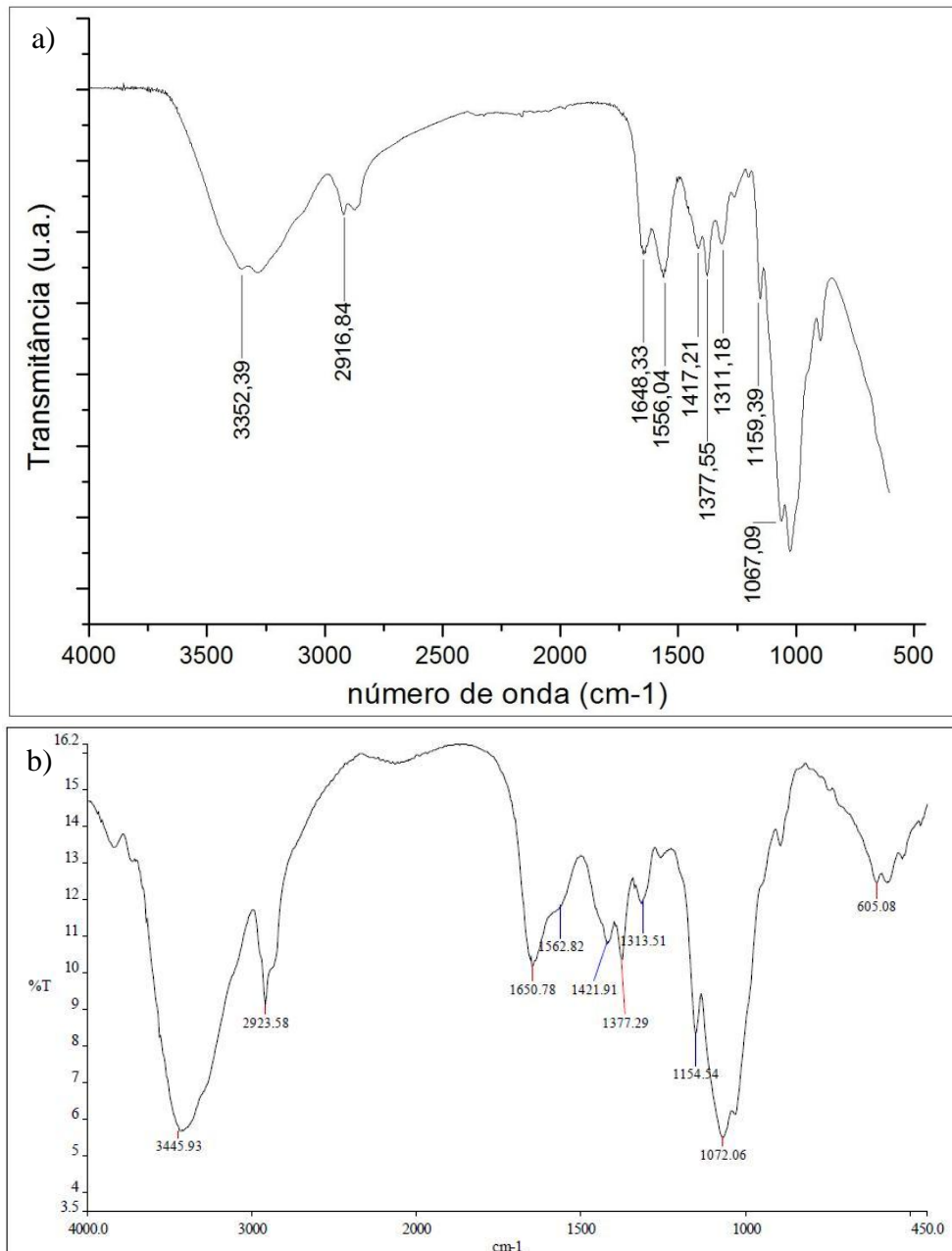


Figura 21: a) Espectro de FTIR para uma membrana ER; b) Espectro de FTIR para uma membrana EL (CARVALHO, 2006).

Na tabela 2 é apresentada a descrição dos picos observados no espectro da membrana de quitosana.

Tabela 2: Descrição dos picos de FTIR para as membranas de quitosana

Comprimento de onda (cm^{-1})	Ligação química
1067	Bandas vibracionais C–O–C
1159	Vibração assimétrica C–O–C
1377	Deformação axial C–N
1417	Deformação axial C–N
1556	Deformação vibracional NH_3^+
1648	Deformação axial C=O
2916	Deformação axial C–H
3352	Deformação axial O–H

5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura para membranas preparadas por evaporação rápida foram comparadas com imagens obtidas para membranas preparadas por evaporação lenta obtidas por Carvalho (CARVALHO, 2006). Na figura 22 são apresentadas as membranas ER e EL.

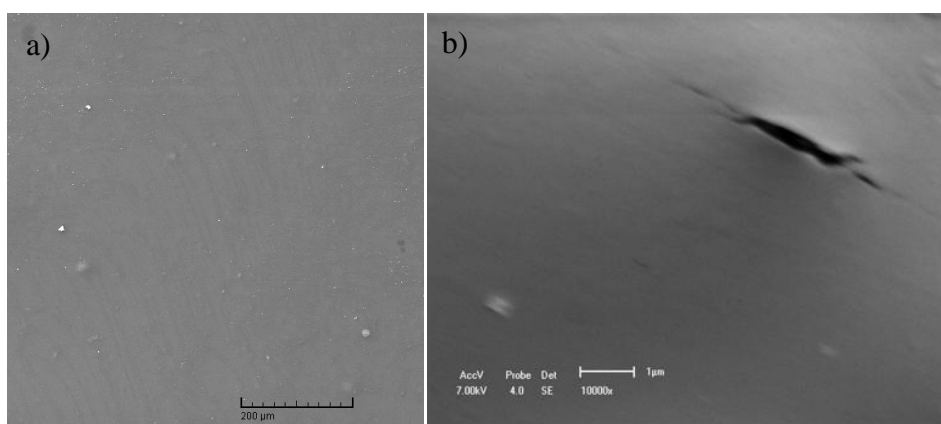


Figura 22: MEV das membranas preparadas por evaporação rápida (a) e evaporação lenta (b) (CARVALHO, 2006).

Não se verificam alterações significativas na topografia da superfície das membranas de quitosana preparadas por métodos de evaporação distintos. As imagens mostram para os dois casos a mesma superfície plana e sem variações topográficas consideráveis.

5.2.4. Constante dielétrica

Foram realizadas medidas de constante dielétrica em membranas ER e EL. Resultados para ambas são apresentados na figura 23.

Os gráficos mostram que a membrana ER possui constante dielétrica de uma ordem de grandeza superior à de membranas EL. A diferença é ainda superior a uma ordem de grandeza para baixas frequências.

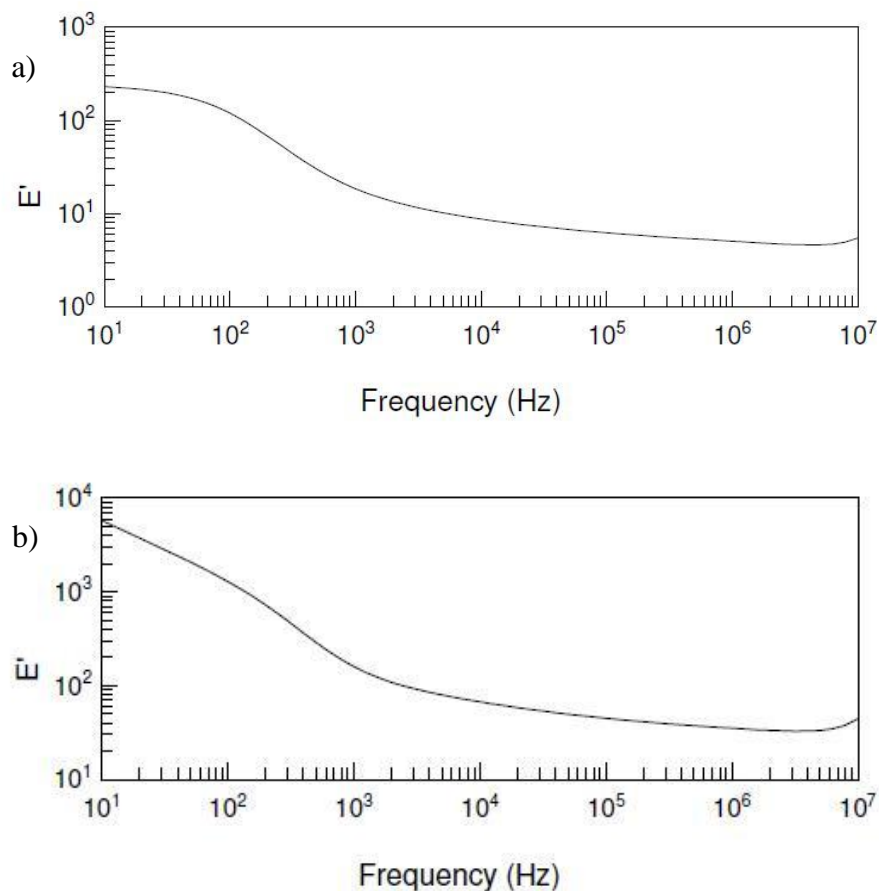


Figura 23: Constante dielétrica para membranas preparadas por evaporação lenta (a) e evaporação rápida (b).

Uma justificativa para estes resultados seria que a membrana ER é mais compactada, ou seja, ela possui uma densidade maior de cadeias poliméricas do que a membrana EL. Isto seria suficiente para que a membrana apresentasse uma constante dielétrica superior para a membrana ER, da ordem de 100 para uma frequência de 1 KHz contra um valor da ordem de 10 para a membrana EL na mesma faixa de frequência. Uma membrana mais compactada sugere também que ela seja mais resistente a tensões externas. Essa característica será avaliada a seguir.

5.2.5. Tensão uniaxial

Os resultados dos experimentos de tensão uniaxial foram comparados com resultados apresentados por Carvalho (CARVALHO, 2006). Os resultados são comparados na tabela 3.

Tabela 3: Resultados das medidas de tensão uniaxial.

Amostra	Tensão de Ruptura (σ) (MPa)	Módulo de Elasticidade (E) (MPa)
Membrana de Quitosana Obtida Por Secagem Lenta	53,62	446,8
Membrana de Quitosana Obtida Por Secagem Rápida	82,33	503,45

Os resultados dos experimentos de tensão uniaxial indicam que a membrana ER é mais resistente a tensões mecânicas externas e é mais elástica quando sujeita a elas. Esta propriedade corrobora a afirmativa anterior de que as membranas ER apresentam uma densidade de cadeias poliméricas superior à densidade característica de membranas EL. Essa maior densidade é traduzida em uma resistência maior da membrana como um todo.

O fato da tensão de ruptura da membrana ER ser da ordem de 60% superior que a da membrana EL é indicador forte de que a membrana ER é uma excelente candidata à componente para biofiltros. Devido à sua alta resistência, esta membrana seria capaz de suportar elevadas pressões decorrentes das águas onde estes biofiltros encontram sua aplicação.

6. CONCLUSÃO

Verificou-se no presente trabalho que o método de evaporação rápida é uma alternativa plenamente viável e frequentemente superior ao método de evaporação lenta usualmente empregado na produção de membranas de quitosana.

A membrana produzida pelo método da evaporação rápida apresentou resultados semelhantes de FTIR e MEV, mostrando que a estrutura química e a topografia da superfície da membrana não são alteradas por este método de evaporação.

Os experimentos de análise térmica mostraram que a membrana produzida por evaporação rápida é mais estável para baixas temperaturas além de apresentar uma maior resistência à variações de temperatura.

Por fim verificou-se nos experimentos de constante dielétrica e tensão uniaxial que a membrana produzida por evaporação rápida possui uma densidade maior de cadeias poliméricas e apresenta, portanto, uma resistência maior a tensões mecânicas externas, o que a torna excelente candidata a aplicações como componente de biofiltros.

7. BIBLIOGRAFIA

ARANAZ, I. et al. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current Chemical Biology**, v. 3, p. 203-230, 2009.

BORDI, F.; CAMETTI, C.; PARADOSSI, G. Dielectric behavior of polyelectrolyte solutions: The role of proton fluctuation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 4883-4889, 1991.

BRITTO, D.; CAMPANA-FILHO, S. P.; ASSIS, B.G. Mechanical properties of N,N,N-trimethylchitosan chloride films. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 2, p. 142-145, 2005.

BRUGNEROTTO, J. et al. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, v. 42, p. 35-69, 2001.

CARVALHO, T. V. Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para a remoção de metais traços petróleo. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006

CHATELET, C.; DAMOUR, O.; DOMARD, A. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. **Biomaterials**, v. 22, p. 261-268, 2001.

DOMARD, A.; RINAUDO, M. Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 5, p. 49-52, 1983.

DUTTA, K. P.; RAVIKUMAR, M. N. V.; DUTTA, J. Chitin and chitosan for versatile applications. **Journal Macromolecular Science**, v. 42 (3), p. 307-354, 2003.

GOOSEN, M. F. A. Applications of Chitin and Chitosan. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1997.

MELO G.C. Caracterização física de quitina obtida por fermentação láctica e sua conversão química para quitosana. Monografia (Bacharelado em Ciências Biológicas). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2010.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v.46, p. 1-27, 2000.

KITTUR, F. S. et al. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 185-193, 2002.

LIU, J. High-resolution scanning electron microscopy. In: Electron Scanning Microscopy Handbook of microscopy for nanotechnology, YAO, N.; WANG, Z. (eds.), New York: Klüwer Academic Publishers, Cap.11. p. 325-358, 2005.

NO, H. K.; MEYERS, S. P. Preparation of Chitin and Chitosan. In: Chitin Handbook, R. A. A. MUZZARELLI ; M. G. PETERS (eds.), European Chitin Society, p.475, 1997.

PRASHANTH, H.; KITTUR, F. S.; THARANATHAN, R. N. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. **Carbohydrate Polymers**. v.50, p. 27-33, 2002.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31(7), p. 603-632, 2006.

SANTOS, J. E. et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13 (4), p. 242-249, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. Trad. de Inez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos e Regina Helena Porto Francisco. Porto Alegre: Ed. Guanabara Dois S.A., p. 363-382, 2002.

SRINIVASA P.C. et al. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 79-85, 2004.

STUART, B.H. Infrared spectroscopy: Fundamental and applications. West Sussex: Wiley, 2004.

SURYANARAYANA S. V. et al. Deacetylation of chitin at low temperature by a novel álcali impregnation technique. **Indian Journal of Technology**, v. 25. p. 194-196, 1987.

YEN, M.-T.; YANG, J.-H.; MAU, J.-L. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 15-21, 2009.