

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese e Caracterização de Membrana Híbrida de Poliacrilonitrila e
Quitossana Agregada com Nanopartículas de Óxido de Zinco**

Paulo Matheus Ferro Bernardo

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2017**

Paulo Matheus Ferro Bernardo

Síntese e Caracterização de Membrana Híbrida de Poliacrilonitrila e Quitosana Agregada com Nanopartículas de Óxido de Zinco

Dissertação ou Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Físico-Química de Soluções e Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Eloi A. da Silva Filho

**VITÓRIA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Bernardo, Paulo Matheus Ferro, 1991-
B521s Síntese e caracterização de membrana híbrida de
poliacrilonitrila e quitosana agregada com nanopartículas de
óxido de zinco / Paulo Matheus Ferro Bernardo. – 2017.
70 f. : il.

Orientador: Eloi Alves da Silva Filho.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Quitosana. 2. Nanopartículas. 3. Óxido de zinco. 4.
Membranas (Tecnologia). 5. Poliacrilonitrila. I. Silva Filho, Eloi
Alves da. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de
Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Síntese e Caracterização de Membrana Híbrida de
Poliacrilonitrila e Quitosana Agregada com Nanopartículas de
Óxido de Zinco.

Paulo Matheus Ferro Bernardo

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de
Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial
para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

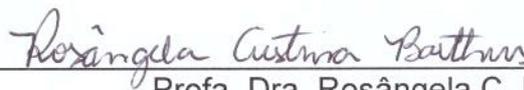
Aprovado em 05/04/2017 por:



Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Profa. Dra. Denise Rocco de Sena
Instituto Federal do Espírito Santo
Examinador Externo



Profa. Dra. Rosângela C. Barthus
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Interno

Por sempre me darem todo o suporte possível, e as vezes até o impossível, dedico este trabalho aos meus familiares, amigos e, acima de tudo, a HaShem.

AGRADECIMENTOS

Primeira e principalmente, agradeço a HaShem pela oportunidade, força e sabedoria que me deu para concluir mais esta etapa, assim como fez durante toda a minha vida.

Aos meus familiares, por sempre me entenderem, ajudarem e me darem todo o suporte necessário para que eu pudesse me dedicar ao mestrado de forma integral.

Aos meus antigos amigos, pois mesmo eu me afastando e não estando tão presente nos encontros, nunca deixaram de me apoiar e procurar notícias.

Aos meus novos amigos, que conheci durante esses 2 anos de mestrado, que sempre proporcionam conversas muito produtivas, ainda que as vezes surjam assuntos um pouco peculiares.

Ao meu orientador, que sempre se mostrou muito solícito, paciente, disposto e com muita boa vontade me ajudou a enfrentar essa barreira, rumo a uma maturidade científica cada vez melhor.

Ao programa de pós graduação em química, bem como a todos os professores e funcionários, que, igualmente, sempre se mostraram dispostos a conversar e ajudar nos mais variados problemas.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o sucesso deste trabalho, seja com algum suporte específico, como análises, seja de forma mais subjetiva, apoiando e dando conselhos.

À banca de avaliação desta dissertação de mestrado pela disposição e disponibilidade.

Aos laboratórios LUCCAR, LABPOL, LMC e de instrumentação do NCQP pelo apoio nas análises das amostras.

À Capes pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado concedida.

גם זו לטובה
Gam zu le'tovah
Tudo é para o bem
(Sabedoria judaica – Autor desconhecido)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. MEMBRANA ASSIMÉTRICA, À ESQUERDA, E SIMÉTRICA, À DIREITA (BAKER, 2004).	18
FIGURA 2. ESTRUTURA DA QUITOSANA FORMADA POR N-ACETYL-D-GLUCOSAMINA (X) E D-GLUCOSAMINA (Y) (ADAPTADO DE HUDSON; JENKINS, 2001).	18
FIGURA 3. ESQUEMA GENÉRICO DA PRODUÇÃO DE QUITOSANA A PARTIR DE CASCAS DE CRUSTÁCEOS (ADAPTADO DE IBRAHIM; EL-ZAIRY, 2015).	20
FIGURA 4. ESTRUTURA 2D DO MONÔMERO ACRILONITRILA (MANO; MENDES, 2004) E ESTRUTURA 3D DA POLIACRILONITRILA (SANTOS, 2009).	21
FIGURA 5. NANOFIOS DE CEMENTITA NO AÇO DAMASCUS (REIBOLD, ET AL., 2009).....	22
FIGURA 6. CLASSIFICAÇÃO BASEADA NA DIMENSIONALIDADE (DOLEZ, 2015)	23
FIGURA 7. CAMINHOS PARA A SÍNTESE DE NANOMATERIAIS (ADAPTADO DE DOLEZ, 2015). ..	24
FIGURA 8. DIFERENTES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS CORE/SHELL: (A) ESFÉRICA; (B) HEXAGONAL; (C) MÚLTIPLOS NÚCLEOS REVESTIDOS POR UM ÚNICO MATERIAL-CASCA; (D) MATERIAL NANOMATRYUSHKA; (E) NÚCLEO MÓVEL DENTRO DE UMA CASCA (CHAUDHURI; PARIA, 2011).....	25
FIGURA 9. MET DE ALTA RESOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULA DE OURO OBSERVADA DURANTE 20 SEGUNDOS A 400 KV. PODE-SE PERCEBER A EVOLUÇÃO DA DEFORMAÇÃO DA NANOPARTÍCULA DESDE (A) ATÉ (F) (KIRKLAND; HUTCHISON, 2007).	26
FIGURA 10. TEM DE ALTA RESOLUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PREENCHIDOS COM LIGA DE FeCo (KIRKLAND; HUTCHISON, 2007).....	27
FIGURA 11. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO SOBRE NANOPARTÍCULAS (GERADO PELO SCOPUS).....	29
FIGURA 12. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO SOBRE QUITOSANA (GERADO PELO SCOPUS).....	30
FIGURA 13. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO SOBRE POLIACRILONITRILA (GERADO PELO SCOPUS).....	30
FIGURA 14. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO SOBRE ÓXIDO DE ZINCO (GERADO PELO SCOPUS).....	31
FIGURA 15. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA HIERARQUIA ESTRUTURAL DA MEMBRANA DE DUPLA CAMADA DE PAN/ZNO-QUITOSANA (ADAPTADO DE MAKAREMI, ET AL., 2016).	32
FIGURA 16. MICROGRAFIAS DE MEV DAS MEMBRANAS COM BAIXA (PRIMEIRA LINHA) E ALTA (SEGUNDA LINHA) MAGNIFICAÇÃO DE PAN (A E E), PAN/ZNO (B E F), PAN-QUI (C E G)	

E PAN/ZNO-QUI (D E H). MICROGRAFIAS ABAIXO DE F E G FORAM AUMENTADAS PARA MOSTRAR O ARRANJO DAS FIBRAS E NANOPARTÍCULAS (MAKAREMI, ET AL., 2016)...	33
FIGURA 17. CURVAS DE ELIMINAÇÃO DE E. COLI. POR MORTE DAS MEMBRANAS FEITAS POR ELETROFIAÇÃO. BARRAS DE ERRO REPRESENTADAS EM ± 1 DE DESVIO PADRÃO DAS TRIPLICATAS (ADAPTADO DE MAKAREMI, ET AL., 2016).....	33
FIGURA 18. ESQUEMA ÓPTICO DE UM ESPECTRÔMETRO DE FTIR (CANEVAROLO, 2003).	36
FIGURA 19. GEOMETRIA DE INTERFERÊNCIA DE UMA ONDA ESPALHADA POR DOIS PLANOS COM ESPAÇAMENTO D. (ADAPTADO DE FULTZ; HOWE, 2013)	37
FIGURA 20. COMPONENTES PRINCIPAIS DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (CANEVAROLO, 2003).	38
FIGURA 21. VOLUME DE INTERAÇÃO E REGIÕES DE EMISSÃO (CANEVAROLO, 2003).....	39
FIGURA 22. IONIZAÇÃO DE UM ELÉTRON DA CAMADA INTERNA E CONSEQUENTES TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS. A DIFERENÇA DE ENERGIA DA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA É EXPRESSADA NA FORMA DE UM ELÉTRON DE ENERGIA CARACTERÍSTICA (ELÉTRON AUGER) OU PELA EMISSÃO DE UM FÓTON DE RAIO X (GOLDSTEIN, ET AL., 2003)	41
FIGURA 23. INTERAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS COM A AMOSTRA (CANEVAROLO, 2003).	42
FIGURA 24. POSICIONAMENTO DOS DETECTORES DOS APARELHOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA (CANEVAROLO, 2003).....	43
FIGURA 25. PRINCIPAIS COMPONENTES DO MICROSCÓPIO DE TRANSMISSÃO CONVENCIONAL PARA OS MODOS DE DIFRAÇÃO E IMAGEM (CANEVAROLO, 2003).	43
FIGURA 26. PRENSA COM AQUECIMENTO DA CARVER.....	46
FIGURA 27. ETAPAS DE PURIFICAÇÃO DA QUITOSANA: AGITAÇÃO EM ÁCIDO ACÉTICO (A), ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO APÓS FILTRAGEM (B) E AMOSTRA SECA APÓS PASSAR PELA ESTUFA (C).	51
FIGURA 28. ESQUEMATIZAÇÃO DA SÍNTESE DA PAN (A) E PAN 1 E 2 DEPOIS DE PRONTAS (B).	51
FIGURA 29. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO MÉDIO A) DAS QUATRO PRIMEIRAS AMOSTRAS DE QUITOSANA PURIFICADAS E B) DAS AMOSTRAS DE PAN SINTETIZADAS.....	52
FIGURA 30. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO MÉDIO DAS AMOSTRAS DE QUITOSANA AGREGADA COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO.	52
FIGURA 31. IMAGENS MEV DE A) REGIÃO 1 DA QUITOSANA PURA COM MAGNIFICAÇÃO DE 240X E ESCALA EM 50 μm ; B) REGIÃO 2 DA QUITOSANA PURA COM MAGNIFICAÇÃO DE 80X E	

ESCALA EM 200 μm ; C) REGIÃO 1 DA QUITOSANA COM ÓXIDO DE ZINCO COM MAGNIFICAÇÃO DE 800X E ESCALA EM 20 μm ; D) REGIÃO 2 DA QUITOSANA COM ÓXIDO DE ZINCO COM MAGNIFICAÇÃO DE 2400X E ESCALA EM 5 μm	54
FIGURA 32. ESPECTRO EDX DE DUAS REGIÕES DA AMOSTRA DE A) QUITOSANA PURA E B) QUITOSANA AGREGADA COM ÓXIDO DE ZINCO.....	55
FIGURA 33. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE QUITOSANA E QUITOSANA/ZNO.....	55
FIGURA 34. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA AMOSTRA DE QUITOSANA AGREGADA COM ÓXIDO DE ZINCO.....	56
FIGURA 35. MEMBRANAS DE PAN PURA, PAN/QUI COM 10% DE QUITOSANA E PAN/QUI/ZNO COM 20% DE QUITOSANA APÓS ADIÇÃO EM ÁGUA, ANTES DA Prensagem (A; B; C) E APÓS A Prensagem (D; E; F).	57
FIGURA 36. ESPECTROS FTIR DE 5 MEMBRANAS DIFERENTES: A) PAN/QUI/ZNO COM 25% (M/M) DE QUI, B) PAN/QUI/ZNO COM 13% (M/M) DE QUI, C) PAN/QUI/ZNO COM 20% (M/M) DE QUI, D) PAN/QUI COM 10% (M/M) DE QUI, E) PAN PURA.....	58
FIGURA 37. A) MEMBRANA DE PAN PURA COM MAGNIFICAÇÃO DE 6000X E ESCALA EM 2 μm , B) MEMBRANA DE PAN/QUI COM MAGNIFICAÇÃO DE 12000X ESCALA EM 1 μm E C) MEMBRANA DE PAN/QUI/ZNO COM MAGNIFICAÇÃO DE 6000X E ESCALA EM 2 μm	60
FIGURA 38. A) MEMBRANA PURA DE PAN COM MAGNIFICAÇÃO DE 450X E ESCALA EM 50 μm , B) MEMBRANA DE PAN/QUI COM MAGNIFICAÇÃO DE 600X E ESCALA EM 20 μm E C) MEMBRANA DE PAN/QUI/ZNO COM MAGNIFICAÇÃO DE 350X E ESCALA EM 50 μm	61
FIGURA 39. A) MEMBRANA PURA DE PAN COM MAGNIFICAÇÃO DE 120X E ESCALA EM 100 μm , B) MEMBRANA DE PAN/QUI COM MAGNIFICAÇÃO DE 200X E ESCALA EM 50 μm E C) MEMBRANA DE PAN/QUI/ZNO COM MAGNIFICAÇÃO DE 180X E ESCALA EM 100 μm	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massas utilizadas, obtidas e tempo de cada etapa das amostras de quitosana purificadas.....	48
Tabela 2. Parâmetros utilizados na preparação das membranas prensadas.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BF – *Bright-field*

Colabs. – Colaboradores

DA – *Degree of acetylation* (grau de acetilação)

DF – *Dark-field*

DMF - Dimetilformamida

DRX – Análise de Padrão de Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia

FTIR – Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier

HAc – Ácido acético

HCl – Ácido clorídrico

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NH₄OH – Hidróxido de amônio

PAN – Poliacrilonitrila

POE – Poli-(óxido de etileno)

QUI – Quitosana

QUIT – Quitosana

Quit – Quitosana

SEM – *Scanning Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV)

ZnO – Óxido de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Grau Celsius

cm⁻¹ – Número de onda

keV – Quiloelétron-volt

kV – Quilovolt

L – Litro

mol – Mol, quantidade de matéria

MPa – Mega Pascal

m – Mili

n – Nano

P.A. – Para Análise

μ – Micro

2θ – 2 theta

RESUMO

Membranas poliméricas são definidas como uma interface entre duas fases adjacentes atuando como barreiras seletivas regulando o transporte de substâncias entre dois compartimentos, são obtidas a partir de estruturas poliméricas, e outros tipos, como materiais cerâmicos. Neste trabalho foi utilizado o biopolímero quitosana (QUI), proveniente de cascas de camarão pré-processadas cuja última etapa de purificação foi realizada utilizando ácido acético a 0,5 mol/L e poliacrilonitrila (PAN), que foi sintetizada utilizando peróxido de benzoíla e o monômero acrilonitrila. O objetivo deste trabalho inicialmente foi investigar a produção de membranas híbridas de poliacrilonitrila e quitosana, agregada com nanopartículas de óxido de zinco, que foi adicionado em uma solução ácida de quitosana com agitação utilizando ultrassom e aquecimento a 70 °C, e, posteriormente analisar as características dessas membranas. Os resultados obtidos mostraram que as membranas de PAN pura são duras e quebradiças, e, conforme o teor de QUIT aumenta, elas vão se tornando mais maleáveis, ao mesmo tempo em que os poros vão sendo fechados e tornam-se menores e menos frequentes. Com relação à adição do óxido de zinco, os poros das membranas com a presença deste assumem um aspecto intermediário entre os apresentados pela membrana de PAN pura e PAN/QUIT. Quando observadas em sua seção transversal, as membranas com QUIT apresentam grandes cavidades, diferentemente do observado para a PAN pura e, novamente, as membranas com presença de óxido de zinco exibem comportamento intermediário, podendo-se observar uma espécie de rede polimérica. Observou-se ainda em todas as membranas o efeito mais efetivo da evaporação do solvente, que provocou a quebra ou alteração considerável nas membranas, numa temperatura acima de 120 °C.

Palavras-chave: Poliacrilonitrila (PAN), Quitosana (QUI), Nanopartículas, Óxido de zinco (ZnO), Membranas híbridas, Blendas poliméricas.

ABSTRACT

Polymeric membranes are defined as an interface between two adjacent phases acting as selective barriers regulating the transport of substances between two compartments, they are obtained from polymeric structures, and other types, as ceramic materials. In this work the biopolymer chitosan (QUI) was used, from pre-processed shrimp shells whose last purification step was performed using 0.5 mol/L acetic acid and polyacrylonitrile (PAN), which was synthesized using benzoyl peroxide and the acrylonitrile monomer. The objective of this work was to investigate the production of hybrid membranes of polyacrylonitrile and chitosan, aggregated with zinc oxide nanoparticles, which was added in a chitosan acid solution with stirring using ultrasound and heating at 70 °C, and then analyze the characteristics of these membranes. The results showed that pure PAN membranes are hard and brittle, and, as the content of QUI increases, they become more malleable, at the same time that the pores are closed and become smaller and less frequent. With respect to the addition of zinc oxide, the pores of membranes with the presence of this one assume an intermediate aspect between those presented by the pure PAN and PAN/QUI membranes. When observed in its cross section, the membranes with QUI have large cavities, unlike the one observed for pure PAN and, again, the membranes with presence of zinc oxide exhibit intermediate behavior, being possible to observe a kind of polymer network. The most effective effect of solvent evaporation was observed on all membranes, which caused considerable membrane breakage or change at a temperature above 120 °C.

Keywords: Polyacrylonitrile (PAN), Chitosan (QUI), Nanoparticles, Zinc oxide (ZnO), Hybrid membranes, Polymeric blends.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Membranas Poliméricas	17
1.2. Quitosana	18
1.3. Poliacrilonitrila (PAN)	21
1.4. Nanomateriais.....	21
1.4.1. Síntese de nanomateriais.....	23
1.4.2. Caracterização de nanomateriais.....	26
1.4.3. Propriedades dos nanomateriais.....	27
1.4.4. Nanopartículas de óxido de zinco.....	28
2. Técnicas Instrumentais	35
2.1. Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	35
2.2. Análise de Padrão de Difração de Raios X (DRX).....	36
2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
2.4. Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX).....	40
2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	42
3. OBJETIVOS	45
3.1. Objetivo Geral.....	45
3.2. Objetivos Específicos.....	45
4. PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1. Materiais e Reagentes	46
4.2. Equipamentos e Técnicas Utilizados	46
4.2.1. Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	47
4.2.2. Análise de Padrão de Difração de Raios X (DRX).....	47
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX).....	47
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	48
4.3. Purificação da Quitosana.....	48
4.4. Síntese da Poliacrilonitrila (PAN)	49
4.5. Agregação de Nanopartículas de Óxido de Zinco à Quitosana	49
4.6. Preparação das Blendas Poliméricas	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Purificação da Quitosana e Síntese da Poliacrilonitrila (PAN)	51
5.2. Agregação de Nanopartículas de Óxido de Zinco à Quitosana	53
5.3. Preparação das Membranas Híbridas	57
6. CONCLUSÃO.....	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

1.1. Membranas Poliméricas

Membranas poliméricas tem sido objeto de grandes desafios por parte da comunidade científica, e desde 1960 com o uso das membranas de celulose (ROBESON, *et al.*, 1994) é que os avanços nessa área começaram a mudar o cenário de aplicação deste tipo de material, principalmente na parte de permeabilidade de gases (KOROS; FLEMING, 1993), ultrafiltração no tratamento de água (YOON, *et al.*, 2006) ou mesmo na adsorção de metais (LIU, *et al.*, 2012), de corantes (FAN, *et al.*, 2012) ou outros tipos de compostos, como o fenol (MUKHERJEE; DE, 2014a), etc. Atualmente existem diversos outros tipos de materiais inseridos nas membranas poliméricas tornando-a mais eficiente como é o exemplo de nanopartículas de alguns metais como cobre, zinco, prata e outros que geram novos materiais poliméricos com um potencial de aplicação em diferentes áreas de interesse, entre estas se destaca a área industrial e de biotecnologia. Mesmo com o crescimento de pesquisas nessa área ainda há o que ser investigado, principalmente nos aspectos referentes às diferentes formas de se obter membranas poliméricas e sua eficiência desejada para cada aplicação.

Membranas poliméricas são definidas como uma interface entre duas fases adjacentes atuando como barreiras seletivas regulando o transporte de substâncias entre dois compartimentos (MULDER, 1996). Os processos de transporte por meio de da membrana são conhecidos por filtração por exclusão de tamanho molecular, por solubilidade (difusividade), nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, osmose reversa, pervaporação e eletrodialise (MULDER, 1996). As membranas podem ser classificadas com base na sua morfologia ou processo de separação em assimétricas (ou anisotrópicas) e simétricas (ou isotrópicas), como pode ser observado na Figura 1. As membranas assimétricas são de camada densa e estrutura porosa, foi a primeira a ser sintetizada com uso do acetato de celulose em 1950 (LOEB; SOURIRAJAN, 1963; SIDNEY, 1981; MORGADO, 2015) para aplicação em osmose reversa. Já as membranas simétricas possuem poros regulares e são pouco utilizadas no setor industrial devido a sua alta sensibilidade a microorganismos (MORGADO, 2015).

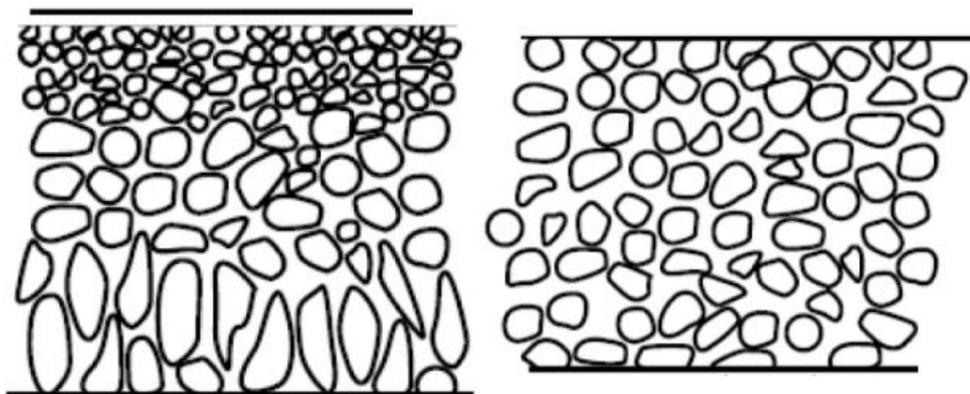


Figura 1. Membrana assimétrica, à esquerda, e simétrica, à direita (BAKER, 2004).

1.2. Quitosana

Um biopolímero que vem ganhando espaço e interesse de pesquisadores na área de membranas por suas características especiais chama-se quitosana. Trata-se de um copolímero resultante da desacetilação da quitina, que por sua vez é largamente encontrada na natureza, em invertebrados, fungos, insetos, algas e até mesmo leveduras. Comercialmente, as maiores fontes de quitosana encontram-se nos crustáceos e em fungos, sendo que a fonte animal pode gerar produtos com características físico químicas inconsistentes. Entretanto, as produções que utilizam fungos como fonte de quitina permitem um rendimento constante e controlado durante todo o ano, além de uma reprodutibilidade melhor das características físico químicas do produto final obtida. Ainda assim, tais características comumente diferem das apresentadas pela quitosana de origem animal (IBRAHIM; EL-ZAIRY, 2015).

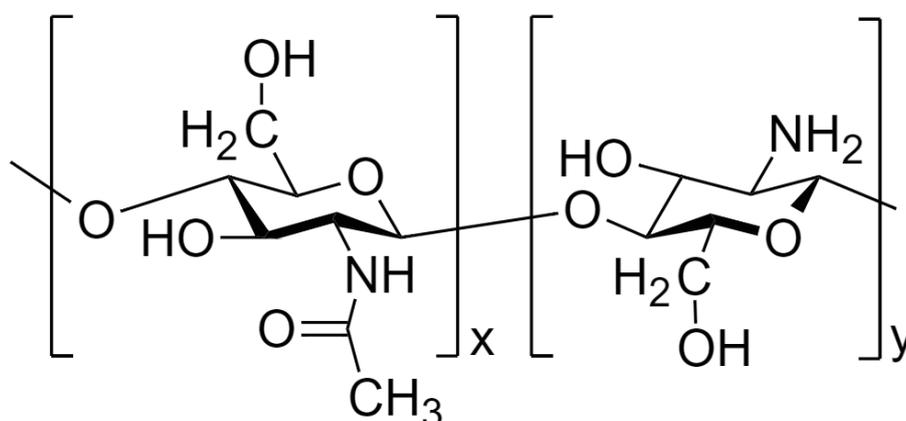


Figura 2. Estrutura da quitosana formada por N-acetyl-D-glucosamina (x) e D-glucosamina (y) (adaptado de HUDSON; JENKINS, 2001).

É formada pelos grupos D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina por meio de uma ligação beta-(1-4), conforme Figura 2. Normalmente a quantidade deste segundo na estrutura varia com o grau de desacetilação, mas o primeiro, em geral, apresenta-se em maior quantidade (BARBOSA; PÊGO; AMARAL, 2011). Este polímero vem sendo cada vez mais utilizado em blendas poliméricas e materiais compósitos nas mais diversas áreas por suas características fotocatalíticas e capacidade de complexar metais facilmente, além de apresentar propriedades bactericidas, fungicidas, mucoadesivas, analgésicas, hemostáticas e ser facilmente degradável (IBRAHIM; EL-ZAIRY, 2015).

O grau de acetilação (*degree of acetylation*, em inglês – DA) é um importante parâmetro pois a quitosana tem suas propriedades e compactação alteradas durante sua conversão uma vez que, ao perder o grupo acetil, o sacarídeo em questão perde a capacidade de realizar uma das ligações de hidrogênio, aumentando assim a distância entre as cadeias poliméricas e alterando sua interação com solventes e outros agentes químicos. O termo quitosana é normalmente usado para se referir à quitina cujo grau de acetilação seja menor ou igual a 50% (BARBOSA; PÊGO; AMARAL, 2011). Por possuir vários grupos hidroxila (-OH) e agrupamentos amino (-NH₂) a quitosana e seus derivados possuem também grande capacidade de adsorção de metais, o que contribui para o aumento de interesse de pesquisas que envolvam sistemas para tratamento de água ou recuperação de determinadas substâncias (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016). Mahmoud, Kana e Hendy (2015) mostram em sua pesquisa a criação de nanopartículas de quitosana funcionalizada com acetofenona que permite mais de 90% de remoção de metais de cobre, chumbo e mercúrio da água do mar. Khajeh e Golzary (2014) também mostrou que é possível remover substâncias moleculares. Em seu estudo, utilizou de nanopartículas de quitosana-óxido de zinco para recuperar alaranjado de metila de soluções aquosas por adsorção. Ainda se utilizando da grande capacidade de adsorção da quitosana, Liu e colabs. (2016) promoveram a adsorção do ácido clorogênico ao polímero e formaram uma membrana utilizando inversão de fase. Logo após causaram a dessorção do ácido e o resultado foi uma membrana de filtração cujos poros eram seletivos ao ácido clorogênico. Apesar de também possuir vários grupos hidroxila, a quitina possui uma solubilidade muito limitada, o que dificulta sua utilização nas mais variadas tecnologias. De forma análoga, sua solubilidade é bastante favorecida ao ser

transformada em quitosana, permitindo que os grupos amino sejam protonados, tornando-se um polímero policatiônico. Isso facilita sua interação e complexação também com grupos aniônicos, como a parede celular de bactérias ou o DNA destas, o que explicaria seu efeito bactericida, por exemplo. Essa habilidade de tornar-se policatiônica também ajuda a explicar suas habilidades analgésicas, uma vez que os grupos amino ainda não protonados irão capturar os prótons liberados nas áreas inflamadas. De fato, a quitosana é o único polisacarídeo natural carregado positivamente (IBRAHIM; EL-ZAIRY, 2015). A Figura 3 mostra um fluxograma genérico para obtenção de quitosana.

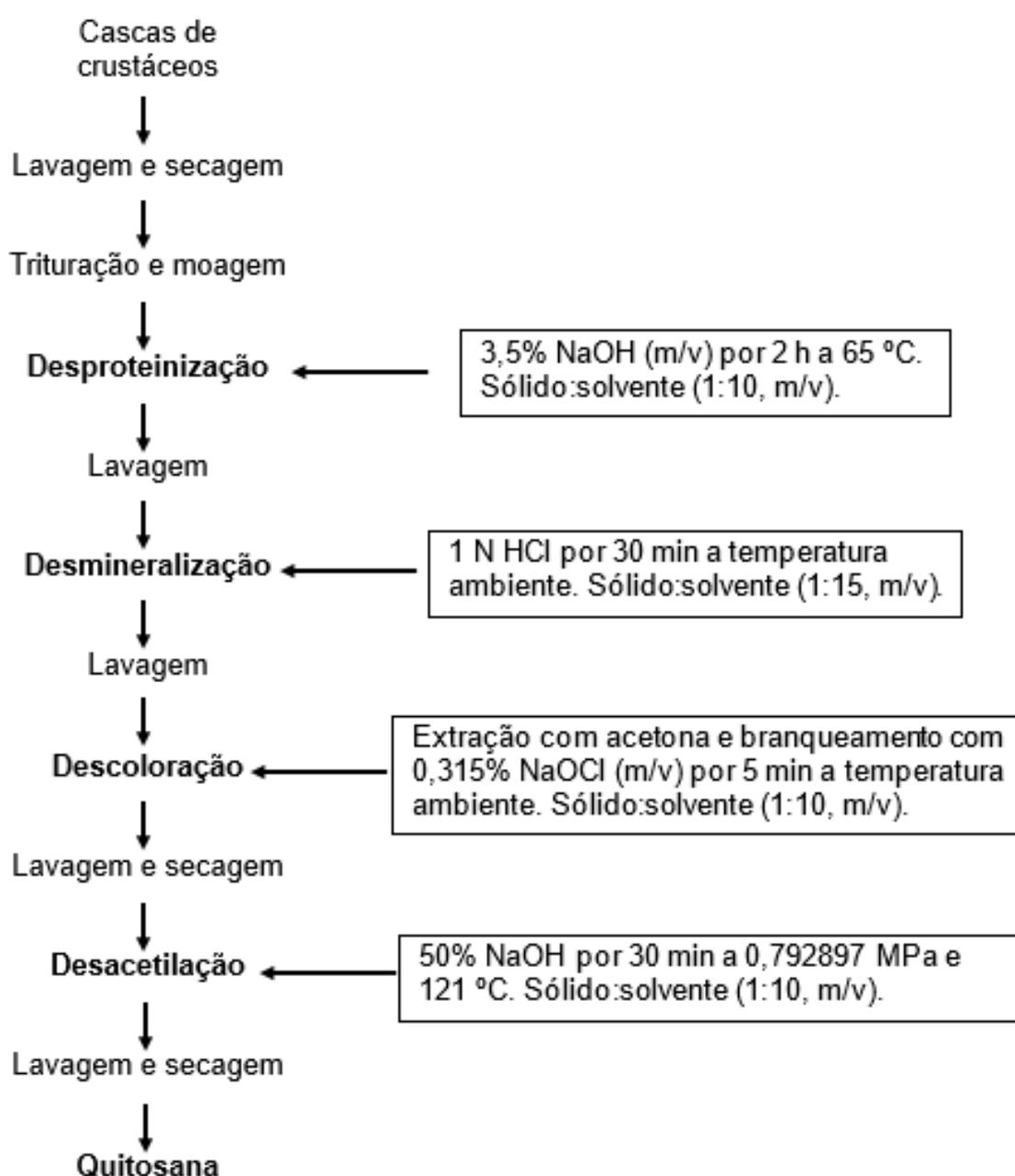


Figura 3. Esquema genérico da produção de quitosana a partir de cascas de crustáceos (adaptado de IBRAHIM; EL-ZAIRY, 2015).

1.3. Poliacrilonitrila (PAN)

Apesar de possuir propriedades interessantes e importantes para o setor de membranas, a quitosana não apresenta grande resistência mecânica, fazendo-se necessária a utilização de outros polímeros com o objetivo de melhorar este aspecto. A poliacrilonitrila (PAN) é uma fibra branca resultante da poliadicação da acrilonitrila, ambas mostradas na Figura 4, que ocorre entre os dois carbonos da ligação dupla, tornando a ligação tripla CN uma espécie de ramificação na cadeia principal do polímero (MANO; MENDES, 2004). Quando pura, é muito utilizada na produção de fibras de carbono, sendo que 90% deste produzido no mundo provém da PAN (SÁNCHEZ-SOTO, *et al.*, 2001).

Nos últimos anos tem-se estudado sua utilização em forma de fibra e como componente de copolímeros para construção de membranas, podendo ser utilizada em filtrações de gases quentes, filmes, sensores e até mesmo concreto reforçado, além de ser largamente utilizado como material têxtil, presente nos acrílicos, formados geralmente pelo metilacrilato ou metilmetacrilato, em conjunto com a PAN. Quando polimerizada em conjunto com o cloreto de vinila, pode gerar ainda materiais retardantes de chamas (SANTOS, 2009; Polymer Science Learning Center).

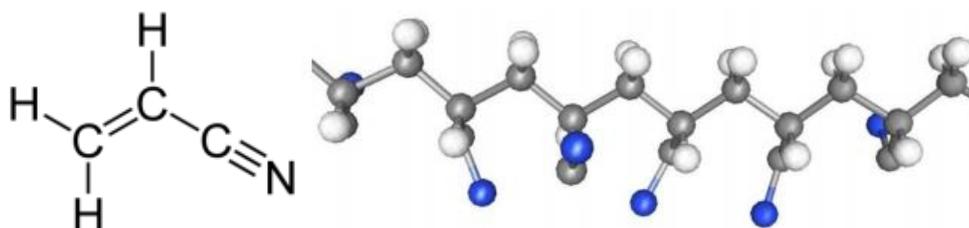


Figura 4. Estrutura 2D do monômero acrilonitrila (MANO; MENDES, 2004) e estrutura 3D da poliacrilonitrila (SANTOS, 2009).

1.4. Nanomateriais

Em 1959 Richard Feynman chamou atenção de pesquisadores ao desafiar seus colegas a escreverem todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete, atizando a busca por tecnologias cada vez menores. Mesmo assim, foi só em 1974 que a palavra “nanotecnologia” foi utilizada pela primeira vez, por Norio Taniguchi. Mas foi após 1981, com a invenção do microscópio de tunelamento com varredura (Scanning Tunneling Microscope – STM, em inglês) pela IBM que o estudo

e desenvolvimento de nanomateriais pode evoluir de forma consistente (DOLEZ, 2015).

Entretanto, apesar desse novo estudo ser recente, os nanomateriais fazem parte da história humana desde a antiguidade, seja na arte formada por tintas que datam desde 2600 A.C. e nos vitrais de igrejas da idade média coloridos com nanopartículas de ouro e prata, seja na guerra, onde o esquecido aço “Damascus”, produzido entre os séculos 12 e 18 continha nanopartículas de cementita (Fe_3C) dentro de nanotubos de carbono, conforme Figura 5. A natureza em si produz nanomateriais, sendo o nosso DNA e os nossos ossos dois exemplos (DOLEZ, 2015).

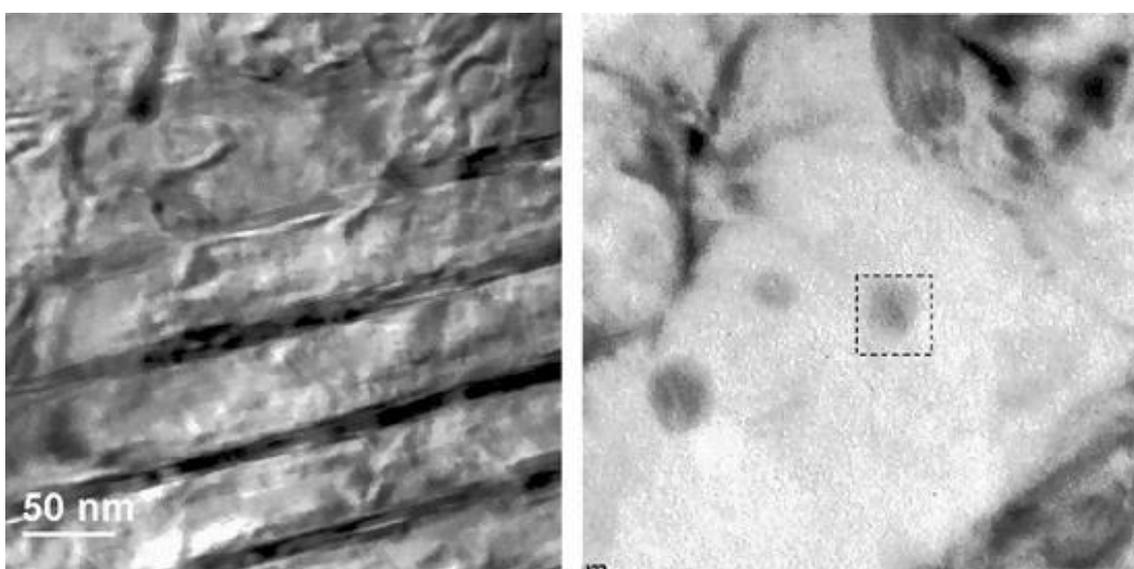


Figura 5. Nanofios de cementita no aço Damascus (REIBOLD, *et al.*, 2009).

Hoje em dia tenta-se alcançar um consenso sobre como definir o que são nanomateriais mas, de modo geral, pode-se chamar de nanomaterial os materiais que sejam formados por, ou contenham, partes cujas dimensões estejam na escala entre 1 e 100 nm. Entretanto, existem classificações bem definidas sobre nanomateriais em questão a origem, que pode ser antropogênica – incidental ou artificial – ou natural; suas dimensões, que pode ter uma (1D), duas (2D) ou três (3D) dimensões acima da escala nanométrica (havendo ainda os *quantum dots*, que possuem todas as dimensões em escala nanométrica, como é o caso das nanopartículas esféricas), conforme Figura 6. Exemplos de nanomateriais 1D seriam os nanofios, enquanto que nanofilmes por exemplo, estariam classificados como 2D. A categoria 3D seria composta por materiais que apresentam todas as dimensões externas acima da

escala nano, porém em seu interior contam com nanomateriais. Seria o caso, de nanocompósitos e outros materiais nanoestruturados (DOLEZ, 2015).

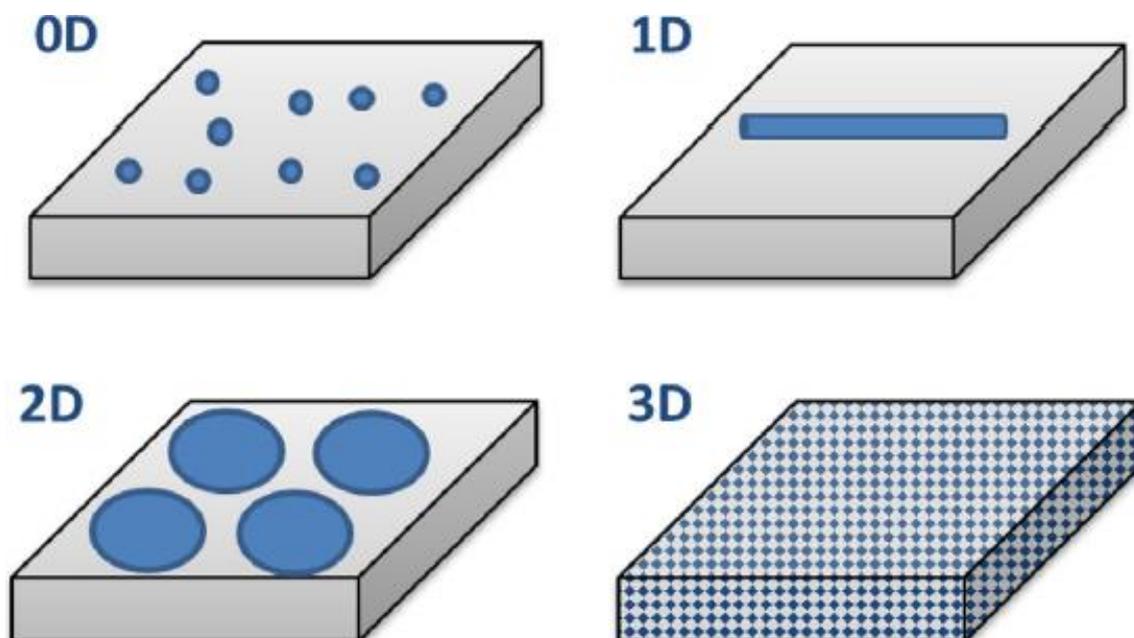


Figura 6. Classificação baseada na dimensionalidade (DOLEZ, 2015)

Há ainda as classificações por composição química (que variam desde metálico e polimérico, até semicondutor, silicato e carbono) e toxicidade. Embora haja ao menos quatro classificações quanto à toxicidade (granulares persistentes, fibrosos, líquidos e solúveis e CMAR – toxina com risco Carcinogênico, Mutagênico, Asmágeno e Reprodutivo), essa é uma questão bem recente, cujas discussões começaram apenas em 1990 e estudos a longo prazo ainda estão ocorrendo. (DOLEZ, 2015).

Uma vez que a classificação de nanomateriais admite uma gama enorme de materiais, é compreensível que as sínteses desses objetos sejam muito variadas também, contendo especificidades para cada tipo desejado ou composto utilizado. Entretanto, pode-se generalizar algumas formas de síntese a partir de sua ideia principal, deixando os detalhes para um segundo nível de planejamento.

1.4.1. Síntese de nanomateriais

Existem três abordagens possíveis para a síntese de nanomateriais, explicitados na Figura 7. A via de processo *top-down* (“cima a baixo”), caracteriza-se por processos que partem de uma escala maior e vão reduzindo o tamanho dos materiais através de

processos como quebra e trituração, até que se encontrem na escala nano. O método *bottom-up* (“baixo a cima”) é, em escala industrial, a rota mais comumente utilizada e seu ponto de partida dá-se com partículas menores, como moléculas ou íons, por exemplo, e estas vão se agregando até que formem estruturas em nanoescala. Nucleação e crescimento de cristais são exemplos de processos *bottom-up*, supondo que haja um controle para manter as partículas formadas com pelo menos uma das dimensões na escala nano. Já os processos chamados *bottom-to-bottom* (“baixo a baixo”) são aqueles em que se utiliza partículas já na escala nano para organizar e montar outras partículas ainda em nanoescala (DOLEZ, 2015).

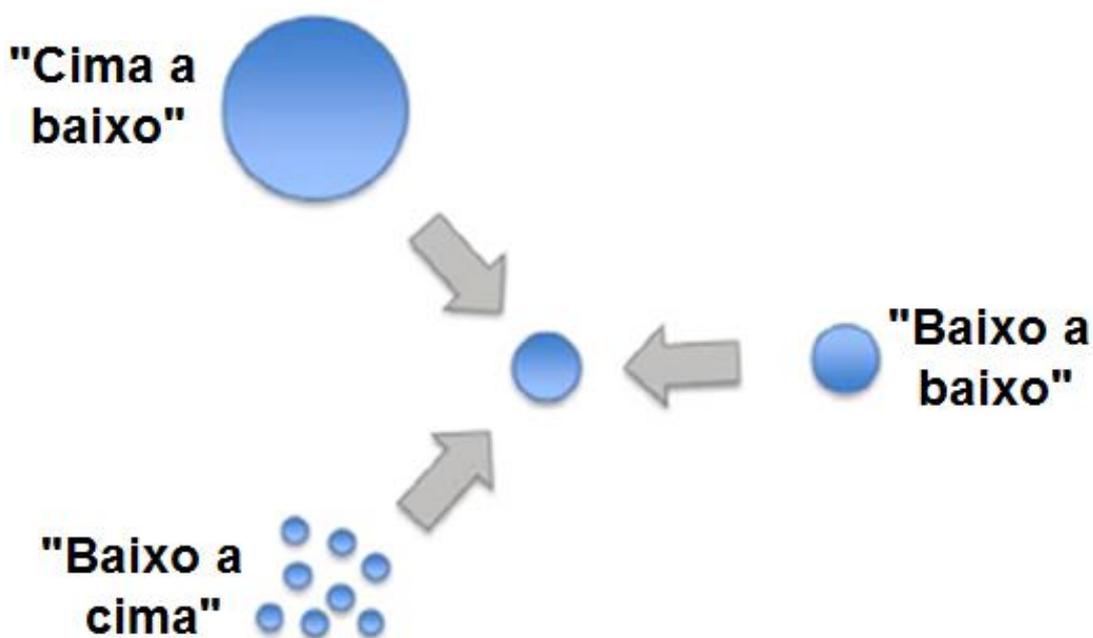


Figura 7. Caminhos para a síntese de nanomateriais (adaptado de DOLEZ, 2015).

Pode-se ainda classificar a síntese de nanomateriais pelo mecanismo utilizado. Os métodos físicos incluem a formação no próprio local de destino do nanomaterial, com técnicas como a litografia e o revestimento (a vácuo ou por vapor) e a formação mecânica, que utiliza de moinho de bolas, por exemplo, para reduzir o tamanho das partículas numa abordagem *top-down* (HOBSON, 2011).

Os métodos químicos também são divididos em 2 grandes grupos: *Gas phase synthesis* (“síntese em fase gasosa”) e *wet chemistry* (“química molhada”). A síntese em fase gasosa pode incluir tanto a evaporação de nanomateriais, a partir de um material maior, quanto a reação, formação e condensação do material vaporizado

(HOBSON, 2011), como por exemplo a síntese de nanotubos de grafeno através da deposição deste em folhas de cobre (SEBAA, *et al.*, 2012).

“Self-assembly” é o processo que se aproveita da organização de uma estrutura decorrente de interações locais entre componentes e pode ser classificado em estático ou dinâmico. Conceitualmente, estruturas formadas por “Self-assembly” devem ser maiores que os componentes usados para sua formação. Tais componentes não precisam ser, necessariamente, átomos, íons ou moléculas, podendo ainda ser outro tipo de nanomaterial (HOBSON, 2011).

Uma classe distinta de nanopartículas cujo interesse vem crescendo cada vez mais são as *core/shell*. Consistem de uma camada externa e uma ou mais camadas internas, vazias ou não, em várias formas diferentes, conforme Figura 8. Quando essas camadas são formadas por materiais diferentes, um polímero externo e um núcleo livre metálico interno, por exemplo, essa nanopartícula em questão também pode ser chamada de nanocompósito (CHAUDHURI; PARIA, 2011).

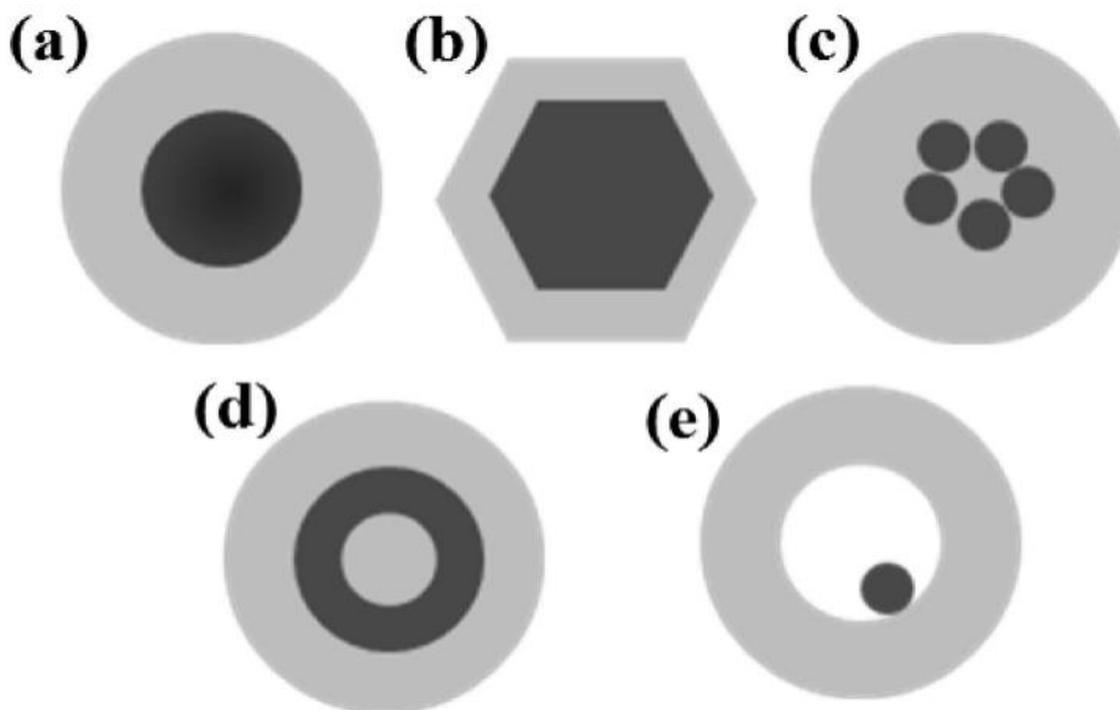


Figura 8. Diferentes tipos de nanopartículas core/shell: (a) esférica; (b) hexagonal; (c) múltiplos núcleos revestidos por um único material-casca; (d) material nanomatrix; (e) núcleo móvel dentro de uma casca (CHAUDHURI; PARIA, 2011).

1.4.2. Caracterização de nanomateriais

A caracterização de nanomateriais exigiu não só a modificação de técnicas já utilizadas para objetos macroscópicos mas também a criação de novas formas de análise, uma vez que tais materiais podem apresentar propriedades bem distintas, além da óbvia limitação visual. Outro problema é a possível destruição dos nanomateriais durante a análise, que pode ocorrer em algumas microscopias, por exemplo, como mostra a Figura 9 (FILELLA, 2012).

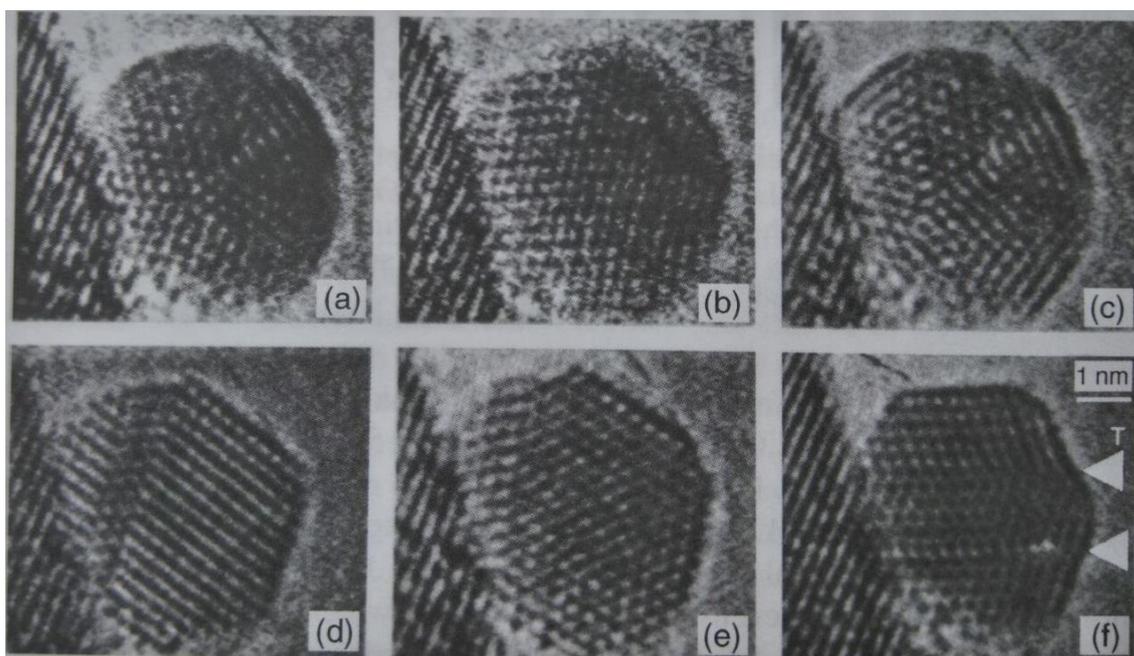


Figura 9. MET de alta resolução de nanopartícula de ouro observada durante 20 segundos a 400 kV. Pode-se perceber a evolução da deformação da nanopartícula desde (a) até (f) (KIRKLAND; HUTCHISON, 2007).

Analisar a morfologia e tamanho dos nanomateriais produzidos é essencial e para isso as técnicas de microscopia são muito utilizadas. Exemplos fortes são a microscopia eletrônica de transmissão (MET), exemplificada na Figura 10, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia de força atômica (MFA). O espalhamento de luz dinâmico (Dynamic Light Scattering – DLS) e outras técnicas como ultracentrifugação, ultrafiltração e cromatografia podem também ser utilizadas para o estudo da faixa de tamanho dos nanomateriais produzidos.

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e a análise de padrão de difração de raios X (DRX) podem ser utilizadas para estudar não a composição elemental e a estrutura e as fases presentes no material estudado, respectivamente.

A Análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para adsorção molecular é importante para se analisar a área superficial específica, que tem importantes implicações nas propriedades observadas nos nanomateriais (FILELLA, 2012).

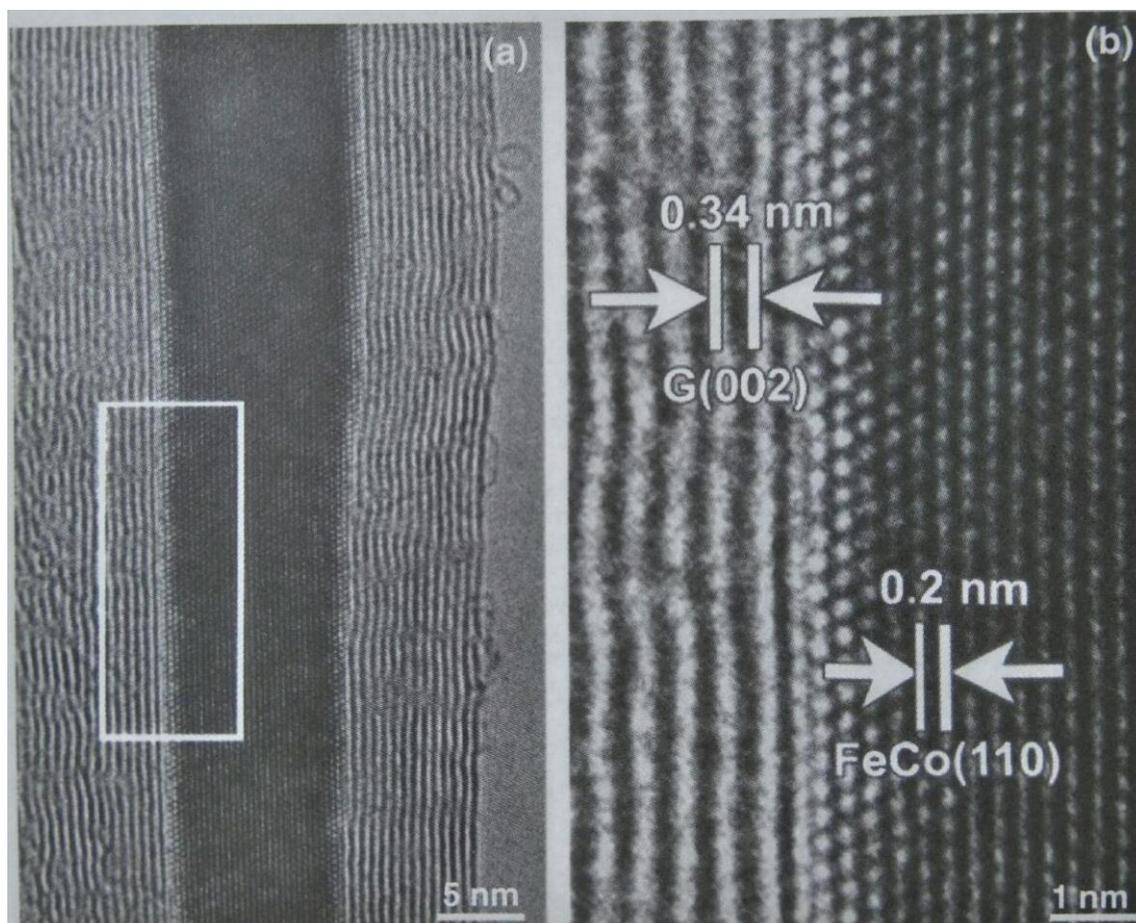


Figura 10. TEM de alta resolução de nanotubos de carbono preenchidos com liga de FeCo (KIRKLAND; HUTCHISON, 2007).

1.4.3. Propriedades dos nanomateriais

As propriedades distintas dos nanomateriais, em relação à macroescala que estamos acostumados, deve-se justamente à diferença de tamanho e, em especial ao grande aumento da área superficial específica. Como consequência, processos químicos são favorecidos, a capacidade de adsorção cresce consideravelmente, a velocidade com que se dá a variação de temperatura se altera, uma vez que há muito mais “átomos superficiais” do que internos. Temperaturas características, como ponto de fusão, ebulição e transição vítrea também são reduzidas pelo mesmo efeito. Além disso, interações intermoleculares e eletromagnéticas se tornam muito mais fortes, em relação ao efeito da gravidade e da inércia (DOLEZ, 2015).

As propriedades ópticas desses materiais também sofrem grandes variações com a alteração de tamanho, forma e interações com o meio. Com a diminuição do tamanho da partícula, por exemplo, o espectro de absorção do material sofre um deslocamento em direção à cor azul, uma vez que, quando comparado com o mesmo material em macroescala, a nanopartícula em questão torna-se menor que o comprimento de onda de vários tipos de radiações diferentes (ZHANG, 2009).

Outra consequência do tamanho reduzido é que o material em si pode apresentar uma ou mais dimensões menores que o caminho livre pelo qual percorrem os elétrons, favorecendo colisões destes com o material, aumentando a resistividade do sistema. Tal propriedade pode ser utilizada, por exemplo, para tornar metais condutores como o bismuto em semicondutores e outras substâncias semicondutoras como o silício em isolantes (DOLEZ, 2015)

Superhidrofobicidade também pode ser observada, uma vez que torna-se possível, através da redução de tamanho das partículas, a obtenção de um ângulo de contato maior que 150° , ângulo esse que previne a água de se aderir à superfície do material. Aproveitando-se disso, objetos em macroescala como tecidos e ferramentas podem ter sua superfície ornamentada com nanoestruturas que permitam um ângulo de contato tão grande, conferindo ao material base a hidrofobicidade.

Outras características especiais que podem ser conferidas à matriz pelos nanomateriais seriam a capacidade de resistência ao fogo, além de evitar a violenta formação de bolhas durante a combustão e dificultar a difusão de gases como o oxigênio, uma vez que os nanomateriais tornam-se obstáculos nos caminhos que seriam percorridos pelos gases e pelas bolhas. (DOLEZ, 2015).

1.4.4. Nanopartículas de óxido de zinco

Nesse contexto, nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) tem a vantagem de serem facilmente preparadas por nucleação, uma vez que são solúveis em soluções de ácidos fracos. Além disso, Khajeh e Golzary (2014) mostraram em seu estudo que o óxido de zinco exibe boa interação com a quitosana. Somado a isso, o ZnO por si só possui propriedades bactericidas que podem potencializar ainda mais o efeito anti-

microbiológico observado na quitosana, além de conferir proteção adicional contra raios UV (PARTHASARATHI; THILAGAVATHI, 2011; ABDELHADY, 2012).

Somado a isso, a PAN também apresenta a característica de ser um agente estabilizador de nanopartículas (MUKHERJEE; DE, 2014b) facilitando assim a homogeneização das nanopartículas de óxido de zinco na matriz das membranas produzidas neste estudo.

Uma análise no site do *Scopus* revelou, desde 1970 até o início de 2017, mais de 205 mil publicações envolvendo nanopartículas, com um crescimento proeminente a partir dos anos 2000, conforme Figura 11, sendo 2015 o ano com mais publicações com esse tema: 25597. A quitosana, embora seja tema de bem menos publicações, pouco mais de 51 mil desde sua primeira publicação em 1929, também mostrou um crescimento de interesse considerável a partir dos anos 2000, conforme Figura 12, sendo o ano com mais publicações o de 2016, com 5281.

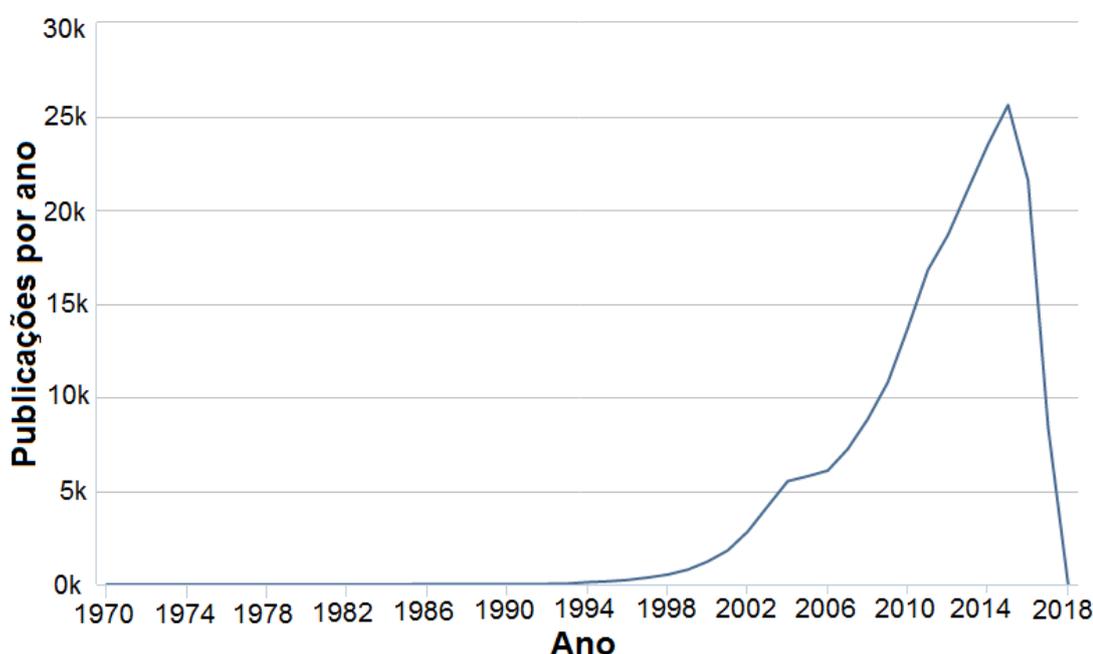


Figura 11. Número de publicações por ano sobre nanopartículas (gerado pelo SCOPUS).

A poliacrilonitrila, por ter bem menos publicações, mostrou um perfil de interesse pouco definido, com dois momentos de crescimento de interesse: após 1970 e também após os anos 2000, conforme Figura 13, apresentando pouco mais de 16 mil publicações totais, com 2015 sendo o ano com mais publicações sobre o tema: 623.

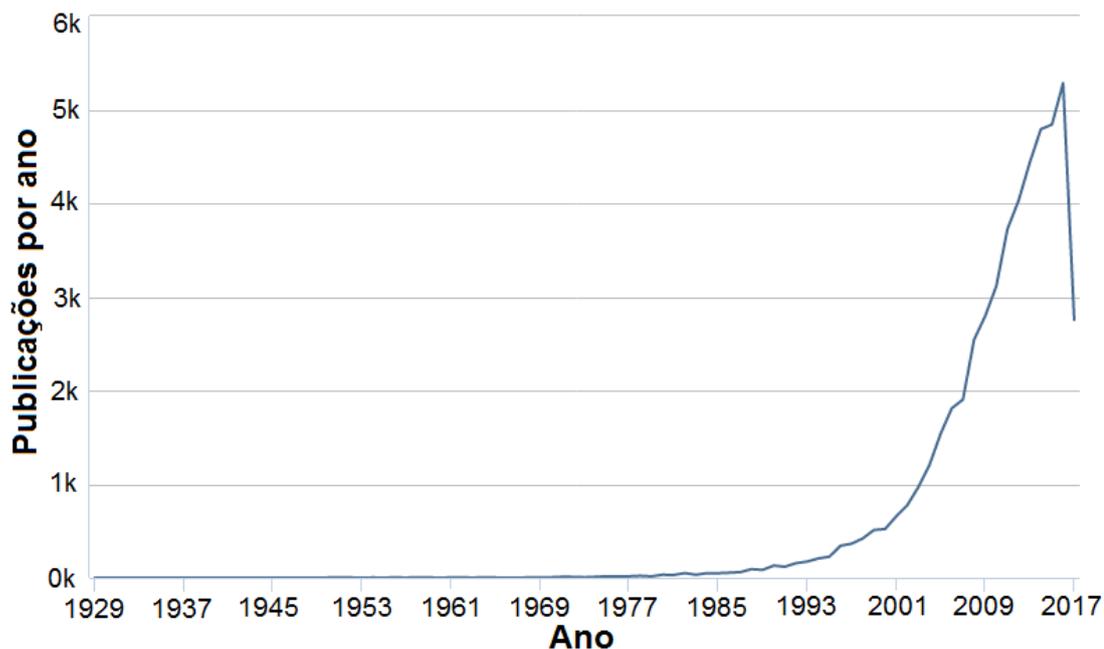


Figura 12. Número de publicações por ano sobre quitosana (gerado pelo SCOPUS).

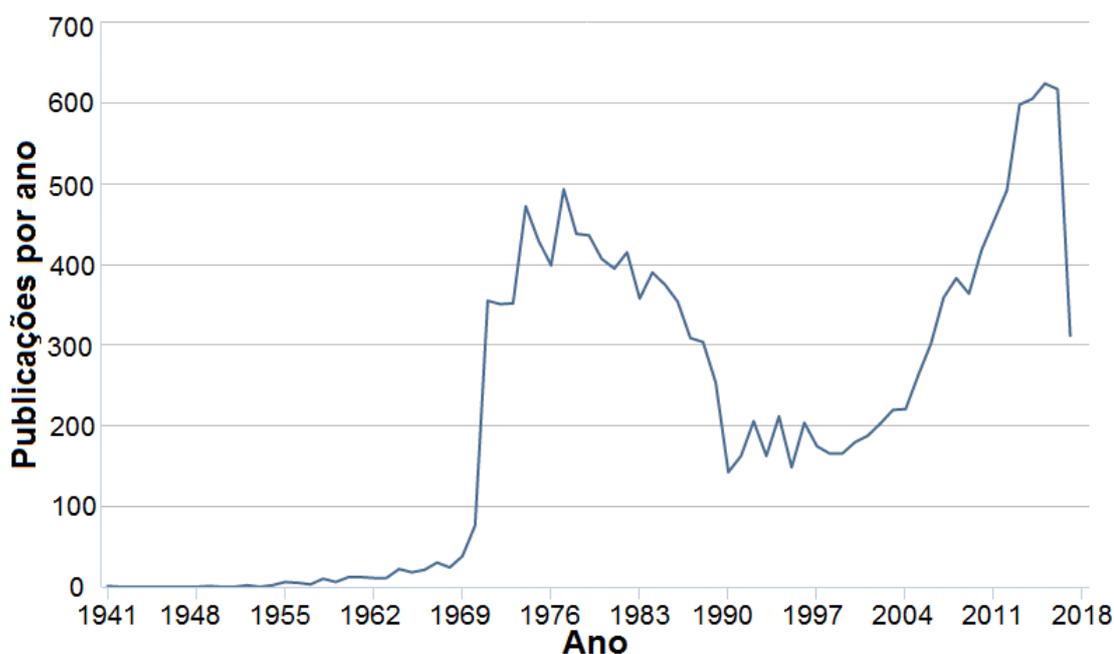


Figura 13. Número de publicações por ano sobre poliacrilonitrila (gerado pelo SCOPUS).

O óxido de zinco, por outro lado, apresenta um perfil mais limpo, além de também mostrar um crescimento considerável depois dos anos 2000, como a quitosana e o tema de nanopartículas, conforme Figura 14. Para este assunto, o ano com mais publicações, de um total de mais de 83 mil, foi 2015, com 7005 publicações.

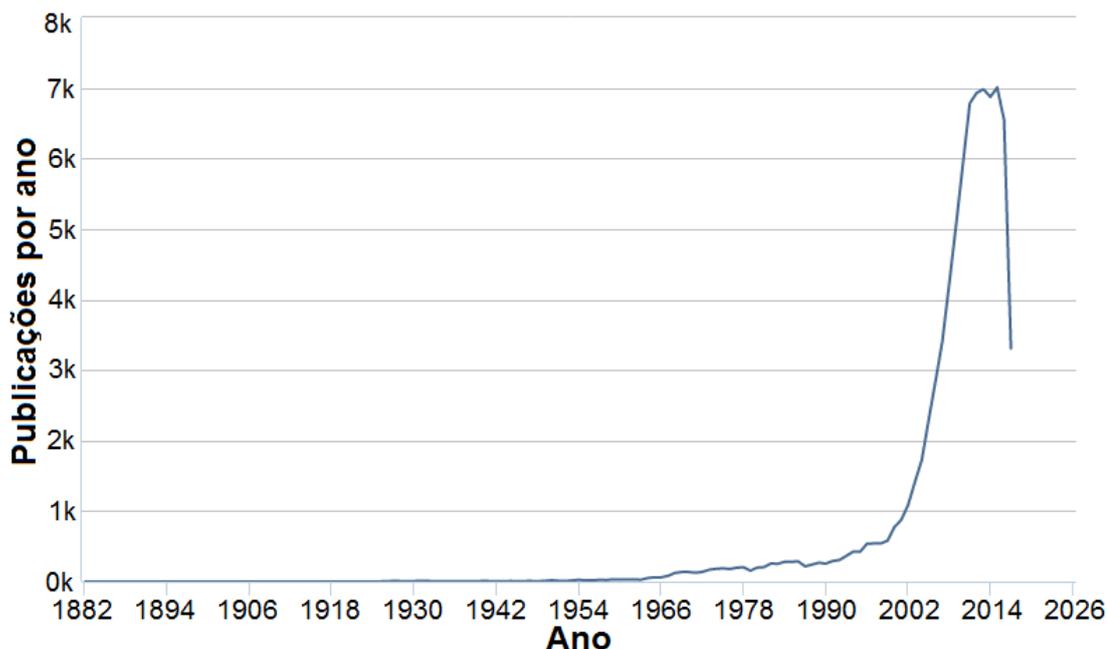


Figura 14. Número de publicações por ano sobre óxido de zinco (gerado pelo SCOPUS).

Quando combinados os termos de busca, o número de publicações cai drasticamente. Buscando por “quitosana” e “óxido de zinco”, por exemplo, retorna 317 publicações, “quitosana” e “poliacrilonitrila”, exibem 117 resultados e “poliacrilonitrila” e “óxido de zinco” mostram apenas 55 publicações.

Nenhum artigo foi encontrado no site do *Science Direct* ao buscar os termos “*chitosan*” (quitosana), “*polyacrylonitrile*” (poliacrilonitrila) e “*zinc oxide*” (óxido de zinco) de forma concomitante nos campos “Título”, “Palavras-chave” e “Resumo” dos artigos presentes na base de dados do site, os mesmos campos utilizados para as pesquisas anteriores individuais.

Utilizar o texto completo do artigo como campo de busca retornou, com os mesmos termos utilizados, 112 resultados. Entretanto, destes, apenas 77 correspondem a artigos de periódicos que, em sua grande maioria, tratam de assuntos como adsorção de metais (dentre eles o zinco) e outros poluentes, refletindo um objetivo muito diferente do proposto por este trabalho, que trata o óxido de zinco como parte constituinte da matriz de uma membrana polimérica. Realizando a mesma pesquisa através do sistema Scopus, apenas um artigo foi encontrado. Nele, Makaremi e colabs. (2016) realizaram um estudo visando a produção de membranas para tratamento de água utilizando também a quitosana, a poliacrilonitrila e óxido de zinco. O método de construção da membrana, entretanto, foi diferente, uma vez que os

autores utilizaram a técnica de eletrofição. Além disso, o óxido de zinco foi incorporado primeiramente na solução de PAN, solubilizada em DMSO, enquanto a quitosana foi dissolvida em ácido acético juntamente com poli-(óxido de etileno) (POE).

Primeiramente, utilizando o eletrofição, os autores fizeram a camada de PAN/ZnO e, em cima da camada formada, fizeram outra camada, de quitosana/POE, conforme Figura 15.

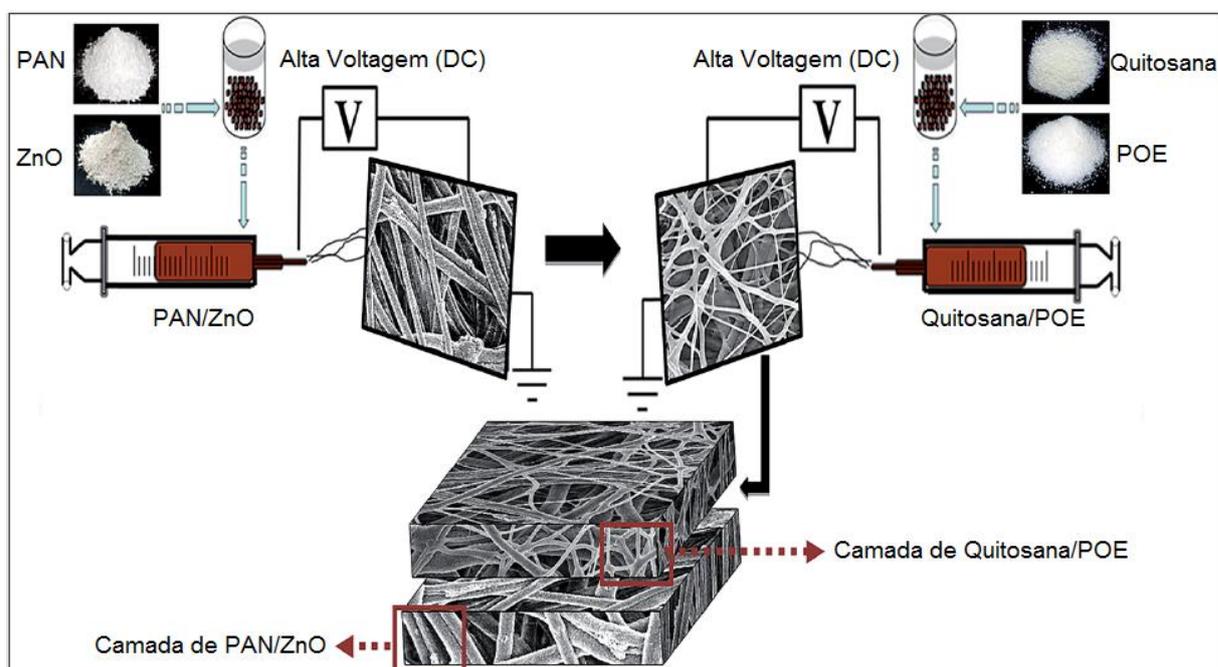


Figura 15. Diagrama esquemático da hierarquia estrutural da membrana de dupla camada de PAN/ZnO-Quitosana (adaptado de MAKAREMI, *et al.*, 2016).

Makaremi e colabs. (2016) também observaram que as fibras de PAN geradas, em sua maioria, apresentavam um diâmetro entre 450 e 550 nm e, embora a presença de óxido de zinco não tenha mostrado influência no tamanho das fibras, ele não apenas reduziu a resistência mecânica de todas as membranas em que esteve presente como também reduziu em 1,2% a porosidade das mesmas. A redução dos poros pode ser compreendida ao considerar que os aglomerados de ZnO encontram-se por vezes na superfície das fibras. Ainda assim, os autores consideraram essa redução de 1,2% como desprezível. As fibras e os aglomerados de ZnO podem ser observados na Figura 16.

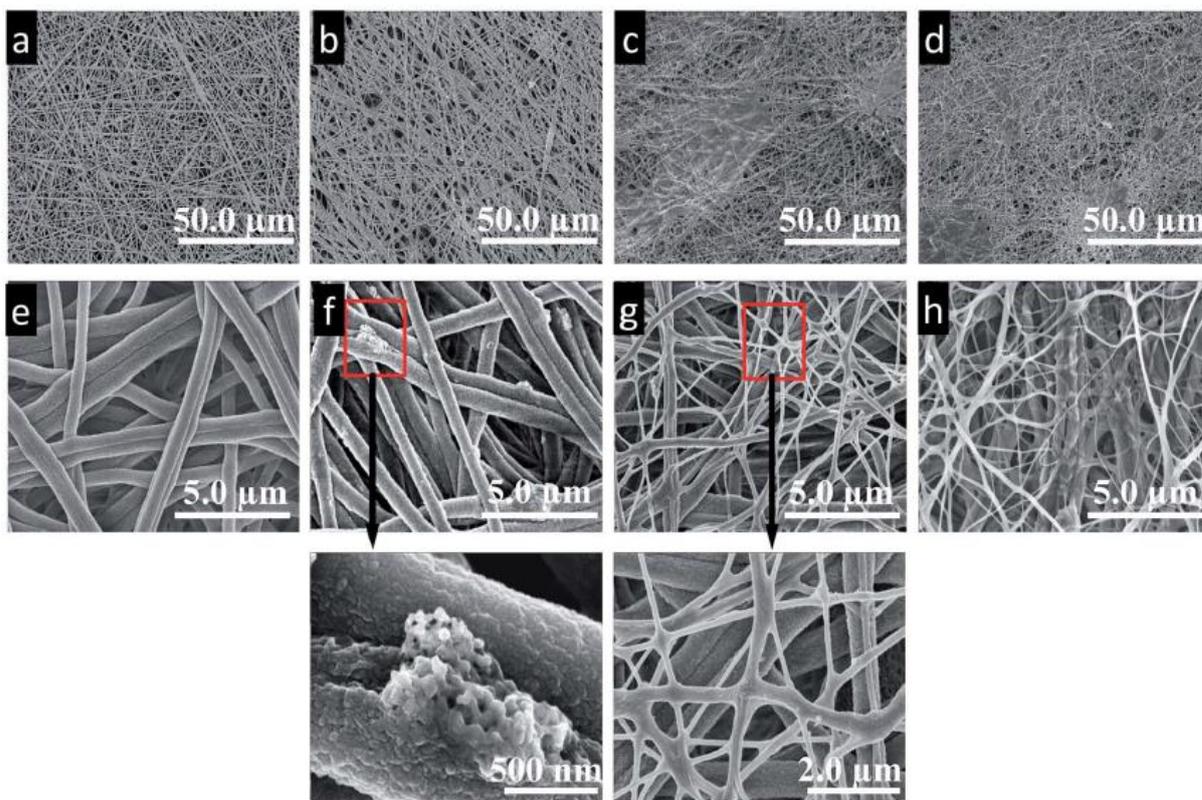


Figura 16. Micrografias de MEV das membranas com baixa (primeira linha) e alta (segunda linha) magnificação de PAN (A e E), PAN/ZnO (B e F), PAN-QUI (C e G) e PAN/ZnO-QUI (D e H). Micrografias abaixo de F e G foram aumentadas para mostrar o arranjo das fibras e nanopartículas (MAKAREMI, *et al.*, 2016).

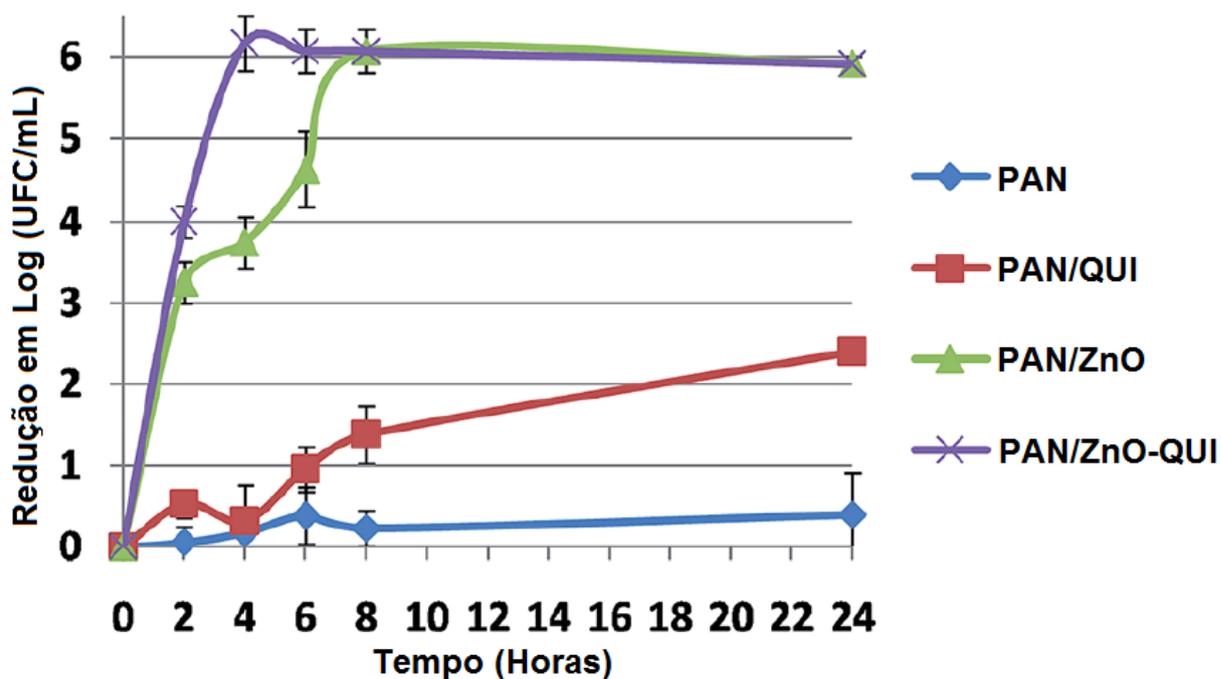


Figura 17. Curvas de eliminação de *E. Coli.* por morte das membranas feitas por eletrofiação. Barras de erro representadas em ± 1 de desvio padrão das triplicatas (adaptado de MAKAREMI, *et al.*, 2016).

Makaremi e colabs. (2016) observaram ainda as propriedades bactericidas tanto da quitosana quanto do óxido de zinco. De fato, para o formato de membrana construído por eles, o ZnO mostrou uma capacidade para matar bactérias maior do que a observada pela quitosana. Tanto que, a partir de 8 horas de contato com a membrana, parece não haver diferença se a quitosana encontra-se presente ou não, desde que haja óxido de zinco.

A quitosana apresenta, entretanto, quando em conjunto com o ZnO, a maior capacidade bactericida entre 2 e 7 horas de tratamento, com um pico máximo entre 4 e 5 horas, conforme Figura 17. Tal redução de tempo com maior efetividade contra bactérias pode justificar o uso da quitosana em membranas para tratamento de água, mesmo que outros agentes bactericidas estejam presentes na matriz.

Assim sendo, para os objetivos deste trabalho, optou-se pela utilização destes três materiais, quitosana, poliacrilonitrila e nanopartículas de óxido de zinco, para a produção da matriz das membranas poliméricas.

2. Técnicas Instrumentais

2.1. Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por infravermelho é caracterizada pela necessidade de que a amostra tenha um momento de dipolo causado pela variação de densidade eletrônica entre dois átomos. Através dessa característica, o movimento vibracional e rotacional de uma molécula, por exemplo, pode acoplar com a radiação eletromagnética através da interação desta com a oscilação desse momento de dipolo. Dependendo do “ambiente” em que determinada ligação esteja, pode haver pequenas variações nessas oscilações e, conseqüentemente, no acoplamento com o infravermelho, conferindo a cada molécula uma certa individualidade com relação a seu espectro (PATNAIK, 2004).

Essa interação específica entre a molécula e a radiação eletromagnética é quantizada. Nos números de onda abaixo de 100 cm^{-1} a energia da radiação é absorvida pela molécula e convertida em energia rotacional, gerando linhas discretas. Acima de 100 cm^{-1} , até pouco mais de 10.000 cm^{-1} , a radiação é convertida em energia vibracional e o espectro gerado tem o perfil de bandas e não de linhas, uma vez que várias alterações rotacionais acompanham uma única alteração vibracional. O número de onda, por vezes erroneamente chamado de “frequência”, tem como unidade o “ cm^{-1} ” e é calculado através da razão $10^4/\mu\text{m}$ sendo o μm , neste caso, o comprimento de onda da radiação em questão (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

São vários os movimentos vibracionais possíveis e, para uma molécula com N átomos, o número de vibrações normais que ela poderá apresentar é igual a $3N-6$, caso seja não-linear ou $3N-5$, caso seja linear. Existem ainda regiões no infravermelho que tratam de diferentes vibrações. A região entre 10 a 400 cm^{-1} , por exemplo, é chamada de infravermelho distante e normalmente apresenta algumas vibrações de rede, angulares, de estiramento e torção de átomos mais pesados. Logo após, entre 400 e 4000 cm^{-1} , denomina-se a região de infravermelho médio, apresentando os modos de vibração fundamentais. De fato, considera-se a região até 1800 cm^{-1} , como a região de impressão digital da molécula. Por último, o infravermelho próximo vai de 4000 até 12820 cm^{-1} , apresentando com mais facilidade as vibrações de átomos mais leves. Atualmente, os aparelhos de FTIR capturam a informação de todo o espectro

analisado de uma única vez gerando um interferograma e, aplicando a Transformada de Fourier, transformam este no espectro natural de intensidade versus número de onda. Este espectro natural é então processado para se obter o espectro em % de transmitância (CANEVAROLO, 2003).

Atualmente, os aparelhos de FTIR capturam a informação de todo o espectro analisado de uma única vez gerando um interferograma e, aplicando a Transformada de Fourier, transformam este no espectro natural de intensidade versus número de onda. Este espectro natural é então processado para se obter o espectro em % de transmitância (CANEVAROLO, 2003). Um esquema genérico sobre o funcionamento de um aparelho de FTIR pode ser visto na Figura 18.

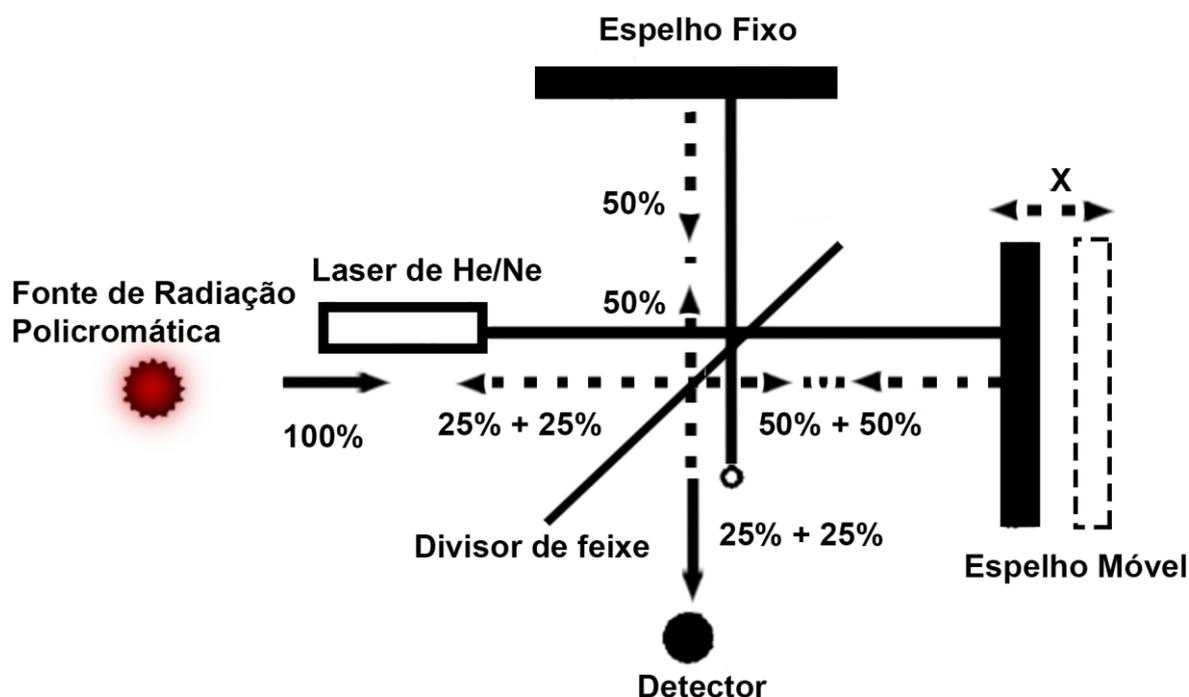


Figura 18. Esquema óptico de um espectrômetro de FTIR (adaptado de CANEVAROLO, 2003).

2.2. Análise de Padrão de Difração de Raios X (DRX)

Em uma análise de difração, direciona-se uma onda incidente ao material a ser analisado e um detector é posicionado de forma a coletar a direção e a intensidade das ondas emitidas após o contato com o material analisado. A estrutura cristalina do material possui grande importância para a geração do padrão de difração, uma vez que sua geometria e características espaciais nas três dimensões irão propagar as

ondas incidentes de forma coerente, construtiva ou destrutiva, gerando um padrão de difração que reflete a periodicidade espacial do material analisado. Além disso, a onda utilizada no experimento deve ter um comprimento comparável ao espaçamento entre os átomos na amostra (FULTZ; HOWE, 2013).

No caso da análise de padrão de difração de raios X (DRX), a onda utilizada são os raios X, cujo componente elétrico oscilatório do fóton move os elétrons nos átomos e esse movimento geram uma onda de saída. Como o padrão de difração está intimamente ligada à geometria e organização espacial do material, defeitos, impurezas e cristais malformados irão resultar em sinais deslocados e/ou alargados, até o ponto em que os picos de difração tornam-se uma larga banda, característica de amostras amorfas, como a maioria dos polímeros, por exemplo (FULTZ; HOWE, 2013).

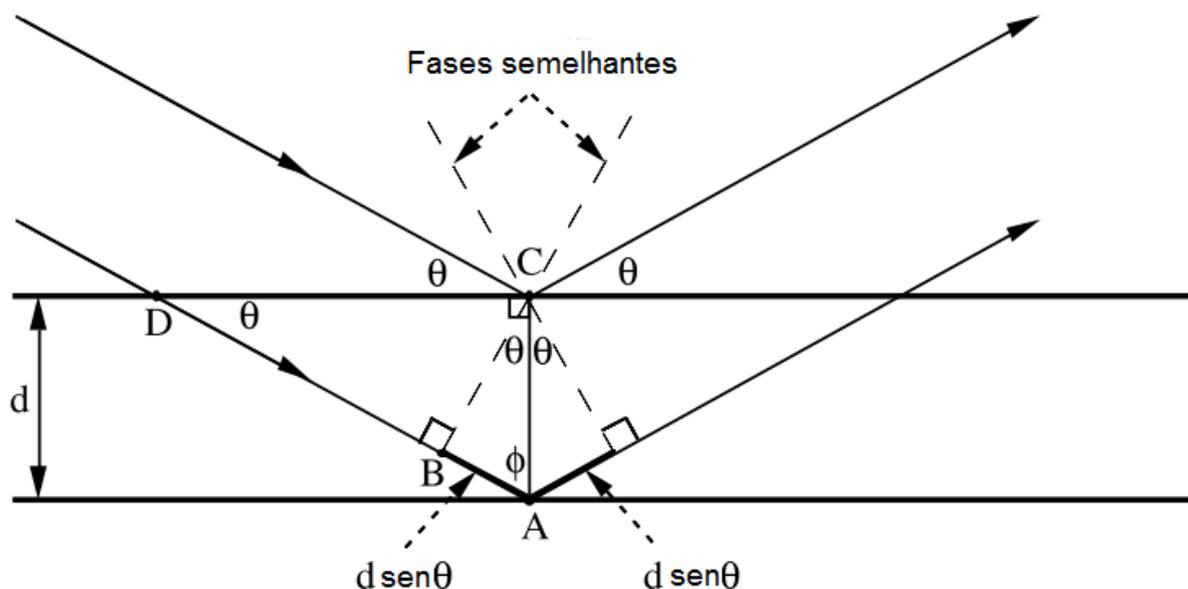


Figura 19. Geometria de interferência de uma onda espalhada por dois planos com espaçamento d . (adaptado de FULTZ; HOWE, 2013)

O espaçamento d mostrado na Figura 19 representa a distância entre o raio espalhado pelo plano superior do raio espalhado pelo plano inferior. Quando este espaçamento entre os planos de um cristal, ou fase cristalina, se iguala a um determinado comprimento de onda, ocorre intensa difração, resultante da interferência construtiva dos raios espalhados (FULTZ; HOWE, 2013).

2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De forma genérica, os aparelhos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentam uma coluna chamada “coluna de elétrons”, onde ficam localizados a arma de elétrons e algumas lentes, que vão influenciar o caminho que os elétrons gerados irão percorrer. Essa coluna necessita de um alto vácuo para que os elétrons possam percorrer o caminho sem interrupções e para que o filamento na arma de elétrons não sofra nenhuma reação que possa reduzir sua vida útil (GOLDSTEIN, *et al.*, 2003). Uma esquematização dessa coluna pode ser observada na Figura 20.

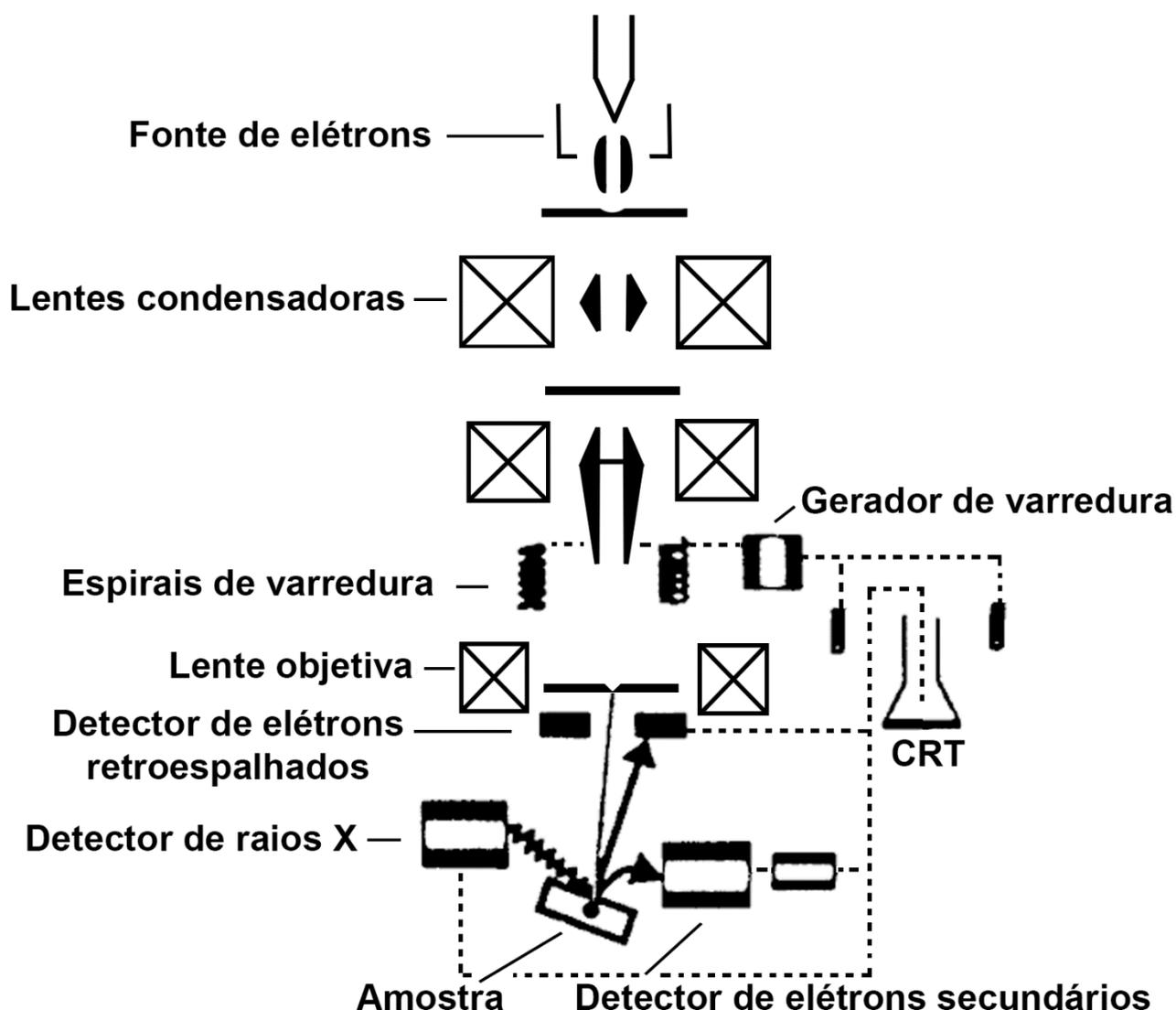


Figura 20. Componentes principais de um microscópio eletrônico de varredura (adaptado de CANEVAROLO, 2003).

Em geral, a arma de elétrons gera e acelera elétrons a energias entre 0,1 e 30 keV e a maioria dos aparelhos de MEV conseguem gerar um feixe de elétrons com um ponto focal de 10 nanômetros ou menos. Esse feixe penetra aproximadamente 1 micrômetro na amostra, quando interage com esta, gerando os sinais necessários para formar a imagem. Entretanto, o feixe de elétrons gerado por um filamento de tungstênio é grande demais, então utiliza-se as lentes de elétrons para reduzir a um tamanho desejado. Além de reduzir o tamanho do feixe, as lentes de elétrons movem o feixe para uma série de pontos predefinidos ao longo de uma linha e, linha após linha, vão formando a imagem como um todo (GOLDSTEIN, *et al.*, 2003).

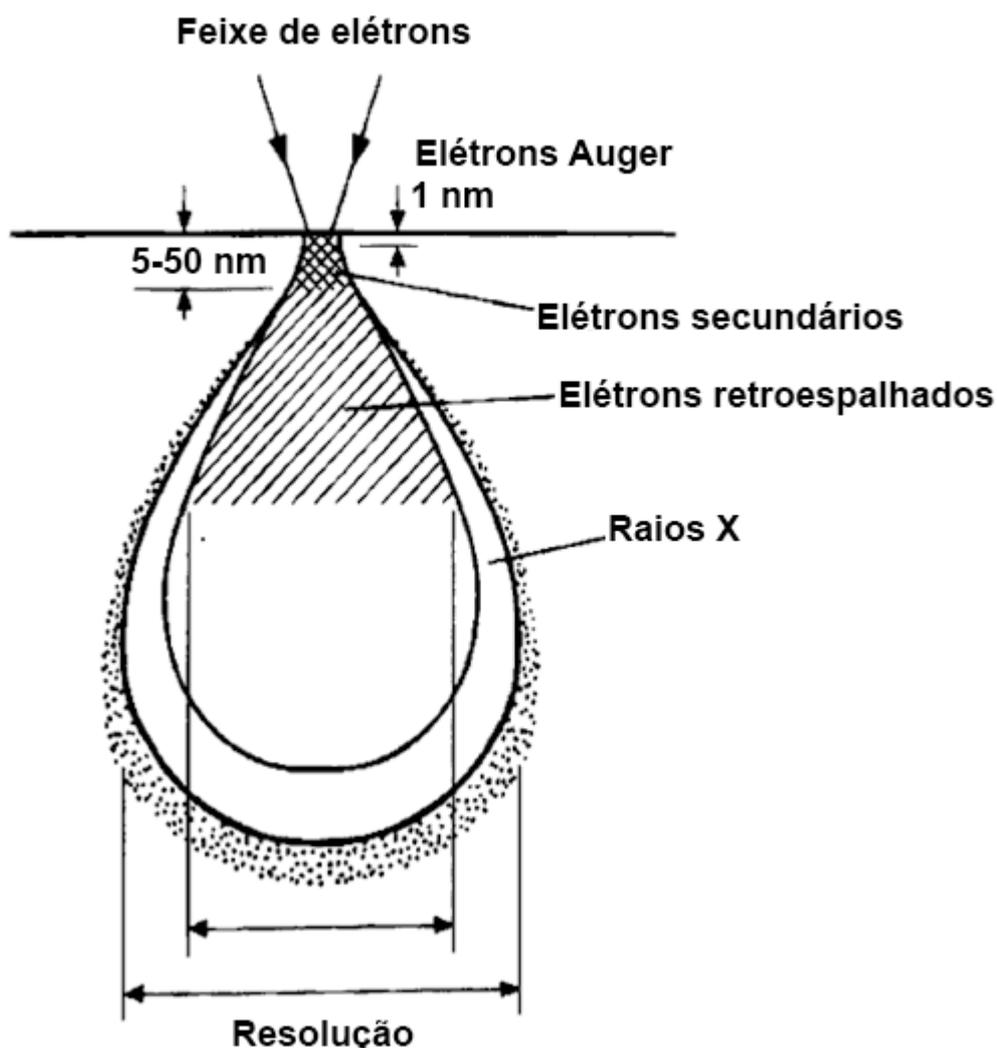


Figura 21. Volume de interação e regiões de emissão (adaptado de CANEVAROLO, 2003).

Ao interagir com a amostra, além de causar o aquecimento da mesma, o feixe de elétrons desencadeia a liberação de elétrons secundários e elétrons retroespalhados,

além de fótons característicos e elétrons Auger, conforme Figura 21. Cada um desses sinais pode ser utilizado para gerar uma imagem diferente, uma vez que os detectores do aparelho irão detectar a variação de intensidade ponto a ponto, criando uma imagem geral. No caso da análise de MEV, os sinais mais comuns de serem utilizados são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados, que são capturados aplicando-se um potencial positivo na tela do detector, que irá amplificar o sinal obtido para produzir a imagem final (GOLDSTEIN, *et al.*, 2003).

É interessante notar que, como a interação com o feixe de elétrons na amostra provoca o aquecimento da mesma, dependendo da energia aplicada na arma de elétrons e do tempo de análise e aquisição da imagem, a amostra pode sofrer deformação, decomposição e/ou queima, o que pode, além de descaracterizar a amostra em questão, gerar vapores que irão comprometer o vácuo e as peças no interior do aparelho (KIRKLAND; HUTCHISON, 2007).

O volume de interação, mostrado na Figura 21, aumenta com a diminuição do número atômico presente na amostra e com o aumento da voltagem de aceleração, podendo chegar a até alguns microns de profundidade. Entretanto, somente a radiação que conseguir passar pela amostra e escapar da superfície irá ser detectada e consequentemente influenciará na resolução da imagem (CANEVAROLO, 2003).

Elétrons retroespalhados possuem maior energia e conseguem chegar aos detectores mesmo que tenham sido gerados a profundidades de 1 μm , diferentemente dos elétrons secundários, de menor energia, que conseguem escapar da amostra apenas quando gerados próximos da superfície e são usados primariamente para gerar imagens topográficas. A fração de elétrons retroespalhados que escapam da amostra varia com a composição da mesma e permitem a geração de imagens que exibam contrastes de composição, além das imagens topográficas.

2.4. Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX)

Dentre os sinais gerados pela interação do feixe de elétrons do aparelho de MEV com a amostra, há a emissão de raios X característicos dos elementos. Por isso, de forma geral, os aparelhos de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)

trabalham acoplados junto ao MEV. Quando um elétron do feixe do aparelho choca-se com outro elétron, localizado num átomo da amostra, este último é lançado fora, deixando uma vacância onde se situava anteriormente. Para preencher esta vacância, um elétron de uma camada superior cai, liberando energia na forma de um fóton de raio X característico, conforme Figura 22 (GOLDSTEIN, *et al.*, 2003).

Esses raios X característicos recebem nomes diferentes dependendo de como foi a movimentação que deu origem ao fóton. Um elétron da camada L movendo-se para a camada K, por exemplo, dá origem a um raio X de nome K_{α} . Um elétron da camada N movendo-se para a camada L, por outro lado, irá dar origem a um raio X nomeado como L_{β} . De modo geral, átomos de número atômico menor necessitam de feixes menos energéticos para emitirem raios X do que átomos de número atômico maior.

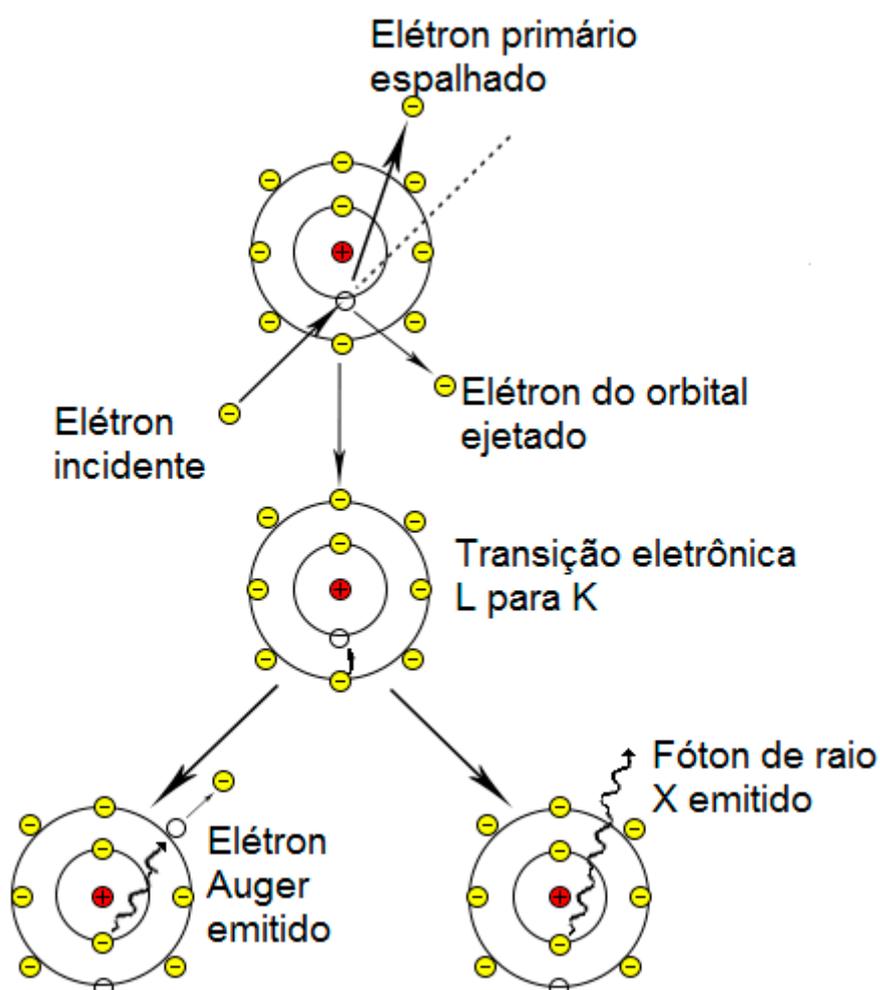


Figura 22. Ionização de um elétron da camada interna e consequentes transições eletrônicas. A diferença de energia da transição eletrônica é expressada na forma de um elétron de energia característica (Elétron Auger) ou pela emissão de um fóton de raio X (adaptado de GOLDSTEIN, *et al.*, 2003)

A análise por EDX captura justamente esses fótons de raios X gerados, que são característicos de cada elemento, permitindo assim a identificação elementar de determinada amostra. (GOLDSTEIN, *et al.*, 2003).

2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

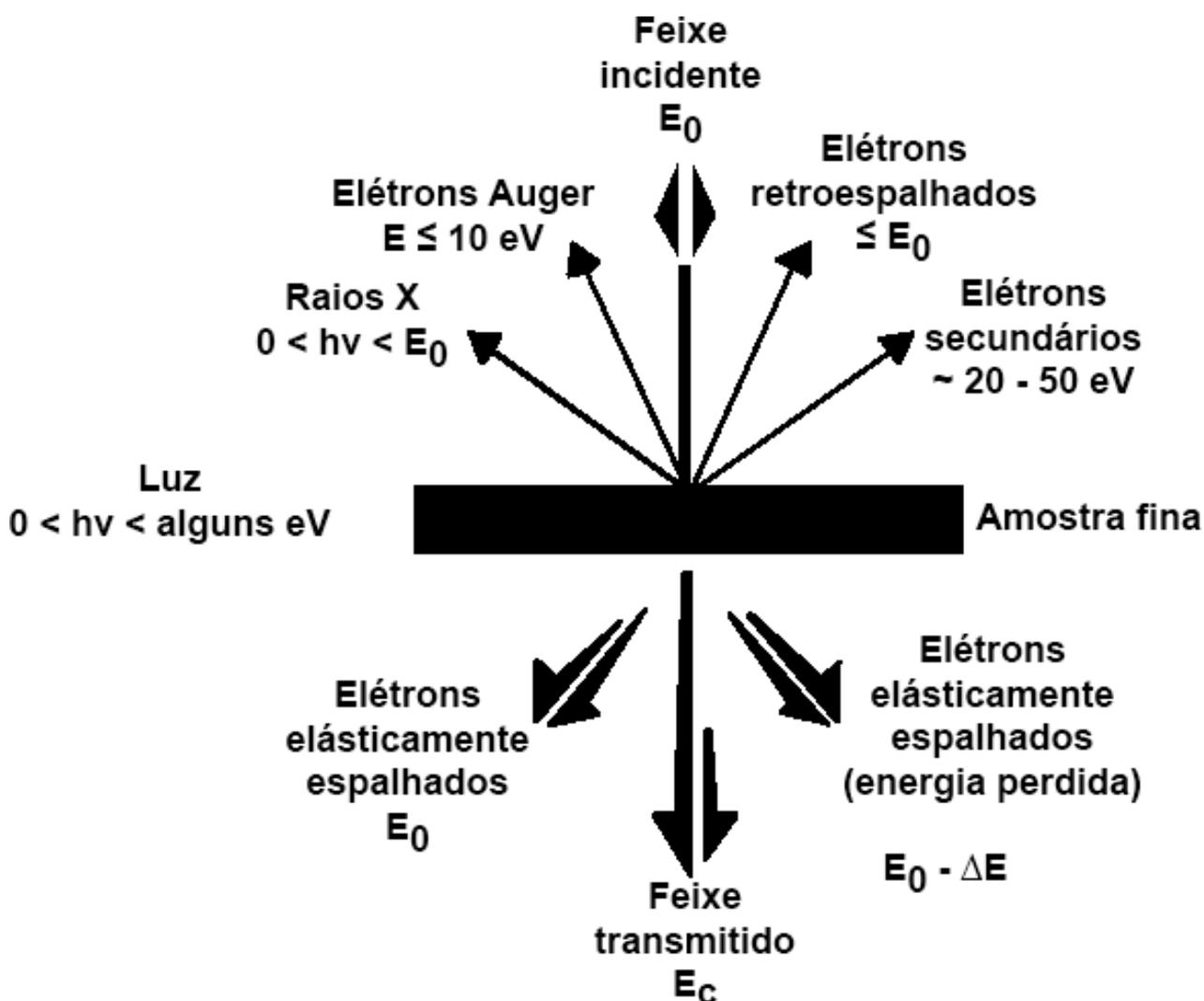


Figura 23. Interação do feixe de elétrons com a amostra (adaptado de CANEVAROLO, 2003).

Semelhantemente à análise por MEV, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) utiliza de uma arma de elétrons para gerar um feixe que irá ser direcionado até a amostra. Entretanto, diferente do MEV, que detecta sinais resultantes da interação do feixe com a amostra, o MET irá coletar os elétrons que foram transmitidos ou difratados em certo grau pela amostra utilizando de coletores que são posicionados após a amostra, no caminho do feixe de elétrons, conforme Figura 23. Sendo assim, o aparelho de MET possui dois modos de imagem: campo claro, CC (do inglês *bright-*

field – BF), quando apenas os elétrons não difratados, que passaram direto pela amostra são coletados e campo escuro, CE (do inglês *dark-field* – DF), quando são coletados os elétrons que sofreram algum grau de difração ao passar pela amostra (FULTZ; HOWE, 2013).

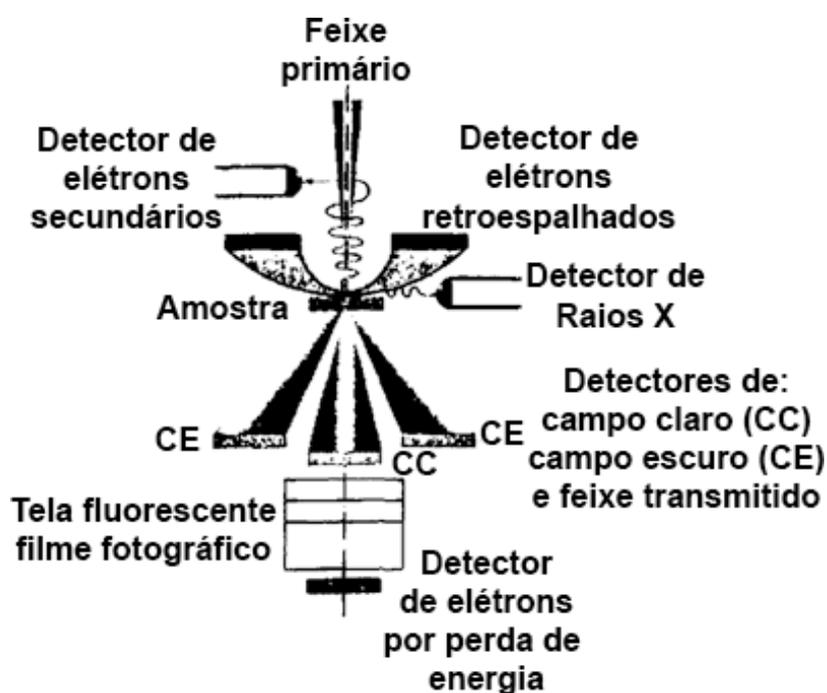


Figura 24. Posicionamento dos detectores dos aparelhos de microscopia eletrônica (adaptado de CANEVAROLO, 2003).

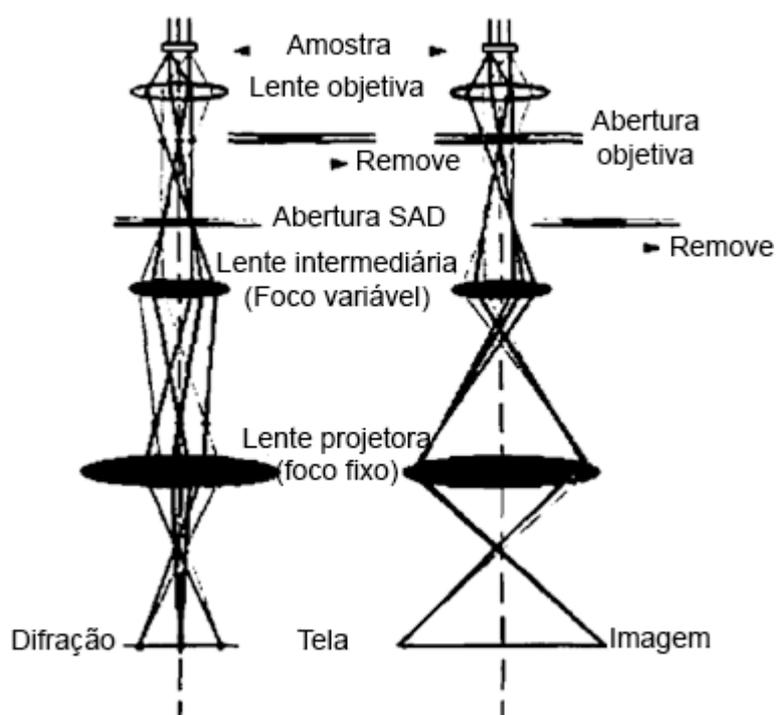


Figura 25. Principais componentes do microscópio de transmissão convencional para os modos de Difração e Imagem (adaptado de CANEVAROLO, 2003).

A Figura 24 mostra a posição dos vários detectores que podem estar presentes nos microscópios eletrônicos em relação à amostra. De modo geral, os aparelhos focados na análise de MEV utilizam detectores acima da amostra enquanto que os aparelhos focados em análises de MET possuem detectores abaixo da amostra (CANEVAROLO, 2003).

Outra diferença essencial é que, no caso do MET e ao contrário do MEV, as lentes de objetiva, foco e de controle geral do feixe de elétrons se localiza também abaixo da amostra, após a passagem do feixe pela mesma, conforme Figura 25.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar membranas poliméricas híbridas constituídas por poliacrilonitrila, quitosana e nanopartículas de óxido de zinco aproveitando o caráter bactericida natural apresentado pela quitosana, visando sua possível aplicação futura em situações que exijam o controle de agentes microbiológicos.

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar a poliacrilonitrila (PAN), quitosana (QUI) e quitosana com nanopartículas de óxido de zinco (QUI/ZnO);
- Caracterizar a quitosana (QUI) e quitosana com nanopartículas de óxido de zinco (QUI/ZnO) pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), padrão de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Preparar as membranas PAN/QUI/ZnO;
- Caracterizar as membranas pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Determinar a morfologia, superficial e transversal das membranas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Reagentes

Para as purificações e sínteses realizadas, foram utilizados ácido acético glacial (HAc) da Próquimios, hidróxido de amônio (NH_4OH) P.A. da Cromato Produtos Químicos LTDA, peróxido de benzoíla e acrilonitrila, ambos da Vetec, óxido de zinco (ZnO) da Sigma Aldrich, dimetilformamida (DMF) da empresa Labsynth.

4.2. Equipamentos e Técnicas Utilizados

Além dos equipamentos específicos das técnicas, mais abaixo, utilizou-se de uma prensa com aquecimento da marca Carver, mostrada na Figura 26, para realizar a prensa a quente das membranas. O objetivo desse passo é retirar o solvente através da evaporação do mesmo simultaneamente ao ato da prensa em si, que visa consolidar a membrana ao aproximar os poros que foram formados pela evaporação do solvente em ambos os lados da membrana.



Figura 26. Prensa com chapas de aquecimento da Carver.

4.2.1. Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de PAN, quitosana e as membranas aqui apresentadas foram analisadas por FTIR utilizando o aparelho de infravermelho SPECTRUM 400 da Perkin Elmer, a 18 °C (temperatura habitual do laboratório) e pressão ambiente. Todas as análises foram feitas no estado sólido.

4.2.2. Análise de Padrão de Difração de Raios X (DRX)

As análises de padrão de difração de raios X foram feitas no núcleo de competências em química do petróleo (NCQP – LabPetro) com o aparelho D8 DISCOVER, da Bruker. As amostras secas de quitosana e quitosana/ZnO foram masseradas até que formassem um pó fino e analisadas nos ângulos entre 20° e 120° a pressão e temperatura ambientes. A análise difratograma gerado foi realizada utilizando o database do aparelho D8 DISCOVER, da Bruker, juntamente com dados disponíveis no site RRUFF – Database of Raman Spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)

As amostras de quitosana pura e quitosana agregada com óxido de zinco foram metalizadas no aparelho Shimadzu IC-50 e então analisadas por MEV e EDS no aparelho Superscan SSX-550 SEM-EDX também da Shimadzu. No caso das membranas, somente o MEV foi realizado. Todas as imagens de MEV obtidas foram feitas com uma aceleração do feixe igual a 8,00 kV, exceto no caso das imagens realizadas para realizar o foco do EDX, no qual foi utilizado uma aceleração de 25,0 kV, energia necessária para garantir que todos os elementos gerassem devidamente seus raios X característicos.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão, as amostras de quitosana pura e quitosana agregada com óxido de zinco foram adicionadas em um eppendorf contendo água destilada e vigorosamente agitadas por 10 minutos. 1 mL do sobrenadante foi então recolhido e uma gota foi depositada em cima de um suporte circular de cobre revestido com carbono. Após secagem a temperatura ambiente, o suporte de cobre foi colocado no aparelho JEM 2100 da JEOL localizado no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR).

4.3. Purificação da Quitosana

As cascas de camarão foram previamente processadas de acordo com a patente de número PI11064145 (SILVA FILHO; KOCK; CASTRO, 2011), sendo realizado neste trabalho apenas a etapa final de purificação da quitosana, que consistiu na dissolução do material em ácido acético com concentração igual a 0,5 mol/L sob agitação moderada na proporção de 2 g das cascas pré-processadas para 100 mL da solução de ácido. Após agitação, filtrou-se a solução a vácuo, guardando o precipitado. Adicionou-se hidróxido de amônio P.A. à solução filtrada, sob agitação, até que não houvesse mais a precipitação de quitosana. A solução foi então guardada na geladeira para que pudesse decantar. O excesso de líquido do sobrenadante foi retirado com auxílio de uma pipeta e a solução restante foi colocada em placas de Petri e levadas à estufa a 50 °C para secarem. Todas as purificações seguiram o mesmo procedimento, variando apenas o tempo de cada etapa, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Massas das cascas pré-processadas utilizadas (MC), massas de quitosana purificada obtidas e tempo de cada etapa de rendimento da purificação realizada (RP).

Nome	MC (g)	Agitação (dias)	Geladeira (dias)	Estufa (dias)	Massa obtida (g)	RP (%)
Quit 1	2,0001	2	1	4	1,8256	91,28
Quit 2	4,0015	1	1	4	3,3749	84,34
Quit 3	2,0017	4	8	2	1,5569	77,78
Quit 4	10,0004	3	5	2	4,7903	47,90
Quit 5	10,0001	6	1	2	4,3511	43,51
Quit 6	10,0003	1	7	5	3,9015	39,01
Quit 7	20,0016	1	---	---	---	---

A solução de quitosana 7 passou apenas pelas etapas de agitação com ácido acético 0,5 mol/L e filtração e, sem utilização de hidróxido de amônio para realizar a precipitação, a mesma permaneceu guardada na geladeira, não sendo portanto acondicionada em placas de petri para ir à estufa, pois serviu de solução base para agregação das nanopartículas de óxido de zinco. Somente as quitosanas 1, 2, 3 e 4 foram analisadas por FTIR.

4.4. Síntese da Poliacrilonitrila (PAN)

O método utilizado nesta etapa foi proposto por Sánchez-Soto e cols. (2001). A primeira síntese recebeu o nome de PAN-1 e foi realizada adicionando-se 0,5015 g de peróxido de benzoíla a um erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada e 25 mL de acrilonitrila. A solução foi agitada por 2 horas a uma temperatura de aproximadamente 60 °C. Após a reação, a mistura foi lavada com água destilada, filtrada, deixada na estufa a 60 °C por um dia e transferida para um dessecador. A segunda síntese recebeu o nome de PAN-2 e seguiu o mesmo procedimento usado para a PAN-1, partindo de 0,5006 g de peróxido de benzoíla.

4.5. Agregação de Nanopartículas de Óxido de Zinco à Quitosana

Este procedimento foi realizado de acordo com a técnica de Khajeh e Golzary (2014). Adicionou-se 0,1716 g de óxido de zinco a 100 mL da solução de quitosana 7. A mistura foi submetida à agitação por ultrassom por 30 minutos. Adicionou-se então 20 mL de hidróxido de amônio P.A. para realizar a precipitação, uma vez que o meio ainda encontrava-se acidificado pela ação do ácido acético, e agitou-se a solução por 2 horas a 70 °C aproximadamente. Adicionou-se então mais 10 mL de hidróxido de amônio e, após decantação do precipitado, 10 mL deste foram levados à uma placa de Petri na estufa a 50 °C por 1 dia.

4.6. Preparação das Blendas Poliméricas

Soluções de PAN foram preparadas utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente. As soluções de PAN puras foram feitas diluindo-se 3 g do polímero em 60 mL de DMF. Foram também soluções mistas de PAN/QUI e PAN/QUI/ZnO, que, como

o nome diz, continham tanto PAN quanto quitosana (agregada ou não com ZnO), também com um volume de 60 mL de DMF.

Para estas outras soluções, uma menor quantidade de soluto total foi utilizada, uma vez que a quitosana tem uma solubilidade em DMF menor que a PAN.

Para a preparação das membranas, colocou-se um pouco de água destilada em placas de Petri e as soluções previamente preparadas foram adicionadas por cima. Após adição e estabilização das membranas em solução, cada uma foi prensada entre duas folhas de papel alumínio, com o lado brilhante para fora, depois de serem levemente secadas com papel toalha, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros utilizados na preparação das membranas prensadas.

Nome	% de quitosana (m/m)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
<i>PAN 1</i>	0	90	18,82
<i>PAN 2</i>	0	150	31,85
<i>PAN/QUI</i>	10	150	18,82
<i>PAN/QUI/ZnO 1</i>	13	90	6,52
<i>PAN/QUI/ZnO 2</i>	13	120	12,67
<i>PAN/QUI/ZnO 3</i>	20	120	6,52
<i>PAN/QUI/ZnO 4</i>	20	120	12,67
<i>PAN/QUI/ZnO 5</i>	25	120	6,52
<i>PAN/QUI/ZnO 6</i>	25	120	12,67

As membranas foram prensadas, inicialmente, a 3,7 MPa para evitar a evaporação abrupta e violenta do solvente, uma vez que este tem a tendência de escapar violentamente sob altas temperaturas, por 3 minutos. Em seguida, elevou-se a pressão ao valor mostrado na Tabela 2 e manteve-se este valor estável por 15 minutos. Por fim, a pressão foi retirada e as membranas descansaram por 10 minutos, ainda com o aquecimento ligado. Durante a prensagem, a temperatura do sistema aumentou consideravelmente, as vezes aumentando cerca de 10 °C acima do programado no aparelho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Purificação da Quitosana e Síntese da Poliacrilonitrila (PAN)

A quitosana, em todas as etapas, apresentou uma coloração amarelo-alaranjada conforme mostrado na Figura 27, variando o nível de palidez durante as etapas dependendo da concentração.

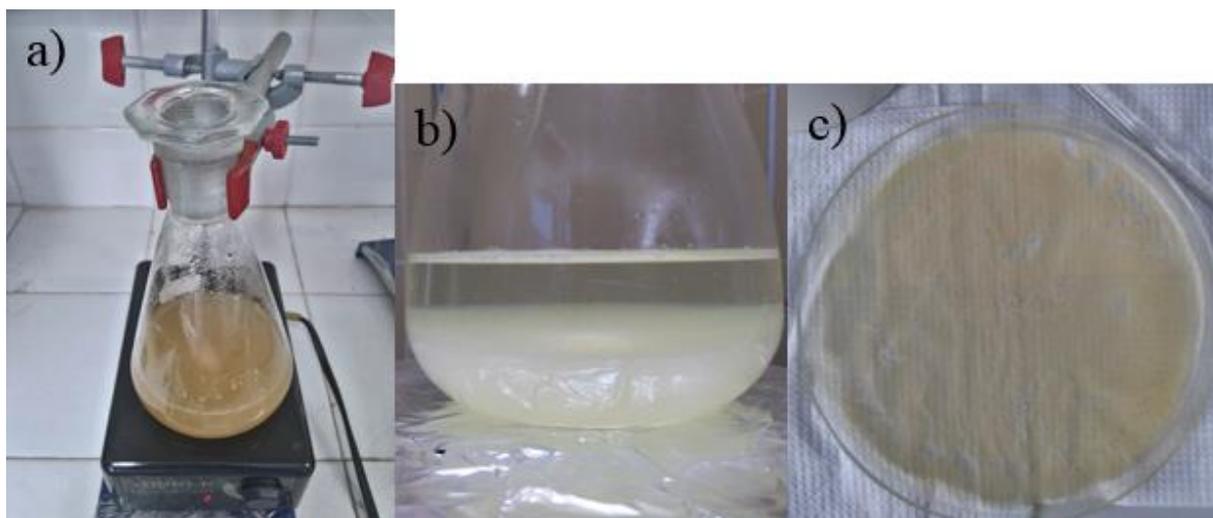


Figura 27. Etapas de purificação da quitosana: Agitação em ácido acético (a), adição de hidróxido de amônio após filtração (b) e amostra seca após passar pela estufa (c).

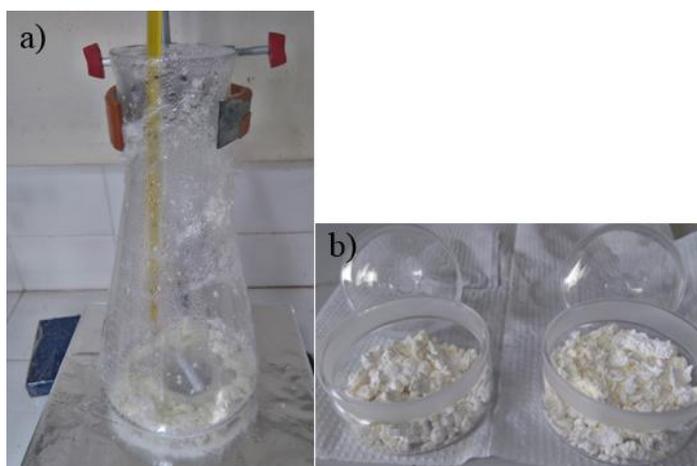


Figura 28. Esquematização da síntese da PAN (a) e PAN 1 e 2 depois de prontas (b).

Ao término da reação de polimerização da PAN um granulado branco pôde ser observado, como mostrado na Figura 28. A recuperação do polímero foi de difícil execução e apresentou grandes perdas, uma vez que este ficou muito duro e grudado no fundo do erlenmeyer. A lavagem com água ajudou a recuperar os grânulos que já estavam soltos, mas tornava os que estavam grudados mais resistentes à raspagem.

Mesmo assim, uma quantidade considerável de PAN pôde ser obtida: $7,0 \pm 0,05\text{g}$ para a PAN-1 e $2,3 \pm 0,05\text{ g}$ para a PAN-2.

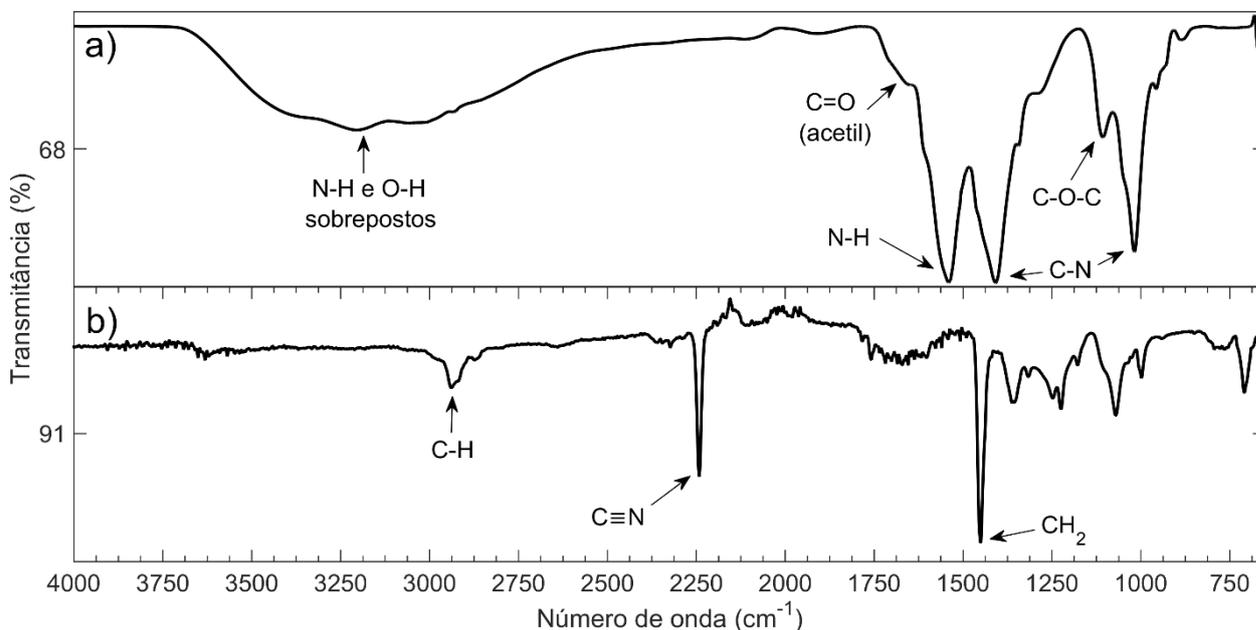


Figura 29. Espectros de infravermelho médio a) das quatro primeiras amostras de quitosana purificadas e b) das amostras de PAN sintetizadas.

Pode-se observar na Figura 29.a o espectro de infravermelho médio das amostras 1 a 4. Mesmo com alterações no tempo de algumas etapas da purificação, o perfil espectral se manteve constante, variando apenas a intensidade de alguns picos. De fato, após a retirada da amostra da placa de Petri, algumas amostras ficaram mais transparentes e outras mais opacas.

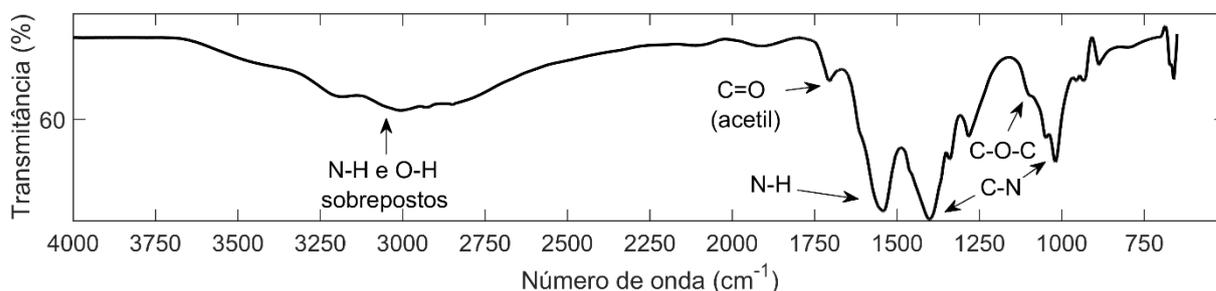


Figura 30. Espectro de infravermelho médio das amostras de quitosana agregada com nanopartículas de óxido de zinco.

As amostras mais transparentes apresentaram sinais fracos, com mais de 90% de transmitância, e necessitaram de grande quantidade de amostra para produzir um sinal significativo, ou seja, que apresentasse pelo menos um sinal com menos de 80% de transmitância. Analogamente, as amostras mais opacas produziram picos mais

intensos. As amostras de quitosana agregadas com nanopartículas de óxido de zinco produziram espectros com o mesmo perfil dos espectros de quitosana pura como mostrado na Figura 30.

No espectro de infravermelho da quitosana (Figura 29.a) pode-se observar uma fraca banda na região de 1650 cm^{-1} , logo ao lado do primeiro pico em torno de 1540 cm^{-1} . Essa região pode ser associada ao estiramento C=O dos grupos acetil decorrentes de uma desacetilação incompleta da quitosana. A banda de média intensidade em aproximadamente 1100 cm^{-1} logo ao lado da banda mais forte em torno de 1000 cm^{-1} podem ser associados ao estiramento C-O-C da ligação do açúcar e do anel em si, respectivamente (NELSON, 2015). Esses picos podem ainda serem associados ao estiramento C-N de aminas. As bandas em 1540 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , aproximadamente, podem ser associadas à deformação angular da ligação N-H e ao estiramento C-N, respectivamente. A larga banda entre 3500 e 2500 cm^{-1} é decorrente dos estiramentos O-H e N-H sobrepostos (CORAZZARI, *et al.*, 2015).

Realizou-se as medições de infravermelho das quatro primeiras amostras em triplicata no estado sólido, com exceção da quitosana 3, pois esta estava bem diluída e necessitou de grande quantidade de amostra para que o aparelho exibisse um sinal considerável.

O espectro da PAN (Figura 29.b) revelou os sinais característicos das ligações de C-H (2941 cm^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ (2242 cm^{-1}) e CH_2 (1450 cm^{-1}) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007), todas ligações esperadas para a poliacrilonitrila.

5.2. Agregação de Nanopartículas de Óxido de Zinco à Quitosana

As análises por EDX nas amostras de quitosana pura e quitosana agregada com nanopartículas de óxido de zinco foram feitas em duas regiões em cada amostra, explicitadas na Figura 31, e geraram os espectros mostrados na Figura 32: os espectros das regiões 1 e 2 da Figura 32.a correspondem às imagens de MEV da Figura 31.a e 31.b, respectivamente. Igualmente, os espectros das regiões 1 e 2 da Figura 32.b correspondem às imagens de MEV da Figura 31.c e 31.d, respectivamente. Essa análise foi realizada para confirmar a presença de ZnO, bem

como complementar a informação obtida pela análise de padrão de difração de raios X, uma vez que a quitosana pura não deveria mostrar tantos picos como o observado no DRX.

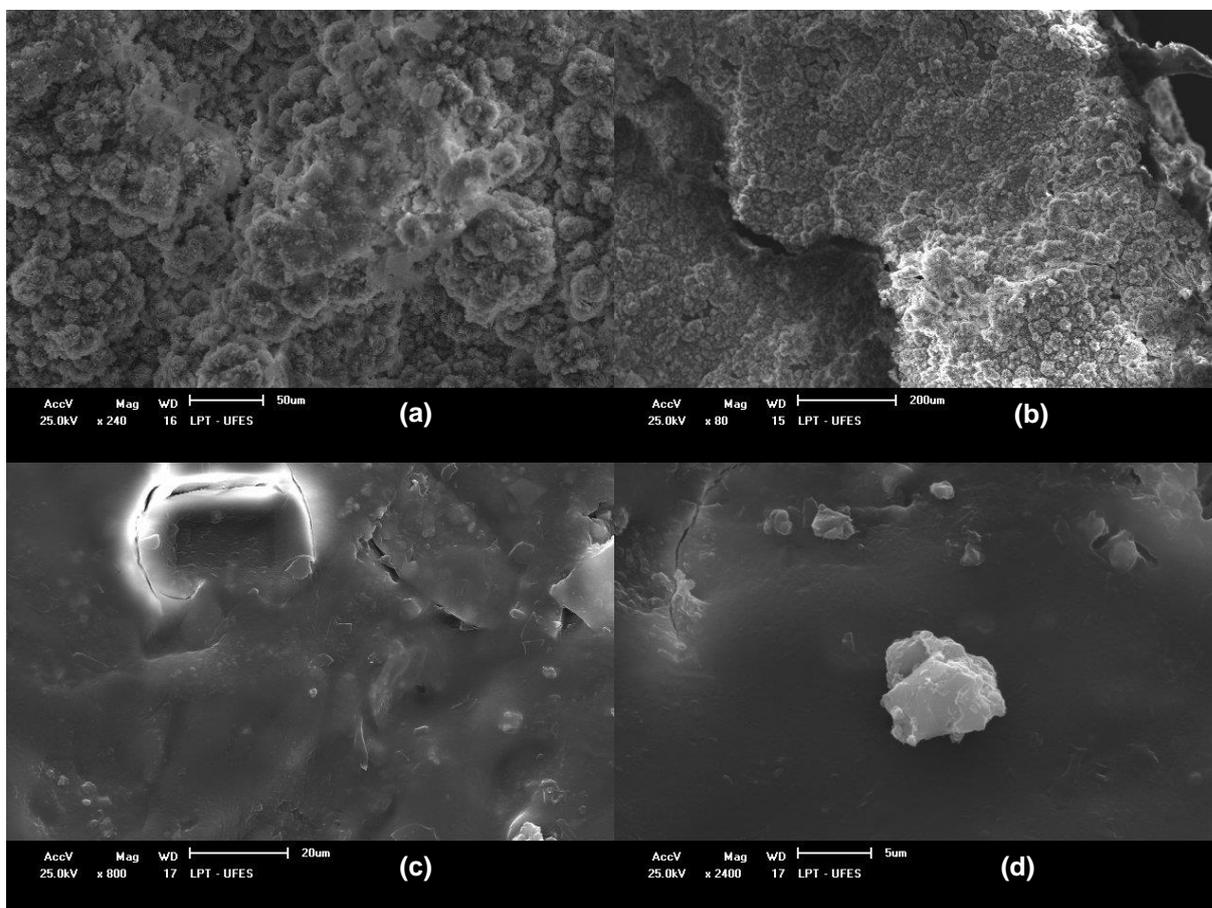


Figura 31. Imagens MEV de a) região 1 da quitosana pura com magnificação de 240x e escala em 50 μm ; b) região 2 da quitosana pura com magnificação de 80x e escala em 200 μm ; c) região 1 da quitosana com óxido de zinco com magnificação de 800x e escala em 20 μm ; d) região 2 da quitosana com óxido de zinco com magnificação de 2400x e escala em 5 μm .

Pode-se observar na Figura 32 a presença de impurezas, possivelmente provenientes como resquícios das etapas de extração e purificação da quitosana, revelando alto teor de cálcio, além da presença de sódio e cloro. Pôde-se ainda observar a presença do óxido de zinco, confirmando que o mesmo não foi eliminado após a etapa de filtração da quitosana durante a agregação do ZnO.

Na análise de padrão de difração de raios X, na Figura 33.a, pode-se observar picos bem definidos em pelo menos 5 regiões no gráfico, nas posições de 31,69 $^{\circ}$, 45,43 $^{\circ}$, 56,43 $^{\circ}$, 75,22 $^{\circ}$ e 83,93 $^{\circ}$. Tais picos não são condizentes com o esperado, uma vez que a quitosana é tipicamente amorfa, por ser um polímero, característica evidenciada

pela região inicial do gráfico cuja linha de base se apresenta maior que na região final. Esses picos indicam a presença de cloreto de sódio, proveniente como resíduo do processo de extração e conversão da quitosana e que passaram pela filtração após a purificação. A presença dos picos característicos do cloreto de sódio são condizentes com os dados de EDX, que revelaram a presença de sódio e cloro na quitosana.

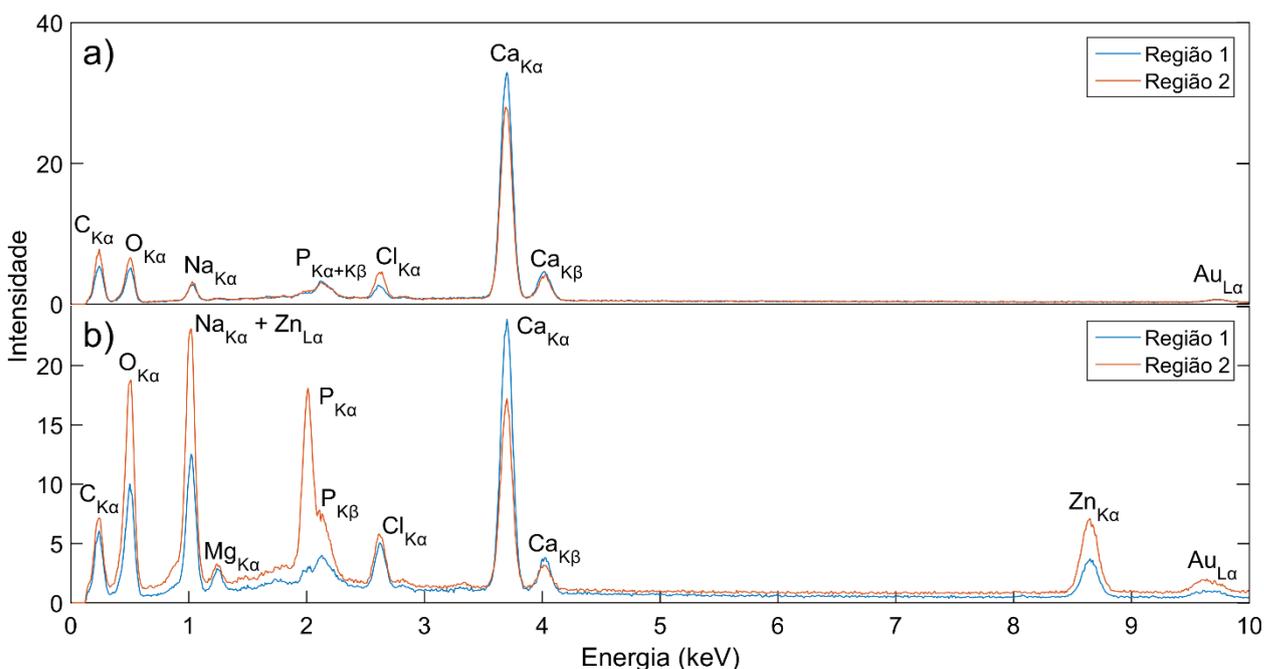


Figura 32. Espectro EDX de duas regiões da amostra de a) quitosana pura e b) quitosana agregada com óxido de zinco.

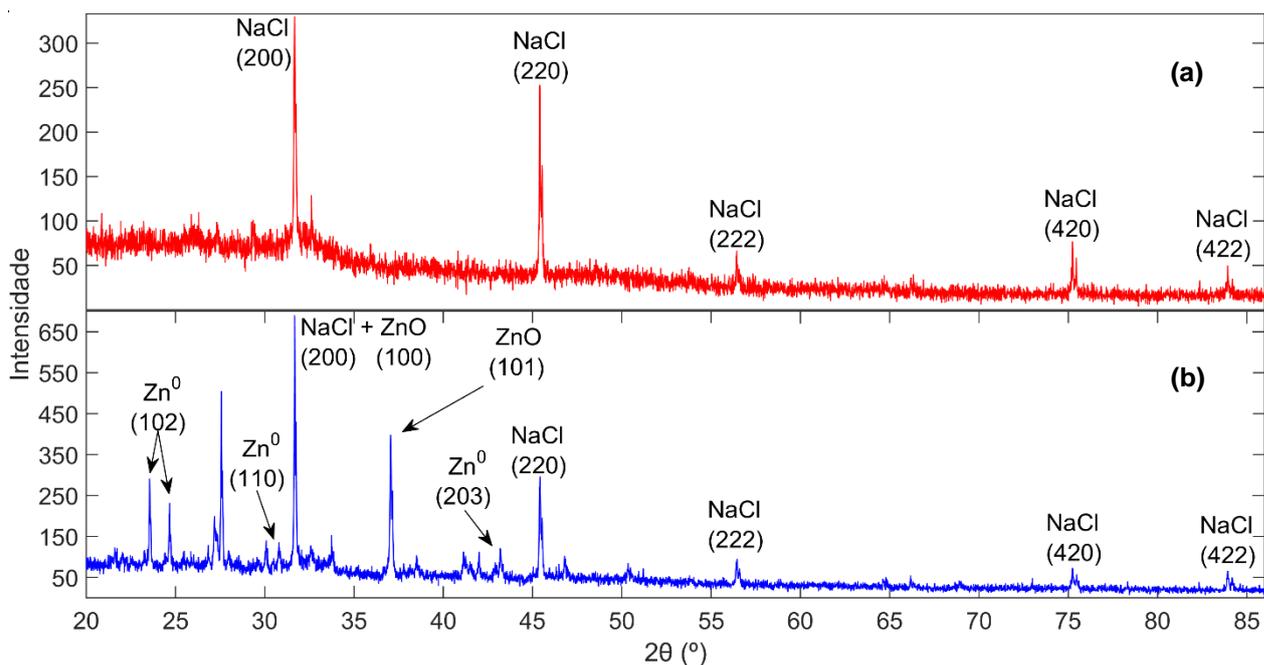


Figura 33. Padrão de difração de raios X das amostras de Quitosana e Quitosana/ZnO.

Na Figura 33.b pode-se perceber o surgimento de novos picos em $33,74^\circ$, $37,05^\circ$, e a intensificação do pico em $31,69^\circ$. Estes três picos estão bem próximos do observado por AbdElhady (2012) para o óxido de zinco, também agregado à quitosana. Houve ainda o surgimento de outros quatro novos picos em $23,55^\circ$, $24,68^\circ$, $30,79^\circ$ e $43,2^\circ$, tais picos podem ser associados com o zinco metálico, provavelmente presente como impureza proveniente do óxido de zinco.

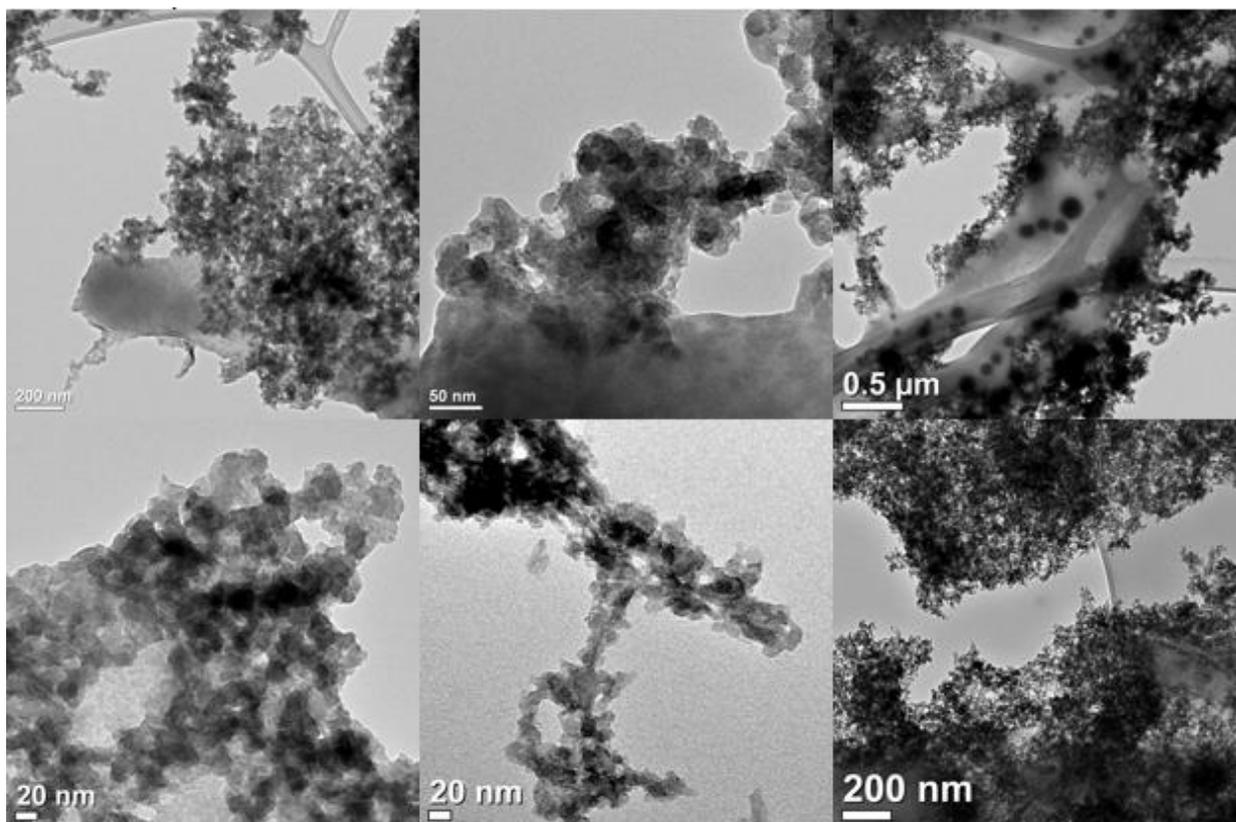


Figura 34. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de quitosana agregada com óxido de zinco.

Na análise por MET, a amostra de quitosana pura produziu imagens muito desfocadas e com bastante ruído, uma vez que não havia partículas metálicas para fazer o contraste com a amostra. A amostra de quitosana agregada com óxido de zinco, apresentada na Figura 34, mostrou-se bem mais nítida. Apesar de as imagens revelarem uma alta concentração do óxido de zinco presente no polímero, acredita-se que, pelo fato de a quitosana não ser solubilizada pela água, único solvente permitido na análise, o óxido de zinco facilitou o processo de solubilização durante a realização da análise e as partículas que não continham tanto óxido permaneceram precipitadas e não entraram no aparelho. Esferas e pontos bem escuros nas imagens reforçam a presença de impurezas na forma de zinco metálico.

Além de possuir forma irregular e sem muita profundidade, as nanopartículas de óxido de zinco se mostraram bastante aglomeradas em vários pontos, dificultando sua análise individualizada, uma vez que os programas de análise frequentemente utilizados para imagens de MEV utilizam a variação de cor na escala do cinza para diferenciar uma partícula de outra. Quando ocorre a aglomeração e sobreposição de várias partículas, como mostrado na Figura 34, esses softwares tendem a apontar todo um aglomerado como se fosse uma única partícula. Uma vez que tais aglomerados não possuem fronteiras facilmente determináveis, além de exibirem as mais diversas formas e tamanhos aparentes, tentar gerar uma distribuição de raio pode levar a um erro imprevisível e considerável.

5.3. Preparação das Membranas Híbridas

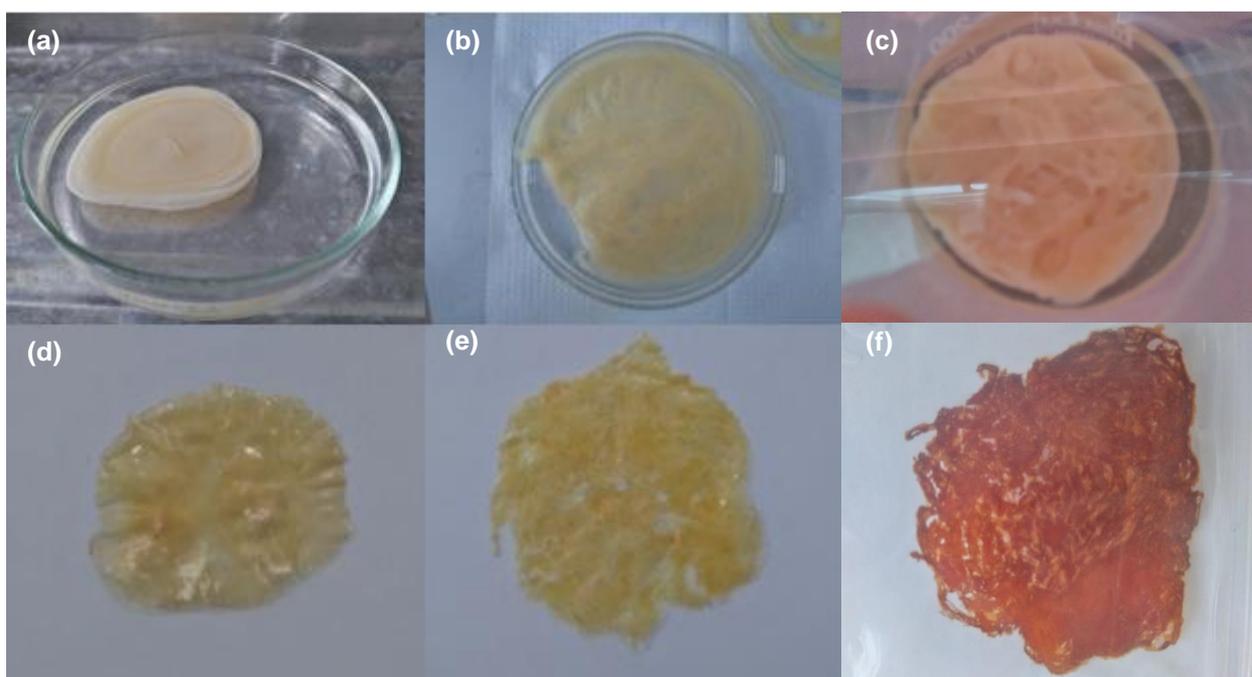


Figura 35. Membranas de PAN pura, PAN/QUI com 10% de quitosana e PAN/QUI/ZnO com 20% de quitosana após adição em água, antes da prensagem (a; b; c) e após a prensagem (d; e; f).

Ao adicionar as soluções de PAN, QUI e PAN/QUI na placa de Petri com água, pode-se perceber rapidamente a formação de uma película devido a inversão de fase que ocorre na interface, formando uma espécie de bolha. Conforme o tempo passa o solvente DMF vai saindo aos poucos, passando para a água destilada, e a bolha se torna mais e mais opaca. A solução de PAN forma uma bolha mais firme e definida e, conforme o teor de quitosana vai aumentando, sua consistência vai diminuindo e a

blenda se torna mais filamentosa. Alguns exemplos de membranas antes e após a prensagem podem ser vistas na Figura 35.

As membranas sofreram grande espalhamento durante a prensagem acima de 18,82 MPa de pressão e quase nenhum espalhamento abaixo de 6,52 MPa de pressão, enquanto a temperatura pareceu não influenciar muito no espalhamento obtido. As membranas de PAN se mostraram mais rígidas e quebradiças enquanto que a adição de quitosana tornou-as mais maleáveis, o que permitiu um espalhamento ainda maior durante a prensagem a pressões mais altas.

O estudo de Makaremi e colabs. (2016) mostrou que, ao utilizar a PAN em conjunto com a quitosana, em determinada proporção pode-se observar um aumento da resistência mecânica, quando comparado à PAN pura. Embora tenham utilizado um método de agregação da quitosana à poliacrilonitrila diferente do apresentado neste estudo, as observações de ambos os trabalhos sugerem que a PAN representa uma boa opção para auxiliar na resistência mecânica de uma matriz que contém quitosana.

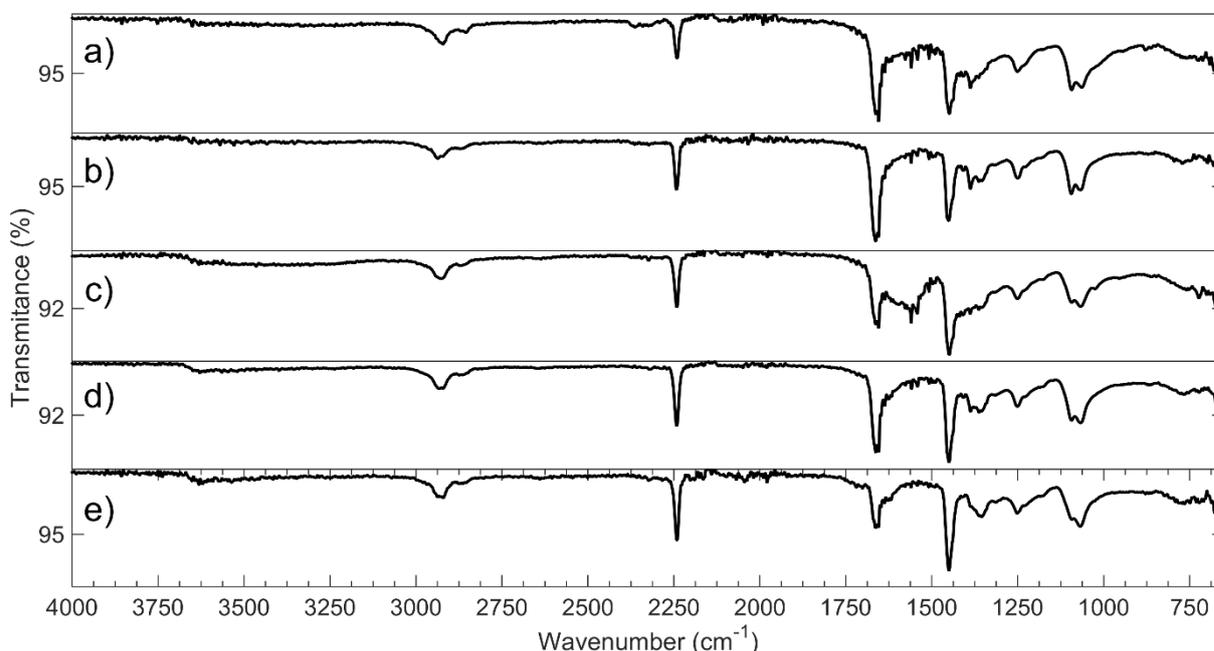


Figura 36. Espectros FTIR de 5 membranas diferentes: a) PAN/QUI/ZnO com 25% (m/m) de QUI, b) PAN/QUI/ZnO com 13% (m/m) de QUI, c) PAN/QUI/ZnO com 20% (m/m) de QUI, d) PAN/QUI com 10% (m/m) de QUI, e) PAN pura.

Quando comparados os espectros dos polímeros puros, os espectros das membranas mostram um proeminente pico surgindo em torno de 1660 cm^{-1} . Enquanto parece ser improvável que um grupo carbonila tenha sido formado no processo de formação da membrana, é possível que um grupo alceno tenha sido gerado, indicando um potencial *cross-linking* envolvendo o carbono dos grupos amino da quitosana, com a possível eliminação do átomo de nitrogênio, já que os sinais referentes às ligações N-H e C-N parecem estar ausentes ou muito fracos para serem diferenciados, como mostrado na Figura 36.

Quando comparadas com a membrana de PAN pura, as membranas com quitosana revelaram uma superfície muito mais homogênea e limpa, com poros que se mostraram mais difíceis de serem encontrados. Tal observação encontra-se em acordo com o exposto no estudo de Makaremi e colabs. (2016) onde, apesar de utilizarem um método diferente de produção de membranas, observaram uma redução da porosidade maior que 10% ao adicionar a quitosana na membrana.

Entretanto, diferentemente do observado por Makaremi e colabs. (2016), com a adição do óxido de zinco, mais regiões porosas foram observadas. Essas membranas de PAN/QUI/ZnO ainda apresentam poros menores que as membranas de PAN pura, mas são mais abertos do que os poros apresentados pelas membranas de PAN/QUI, conforme Figura 37.

Esse desacordo de observações entre este trabalho e o estudo de Makaremi e colabs. (2016), em relação ao efeito causado pela adição do ZnO, pode ser explicado considerando, primeiramente, que o processo de produção das membranas foi realizado usando a técnica de eletrofiliação que é diferente da inversão de fase utilizada neste trabalho. Há ainda que se considerar o efeito da camada de solvatação em torno das nanopartículas de óxido de zinco, tornando difícil para a matriz polimérica de envolver essas nanopartículas. Quando evaporado, o solvente deixa uma cavidade maior do que teria deixado caso não houvesse essas nanopartículas.

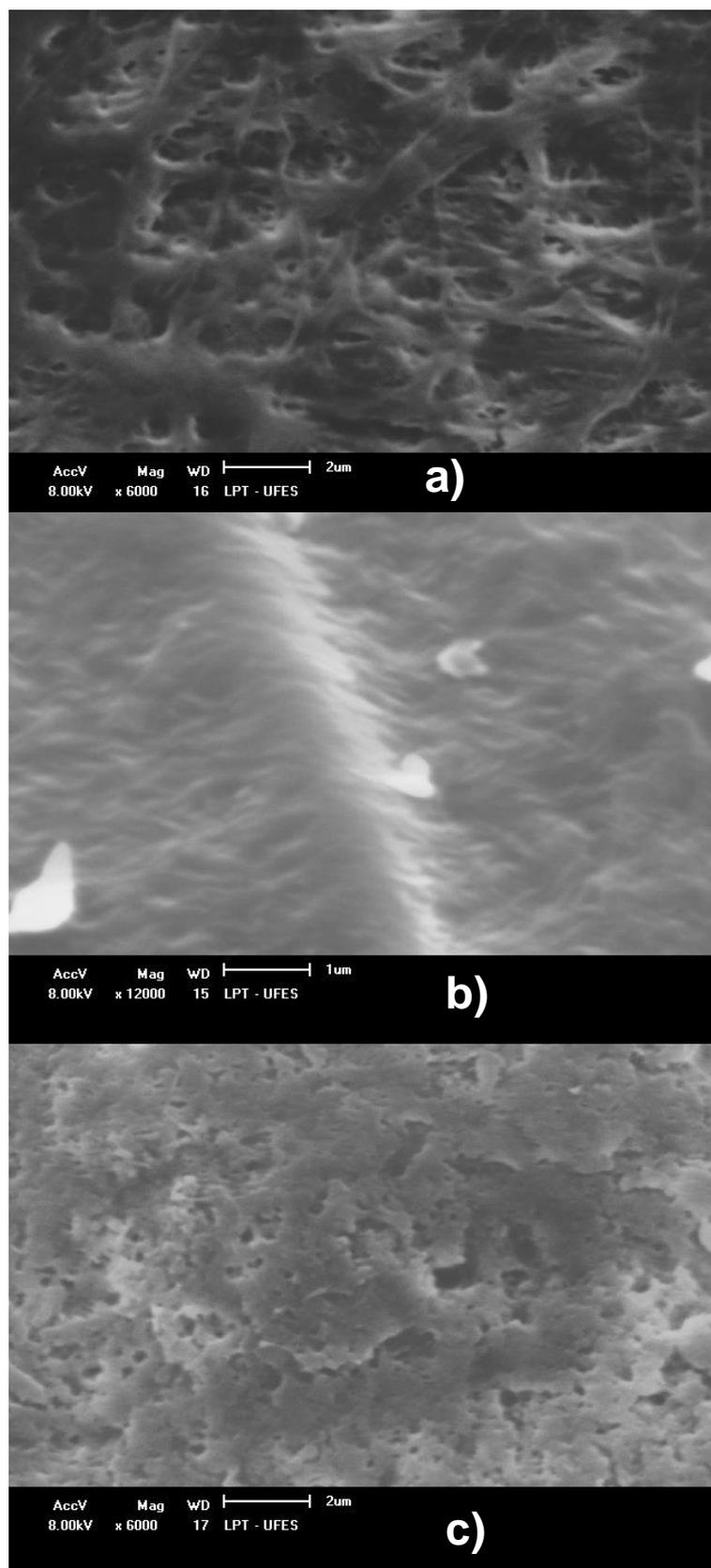


Figura 37. a) membrana de PAN pura com magnificação de 6000x e escala em 2 μm , b) membrana de PAN/QUI com magnificação de 12000x escala em 1 μm e c) membrana de PAN/QUI/ZnO com magnificação de 6000x e escala em 2 μm .

Olhando na seção transversal, há uma mudança de comportamento. A membrana de PAN pura revela-se muito densa e empacotada abaixo da superfície, enquanto a membrana de PAN/QUI revela largos e vazios espaços. Já nas membranas de PAN/QUI/ZnO, enquanto ainda há regiões um pouco densas, as regiões porosas da seção transversal mostraram poros maiores que os observados nas membranas de PAN pura, mas não tão grandes e vazias quanto as observadas nas membranas de PAN/QUI, conforme mostra a Figura 38.

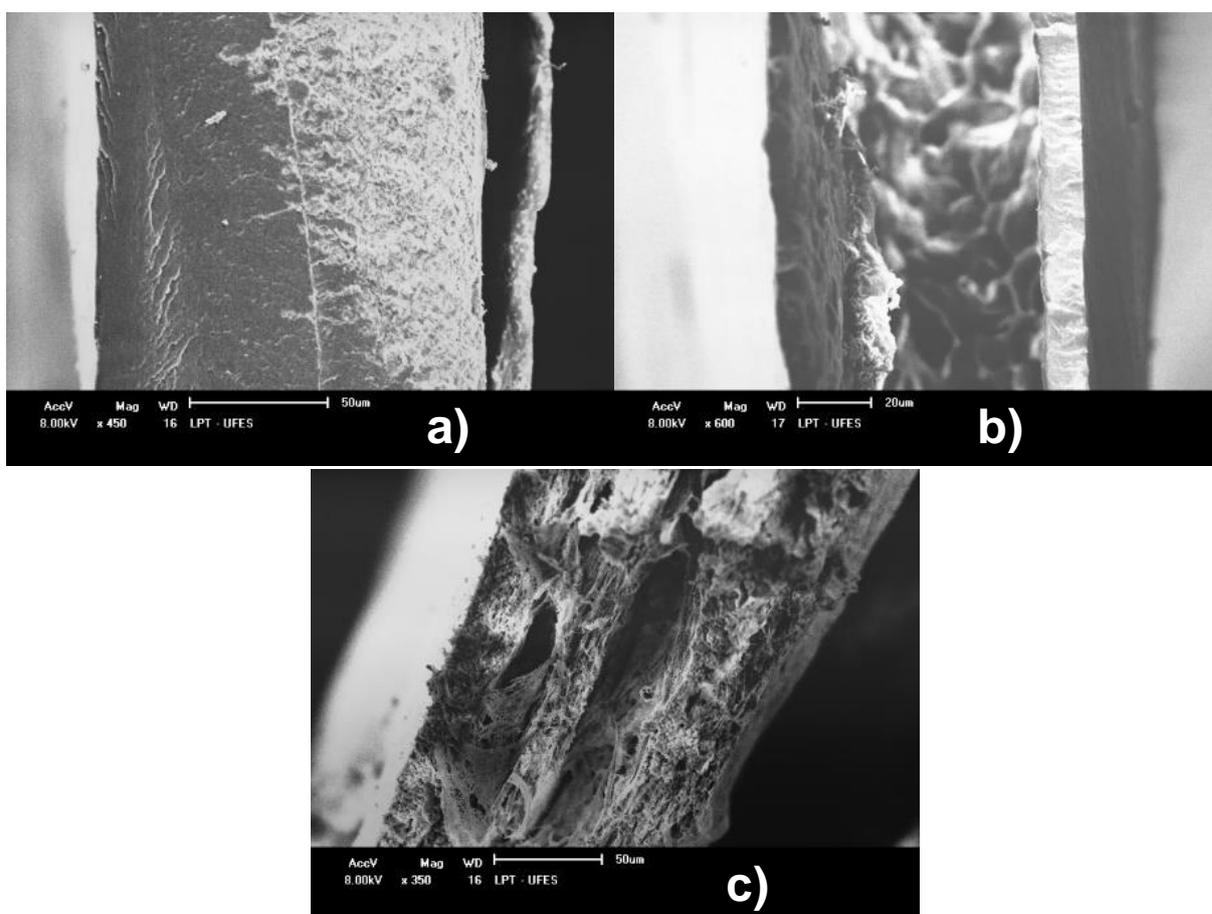


Figura 38. a) membrana pura de PAN com magnificação de 450x e escala em 50 µm, b) membrana de PAN/QUI com magnificação de 600x e escala em 20 µm e c) membrana de PAN/QUI/ZnO com magnificação de 350x e escala em 50 µm.

Dentre os três perfis observados, este mostrado pela seção transversal da blenda polimérica de PAN/QUI/ZnO, exposto na Figura 38.c parece ser o mais favorável para a utilização da membrana para o tratamento de águas residuais, uma vez que um interior tão selado como o observado no caso da PAN pura (Figura 38.a) dificultaria muito a passagem de água.

Por outro lado, uma membrana que possui cavidades grandes em seu interior, como é o caso da membrana de PAN/QUI (Figura 38.b) sofreria não apenas com o risco de quebrar como também apresentaria chances elevadas de permitir que substâncias que não são de interesse, e portanto deveriam ser retidas, passarem direto para o outro lado.

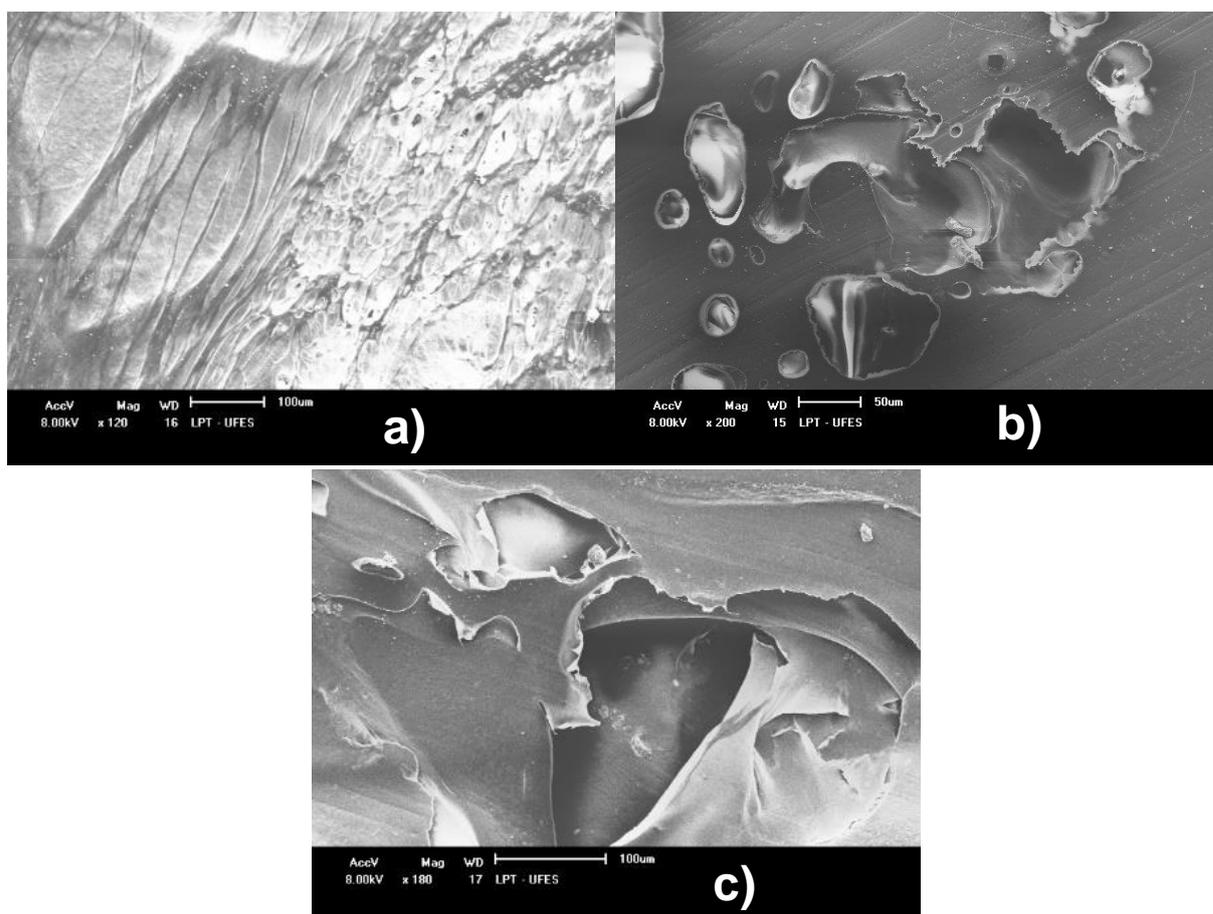


Figura 39. a) membrana pura de PAN com magnificação de 120x e escala em 100 µm, b) Membrana de PAN/QUI com magnificação de 200x e escala em 50 µm e c) membrana de PAN/QUI/ZnO com magnificação de 180x e escala em 100 µm.

Outro fenômeno importante de se destacar é a evaporação violenta do solvente. Quando as membranas são prensadas a quente, quanto maior a temperatura, mais violenta é a evaporação do solvente, as vezes até mesmo provocando danos severos nas membranas. A membrana de PAN pura, aparentemente, é a que menos sofreu danos com essa evaporação violenta, enquanto os outros dois tipos de membranas possuíam regiões severamente danificadas, conforme Figura 39.

Dentro das concentrações de quitosana testadas nas membranas (10% a 25%), em todos os tipos de membranas produzidas, não foram observadas grandes alterações

nas imagens de MEV ficando, através deste estudo, definido que a simples presença de quitosana na matriz polimérica afeta a morfologia da membrana, independentemente de sua concentração, uma vez que esta encontra-se entre 10% a 25%.

O único trabalho encontrado durante a etapa de revisão bibliográfica deste estudo que também utilizava os três materiais principais utilizados realizou um método de produção de membranas diferente, confeccionando-as através da técnica de eletrofiliação (MAKAREMI, *et al.*, 2016) e, portanto, a comparação das imagens de MEV das seções transversais torna-se arriscada, podendo gerar conclusões que não necessariamente reflitam a realidade.

6. CONCLUSÃO

A síntese da PAN, a purificação da quitosana e a agregação de óxido de zinco ao biopolímero se deu de forma satisfatória. Neste último caso, observou-se uma matriz menos quebradiça e mais homogênea, após a secagem, quando comparada com a quitosana pura, além de confirmar a boa relação que o ZnO possui com a quitosana.

A caracterização, tanto dos polímeros quanto das membranas, através das técnicas de FTIR, DRX, MEV e EDX se deram de forma satisfatória, gerando sinais limpos e com um perfil constante, permitindo uma análise objetiva e sem a necessidade de repetição.

As membranas formadas se mostraram mais maleáveis com a adição, na PAN, de quitosana e, conforme o teor desta última aumenta, a membrana se torna gradativamente mais frágil e quebradiça, confirmando a ideia inicial de que a poliacrilonitrila iria melhorar a resistência mecânica da membrana, justificando portanto o uso deste polímero em conjunto com a quitosana.

Ao mesmo tempo, a presença de óxido de zinco não pareceu influenciar consideravelmente a resistência mecânica final da membrana, mas testes específicos são necessários para uma análise mais precisa, já que existem estudos que apontam que a presença de ZnO pode reduzir a resistência da matriz polimérica onde se encontra. De fato, o aumento dos poros ocasionado pela camada de solvatação antes da evaporação do solvente pode comprometer a estrutura interna da matriz polimérica

Entretanto, por este mesmo efeito, o óxido de zinco parece permitir um melhor controle dos poros das membranas quando a quitosana encontra-se presente, uma vez que as membranas de PAN/QUI/ZnO não mostraram uma superfície tão selada quanto as observadas nas membranas de PAN/QUI, apresentando poros mais fáceis de serem encontrados.

Sendo assim, a escolha destes três materiais, quitosana, poliacrilonitrila e nanopartículas de óxido de zinco, mostrou-se justificada, uma vez que o ZnO mostrou realmente ter boa afinidade com a quitosana, sendo portanto um nanomaterial

facilmente agregável a um biopolímero que tem baixa solubilidade em água, como é o caso da quitosana.

Somado a isso, a PAN também mostrou que é possível a combinação de ambos os polímeros em uma mesma matriz utilizando apenas um solvente, contribuindo para o aumento da resistência física da membrana como um todo, alcançando assim seu objetivo principal, que foi definido durante a escolha dos materiais que iriam compor a matriz das membranas poliméricas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELHADY, M., M. **Preparation and Characterization of Chitosan/Zinc Oxide Nanoparticles for Imparting Antimicrobial and UV Protection to Cotton Fabric.** International Journal of Carbohydrate Chemistry, Vol. 2012, 2012.

BARBOSA, M. A., PÊGO, A. P., AMARAL, I. F. Chitosan In: DUCHEYNE, Paul (Ed), **Comprehensive Biomaterials**, Elsevier, 2011. p. 221-237.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2003, 448 p.

CHAUDHURI, Rajib G. PARIA, Santanu, **Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications**, Chemical Reviews, 2011.

CORAZZARI, Ingrid, *et al.* **Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity.** Polymer Degradation and Stability, 112, 2015, 1-9.

DOLEZ, Patricia I. **Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues**, Quebec, Canada: Elsevier, 2015, 736 p.

FAN, L., *et al.* **Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue**, Journal of Hazardous Materials, vol. 215, p. 272–279, 2012.

FILELLA, M. Nanomaterials. In: REEDIJK J. (Ed), **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier, 2012. p. 109-124.

FULTZ, Brent, HOWE, James. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**, Graduate Texts in Physics 4. Ed. Springer, 2013, 761 p.

GOLDSTEIN, Joseph I., *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 3. Ed. NY: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003, 689 p.

HOBSON D.W. Nanotechnology. In: YOUNG Murray Moo (Ed), **Comprehensive Biotechnology**, 2. Ed., Elsevier, 2011. p. 683-697.

HUDSON, S. M., JENKINS, D. W. **Chitin and chitosan**, encyclopedia of polymer science and technology, NJ: Wiley Interscience, 2001.

IBRAHIM, H. M., EL-ZAIRY, E. M. R. Chitosan as a Biomaterial – Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers. In: Bobbarala, V. (Ed), **Concepts, Compounds and the Alternatives of Antibacterials**, InTech, 2015.

KHAJEH, Mostafa, GOLZARY, Ali Reza. **Synthesis of zinc oxide nanoparticles–chitosan for extraction of methyl orange from water samples: Cuckoo optimization algorithm–artificial neural network**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 131, 2014, 189-194.

KIRKLAND, Angus I., HUTCHISON, John L.. **Nanocharacterisation**, Oxford, UK: Royal Society of Chemistry, 2007, 304 p.

KOROS, W. J., FLEMING, G. K. **Membrane-based gas separation**, J. of Membrane Science, vol. 83, p.1-80, 1993.

LIU, Li, *et al.* **Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au(III) and Pd(II)**, Talanta, vol. 93, p. 350– 357, 2012.

LIU, Qinqin, *et al.*, **A novel chitosan base molecularly imprinted membrane for selective separation of chlorogenic acid**. Separation and Purification Technology, 164, 70-80, 2016.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. **Sea water demineralization by means of an osmotic membrane**, Adv. Chem. Ser. 38, p. 117–132, 1963.

MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, 2. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MAHMOUD, M., E., KANA, M. T. H. A., HENDY, A. A. **Synthesis and implementation of nano-chitosan and its acetophenone derivative for enhanced removal of metals**. International Journal of Biological Macromolecules, 81, 672-680, 2015.

MAKAREMI, M., *et al.* **Electrospun functionalized polyacrylonitrile–chitosan Bi-layer membranes for water filtration applications**. RSC Adv., 59, 53882-53893, 2016.

MORGADO, P., I., AGUIAR-RICARDO, A. CORREIA, I. J. **Asymmetric membranes as ideal wound dressings: An overview on production methods, structure, properties and performance relationship**, Journal of Membrane Science 490, p. 139–151, 2015.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. Ed., Kluwer Academic Publishers, London, 1996.

MUKHERJEE, Raka, DE, Sirshendu. **Adsorptive removal of nitrate from aqueous solution by polyacrylonitrile–alumina nanoparticle mixed matrix hollow-fiber membrane**, Journal of Membrane Science, vol. 466, p. 281–292, 2014b.

MUKHERJEE, Raka, DE, Sirshendu. **Adsorptive removal of phenolic compounds using cellulose acetatephthalate–alumina nanoparticle mixed matrix membrane**, Journal of Hazardous Materials, vol. 265, p. 8–19, 2014a.

NELSON, L. G. D. Souza., *et al.* **Synthesis, vibrational spectroscopic and thermal properties of oxocarbon cross-linked chitosan**. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 26, n. 6, 2015, 1247-1256.

PARTHASARATHI, V., THILAGAVATHI, G. **Synthesis and characterization of zinc oxide nanopartilce and its application on fabrics for microbe resistant defence clothing**, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Vol. 3, n.

4, 2011.

PATNAIK, Pradyot. **Dean's Analytical Chemistry Handbook**. 2. Ed. USA: MCGRAW-HILL PROFESSI, 2004.

POLYMER SCIENCE LEARNING CENTER, Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi. Disponível em: <<http://www.pslc.ws>>, acessado em: 11/03/2017.

REIBOLD, M., *et al.* Discovery of nanotubes in ancient Damascus steel. In: **Physics and Engineering of New Materials**. Springer Proceedings in Physics, 127; 2009. p. 305-10.

ROBESON, L. M., *et al.* **High performance polymers for membrane separation**, Polymer, vol. 35(23), p.4970-4978, 1994.

RRUFF Database. Disponível em:<<http://rruff.info/>>. Acesso em 12 de agosto de 2016.

SÁNCHEZ-SOTO, P. J., *et al.* **Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 2001, 155-172.

SANTOS, Vadilson Malaquias dos, 1967- Sa59e, **Filmes de Poliacrilonitrila modificados pela adição de Clorofilas, Citocromo-C**, UFES / Vadilson Malaquias dos Santos. -- Vitória, ES : [s.n.], 2009.

SEBAA, Meriam, *et al.* **Graphene and carbon nanotube-graphene hybrid nanomaterials for human embryonic stem cell culture**, Materials Letters, 92: 122-125, 2013.

SIDNEY, L. **The Loeb–Sourirajan membrane: how it came about**, in: Synthetic Membranes, American Chemical Society, p. 1–9, 1981.

SILVA FILHO, E. A.; KOCK, F. V. C.; CASTRO, E. V. R. 2011, PI 11064145.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, p. 508, 2007.

YOON, K., *et al.* **High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating**, Polymer, vol. 47, p. 2434–2441, 2006.

ZHANG, Jin Z. **Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials**, University of California, Santa Cruz, USA, 2009.

ZHANG, L., ZENG, Y., CHENG, Z. **Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review**. Journal of Molecular Liquids, 214, 175-191, 2016.