

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Pós-graduação em Química

QUITOSANA ENXERTADA COM ANIDRIDO FTÁLICO E BLENDA
DE QUITOSANA/POLI (VINIL ÁLCOOL)/ÁCIDO
SULFOSSUCCÍNICO PARA APLICAÇÃO COMO CONDUTORES
PROTÔNICOS

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Maria Alice Witt

Florianópolis, Fevereiro de 2008.

Maria Alice Witt

Quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis – SC

2008

Quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos

Maria Alice Witt

Essa dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química

Prof. Dr. Ademir Neves

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

BANCA EXAMINADORA

Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Departamento de Química – UFSC

Dra. Maria Marta de Souza Sierra
Departamento de Química – UFSC

Dr. Pedro Luiz Manique Barreto
Departamento de Ciências Agrárias – UFSC

Dr. Ricardo José Nunes
Departamento de Química – UFSC

*Dedico este trabalho aos meus
amados pais Alfeu e Rita e irmãos
L. Mateus e Paulo E.*

*“Dá-me uma alavanca e um ponto
de apoio e moverei o mundo.”*

Arquimedes

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter colocado pessoas muito especiais no meu caminho.

À minha família, por toda a estrutura familiar construída; por estarem sempre por perto, dando amor, apoio, compreensão, enfim, por me fazerem acreditar que sou capaz! Amo muito vocês!

Ao Prof. Alfredo pela amizade, paciência e grande dedicação durante a orientação deste trabalho e também pelas oportunidades que me proporcionou ao longo do período de Mestrado.

Aos professores do grupo de pesquisa em materiais poliméricos – POLIMAT – em especial aos professores José R. Bertolino e Guilherme O. Barra pelas valiosas discussões.

A todos os amigos do POLIMAT que sempre proporcionaram um ambiente de trabalho agradável; em especial a Larissa, Paulinha, Conceição, Rodrigo, Karine, Ledi, Carol, Cláudia, Cris, Ro, Luana, Vila, Richard, pelas valiosas discussões e amizade durante esses dois anos.

Aos meus amigos Mah, Ania (cunha), Fer, Sú, Luciano, Bruno que também estiveram presentes e proporcionaram ótimos momentos durante esses dois anos de Mestrado.

A todos os meus grandes amigos de Canoinhas, que até hoje fazem parte da minha vida!

A todos os meus amigos que não tenho o prazer de conviver com a frequência que gostaria, mas que guardo com carinho nas boas lembranças!

A mestre Marli S. Soldi, pela amizade e grande auxílio nas análises térmica e mecânica.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

À UFSC e a coordenadoria de pós-graduação em química.

À Central de Análises do Departamento de Química.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	ii
AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIACÕES	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1	1
1. Introdução	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Revisão Bibliográfica	3
1.2.1. Polímeros	3
1.2.2. Biopolímero Quitosana	3
1.2.3. Reação de enxertia	5
1.2.3.1. Anidrido Ftálico	6
1.2.4. Membranas Poliméricas	6
1.2.4.1. Blendas	7
1.2.4.2. Poli (vinil álcool) – [PVA]	8
1.2.4.3. Ácido sulfossuccínico [ASS] como agente reticulante	9
1.2.5. Células a combustível	10
1.2.5.1. Membranas de troca iônica	11
1.2.5.2. Condução protônica	12
CAPÍTULO 2	15
2.1. Objetivo	15
2.2. Objetivos específicos	15
CAPÍTULO 3	16
3. Materiais e métodos de caracterização	16
3.1. Materiais	16
3.2. Caracterização das amostras de quitosana utilizadas obtidas da Acros e da Aldrich	16
3.2.1. Determinação do grau de desacetilação (GD): espectroscopia na Região do Infravermelho	16

3.2.2. Titulação condutométrica: determinação do grau de desacetilação (GD).....	17
3.2.3. Determinação da massa molar média (MM)	17
3.3. Modificação química da quitosana utilizando anidrido ftálico [AF].....	18
3.3.1. Reação de enxertia com anidrido ftálico [AF].....	18
3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR	19
3.3.3. Análise termogravimétrica – TG	19
3.4. Obtenção das blendas poliméricas formadas por QT/PVA/ASS	19
3.4.1. Obtenção das membranas dos sistemas QT/PVA/ASS	19
3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR: caracterização das blendas QT/PVA/ASS	20
3.4.3. Solubilidade das blendas formadas por QT/PVA/ASS	20
3.4.4. Capacidade de troca iônica – IEC.....	20
3.4.5. Ensaio mecânico	20
3.4.6. Microscopia eletrônica de varredura – MEV	21
3.4.7. Análise termogravimétrica	21
3.4.8. Teste de absorção de água	22
3.4.9. Condutividade protônica.....	22
3.4.10. Condutividade eletrônica	23
CAPÍTULO 4	24
4. Resultados e discussão	24
4.1. Caracterização das amostras de quitosana obtidas da Acros e da Aldrich.....	24
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho: determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana.	24
4.1.2. Titulação condutométrica: determinação do grau de desacetilação (GD).....	25
4.1.3. Determinação da massa molar média viscosimétrica	26
4.2. Modificação química da quitosana utilizando anidrido ftálico [AF].....	28
4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho: caracterização do produto obtido a partir da reação de enxertia da quitosana com anidrido ftálico [QTAF].....	28
4.2.2. Determinação do grau de enxertia para os produtos QTAF obtidos	30
4.2.3. Análise termogravimétrica: avaliação da estabilidade térmica dos produtos QTAF obtidos	33
4.3. Caracterização das blendas poliméricas formadas por QT/PVA/ASS	35
4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho – Caracterização das blendas QT/PVA/ASS	35

4.3.2. Capacidade de troca iônica (IEC).....	38
4.3.3. Ensaio mecânico: estabilidade mecânica das blendas QT/PVA/ASS.....	41
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
4.3.5. Análise termogravimétrica: avaliação da estabilidade térmica das blendas QT/PVA/ASS.....	44
4.3.6. Quantidade de água absorvida pelas blendas QT/PVA/ASS.....	45
4.3.7. Condutividade protônica.....	49
4.3.8. Condutividade eletrônica.....	51
CAPÍTULO 5.....	53
5.1. Conclusões.....	53
CAPÍTULO 6.....	55
6.1. Referências Bibliográficas.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação estrutural das unidades monoméricas desacetilada e acetilada da quitosana, respectivamente.	4
Figura 2	Obtenção do anidrido ftálico a partir da desidratação do ácido ftálico.	6
Figura 3	Reação de transesterificação do poli (vinil acetato) para obtenção do PVA.	8
Figura 4	Estrutura química do ASS.	9
Figura 5	Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEM.	10
Figura 6	Representação esquemática do modelo “ <i>cluster network</i> ”.	13
Figura 7	Representação esquemática do modelo “ <i>random cluster network</i> ”.	14
Figura 8	Sistema experimental utilizado na reação de enxertia do AF.	18
Figura 9	Representação esquemática da célula de medida utilizada por Slade e colaboradores [49].	23
Figura 10	Variação da condutividade das espécies no meio em função do volume de NaOH 0,01 mol.L ⁻¹ adicionado.	26
Figura 11	Medida da viscosidade intrínseca da quitosana a 25 °C.	28
Figura 12	Espectro Infravermelho da quitosana pura e do produto QTAF obtido em diferentes tempos reacionais na região de 1850 – 650 cm ⁻¹ . QTAF3, QTAF5 e QTAF7 correspondem aos produtos obtidos em 3, 5 e 7 h de reação respectivamente.	30
Figura 13	Mecanismo proposto para a reação de enxertia do AF na cadeia polimérica da quitosana	31
Figura 14	Estrutura proposta para o produto de enxertia do anidrido ftálico na cadeia de quitosana	32
Figura 15	Curva de degradação térmica da quitosana e dos produtos QTAF obtidos em diferentes tempos reacionais.	34
Figura 16	Derivada das curvas de degradação térmica dos produtos de enxertia QTAF obtidos com diferentes tempos reacionais em função da temperatura	35
Figura 17	Espectro de FTIR para as blendas de quitosana/PVA/ASS com diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico na região de 1800 a 1300 cm ⁻¹	37

Figura 18	Espectro de FTIR para as blendas de quitosana/PVA/ASS com diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico na região de 4000 a 2000 cm^{-1}	38
Figura 19	Valores de IEC obtidos para as blendas QT/PVA/ASS em função da concentração de [ASS]	40
Figura 20	Micrografia da superfície das blendas Q0 (i), Q8 (ii), Q15 (iii) e Q40(iv) respectivamente.	43
Figura 21	Micrografia da secção transversal das blendas Q0 (i), Q8 (ii), Q15 (iii) e Q80(iv) respectivamente.	43
Figura 22	Derivada das curvas de degradação térmica das blendas QT/PVA/ASS com diferentes quantidades de ASS	44
Figura 23	Curvas de TG para as blendas Q0, Q15, Q40 e Q80	45
Figura 24	Água absorvida pelas blendas QT/PVA/ASS em função da concentração de [ASS]	46
Figura 25	Quantidade de água absorvida pelas amostras da blenda Q0 e Q80 em função do tempo, quando submetidas a UR 57 e 100 %	47
Figura 26	Condutividade protônica das blendas QT/PVA/ASS com pré-tratamento em H_2SO_4 0,1 mol. L^{-1}	50
Figura 27	Condutividade eletrônica obtida para as blendas QT/PVA/ASS sem/com tratamento térmico (100 °C, 1 h)	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações das soluções de quitosana utilizadas para medir os tempos de escoamento	27
Tabela 2	Valores calculados para o grau de enxertia (GE) das moléculas de anidrido ftálico e rendimento das reações	33
Tabela 3	Valores de IEC obtidos para os diferentes sistemas de QT/PVA/ASS	39
Tabela 4	Valores de IEC obtidos a partir de amostras do mesmo sistema com diferentes espessuras	40
Tabela 5	Valores das propriedades mecânicas das blendas contendo diferentes quantidades de ASS	41
Tabela 6	Quantidade de água absorvida pelas blendas QT/PVA/ASS em UR 57 e 100 %	48
Tabela 7	Valores de condutividade protônica (pré-tratamento: UR 100 %) medida em meio etanólico e aquoso de H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹	49
Tabela 8	Valores de condutividade protônica medidas em solução aquosa de H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ para as blendas com diferentes pré-tratamentos	51
Tabela 9	Condutividade eletrônica obtida para as blendas QT/PVA/ASS	52

LISTA DE ABREVIações

Notação de polímeros e espécies químicas

QT	quitosana
PVA	poli (vinil álcool)
ASS	ácido sulfossuccínico
AF	anidrido ftálico
Nafion [®]	polímero iônico a base de tetrafluoretileno
NaBr	brometo de sódio
QTAF	quitosana enxertada com anidrido ftálico
SPEEK	poli (éter éter cetona sulfonada)
PANI	polianilina

Solventes e soluções utilizadas

DMF	dimetilformamida
HOAc	ácido acético
HCl	ácido clorídrico
NaOAc	acetato de sódio
NaCl	cloreto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
EtOH	etanol
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico

Notações

TG	análise termogravimétrica
DSC	calorimetria diferencial de varredura
PEMFC	célula a combustível com eletrólito polimérico
DMFC	célula a combustível a metanol
T _g	temperatura de transição vítrea
IPN	rede interpenetrante
PEM	membrana de eletrólito polimérico
SPE	polímero eletrólito sólido
GD	grau de desacetilação
GA	grau de acetilação
GE	grau de enxertia
MM	massa molar
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho
IEC	capacidade de troca iônica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
SCE	eletrodo de calomelano saturado
η	viscosidade
ρ	densidade
t	tempo
C	concentração
IEC	capacidade de troca iônica (<i>ion exchange capacity</i>)
UR	umidade relativa

RESUMO

A quitosana [QT] é um polímero facilmente obtido a partir da desacetilação da quitina – segundo polímero natural mais abundante na natureza – apresentando propriedades químicas e físicas adequadas para a obtenção de membranas. Neste trabalho a quitosana foi quimicamente modificada por meio da enxertia de moléculas de anidrido ftálico [AF] na cadeia polimérica ou pela obtenção de blendas com poli (vinil álcool) [PVA] e ácido sulfossuccínico [ASS], visando avaliar a relação propriedade/aplicação dos materiais obtidos em dispositivos eletroquímicos. A modificação química da quitosana foi caracterizada pela técnica de FTIR, e o tempo de reação de enxertia do anidrido ftálico na cadeia macromolecular e a estabilidade térmica foram avaliadas. Nas blendas de quitosana/poli(vinil álcool)/ácido sulfossuccínico (QT/PVA/ASS), a influência da quantidade de ASS e do grau de reticulação nas suas propriedades foi avaliada utilizando-se a técnica de FTIR. As propriedades mecânicas das blendas estudadas mostraram influência para determinadas percentagens de ASS na composição final da membrana. As medidas de capacidade de troca iônica (IEC) e absorção de água também se mostraram dependentes da presença de ASS nos sistemas. Essas características físico-químicas, bem como os valores de condutividade protônica e eletrônica indicam a viabilidade de utilização dos materiais produzidos como eletrólitos poliméricos em células a combustível.

ABSTRACT

Chitosan is a polymer which is easily obtained from chitin deacetylation – the second most abundant natural polymer found in nature. It offers good chemical and physical properties, including those required to obtain membranes. In this study chitosan was chemically changed by grafting molecules of phthalic anhydride onto its polymeric chain or by obtaining blends with poly(vinyl alcohol) [PVA] and sulfosuccinic acid [SSA], in order to evaluate the relation between the properties and application of the final materials in electrochemical devices. The chemical modification of chitosan was studied through FTIR analysis, and the reaction time for the grafting of the phthalic anhydride molecules onto the macromolecular chain and its thermal stability were evaluated. The influence of the SSA content and the crosslinking degree on the properties of the chitosan/PVA/SSA blends was evaluated using FTIR analysis. The mechanical properties of the blends studied were found to be influenced by the SSA percentage in the final composition. The ion exchange capacity (IEC) and water absorption values were also related to the SSA content of the systems. The physical-chemical characteristics, such as the proton and electronic conductivity values, indicate the viability of the utilization of the materials obtained as polymer electrolyte membranes (PEM) in fuel cells.

CAPÍTULO 1

1. Introdução

1.1. Considerações Gerais

A crescente devastação ambiental atinge todas as áreas do globo terrestre e desenvolve um papel determinante no futuro da humanidade e seu cotidiano. Uma das principais conseqüências desse processo está relacionada ao clima. Essa mudança climática é resultado de muitas décadas de descaso com o impacto que o lixo, combustíveis fósseis utilizados e gases poluentes descartados pela humanidade. Frente a isso, um grande esforço tem sido feito por parte de órgãos não-governamentais, governos e pesquisadores das mais diversas áreas e lugares do planeta a fim de minimizar esse efeito.

Na medida do possível, a substituição de produtos sintéticos (que requerem processos geradores de poluição) por produtos biodegradáveis, e mesmo aqueles disponibilizados pelo meio ambiente pode ser uma excelente alternativa. Nesse sentido, a utilização de biopolímeros pode incentivar a substituição dos produtos não renováveis oriundos do petróleo, por exemplo.

A quitosana [QT] é um polímero natural obtido a partir da desacetilação da quitina, o segundo biopolímero mais abundante na natureza, encontrada no exoesqueleto de crustáceos e insetos. É biodegradável, biocompatível, não-tóxico e de baixo custo. A modificação química desse polissacarídeo através de rotas sintéticas simples pode fornecer produtos que servem de material de partida para obtenção de compostos de grande interesse e valor comercial. Muitos estudos com quitosana enxertada têm sido desenvolvidos para aplicação em biomedicina [1,2,3], indústria alimentícia [4] e como precursor para obter moléculas funcionais [5]. Dependendo do grupo enxertado e seu grau de enxertia, a solubilidade do produto final pode alterar significativamente. O anidrido ftálico é uma molécula geralmente utilizada para proteção do grupo amino e

quando incorporada pode ser usada como precursor de compostos com interesse sintético. [5]

Outra classe de materiais que utilizam quitosana está relacionada à formação de filmes ou membranas. [6,7] Nesta área, a obtenção de blendas a partir da mistura física de dois ou mais polímeros pode ser vantajosa, podendo-se obter materiais com características físico-químicas diferentes dos componentes puros, com aplicações específicas.

Nos últimos anos vários polímeros eletrólitos têm sido estudados na obtenção de membranas de condução protônica para utilização em células a combustível do tipo PEMFC – *polymer electrolyte membrane fuel cell* - dentre eles, a quitosana. Alguns estudos têm mostrado que interações de quitosana com ácido sulfúrico formam ligações cruzadas [8], com ácido fosfórico formam interações do tipo ácido-base [9] e com ácido metanodifosfônico formam um material compósito [10], os quais induzem a uma maior estabilidade química e física na presença de água, além de conferir condução protônica através da membrana.

A adição de um termoplástico como poli (vinil álcool) (PVA) favorece a preparação de filmes com características mecânicas adequadas à obtenção do dispositivo eletrodo/membrana/eletrodo. Este polímero forma facilmente filmes flexíveis e resistentes e seu uso inclui uma variedade de aplicações. A adição de compostos que contêm grupos iônicos ou que conferem carga negativa à cadeia polimérica principal do PVA pode auxiliar na melhoria da condução protônica através das membranas obtidas a partir desse material. O ácido sulfossuccínico (ASS) é um composto que apresenta três grupos ácidos em sua estrutura, incluindo o grupo sulfônico [SO₃H] que tem forte propriedade doadora de próton dependendo do meio. Rhim e colaboradores [11] estudaram a obtenção de membranas de PVA contendo diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico (ASS) que alcançaram bons valores de condutividade protônica.

Dentro deste contexto, a utilização de quitosana quimicamente modificada como matriz polimérica é uma alternativa para a obtenção de produtos com características de condução protônica, uma vez que este polímero causa baixo impacto ambiental. Por outro lado, a adição de poli (vinil álcool) em matriz de quitosana favorece a utilização destas blendas como filmes devido a mudanças nas propriedades mecânicas.

1.2. Revisão Bibliográfica

1.2.1. Polímeros

A definição de polímero retrata o conjunto de macromoléculas constituídas por unidades repetidas de segmentos, chamadas *unidades monoméricas*, unidas através de ligações covalentes e que formam uma longa cadeia de alta massa molar. Essas macromoléculas podem ser classificadas quanto a sua ocorrência (naturais ou sintéticas), forma molecular (linear, ramificada e reticulada), estrutura química (cadeia carbônica e cadeia heterogênea), método de preparação (adição e condensação), comportamento mecânico (plásticos, elastômeros e fibras), entre outros. [12, 13]

Polissacarídeos são polímeros de origem natural formados por unidades residuais de açúcares, na sua maioria hexoses ou pentoses, unidas por ligações glicosídicas. Podem ser classificados quanto à sua função ou uso, como polissacarídeos *estruturais*, *de reserva* ou *“gel-forming”*. Os polissacarídeos estruturais são polímeros lineares arranjados na forma de fibras e constituem a parede celular de plantas, vegetais e insetos. [12, 13,14]

1.2.2. Biopolímero Quitosana

A quitosana [QT] é um polímero natural obtido a partir da reação de desacetilação da quitina, sendo este um biopolímero abundante encontrado no exoesqueleto de crustáceos e insetos. A desacetilação da quitina é a reação de hidrólise dos grupos acetamido utilizando soluções de hidróxido de sódio concentradas (40 %) e temperaturas elevadas. Quando a quitina apresenta grau de desacetilação maior que 50 % se torna solúvel em soluções ácidas diluídas e passa a ser denominada *quitosana*. Uma fonte rara desse derivado *N*-desacetilado é o fungo *Mucor rouxii*. A quitosana nesse fungo é proveniente da desacetilação enzimática (sob ação da enzima *quitina desacetilase*) da quitina presente em seu organismo. [13, 15]

Estruturalmente a quitosana é um polímero linear composto de unidades de 2-amino-2-deoxi-(1,4)- β -D-glicopiranoose e 2-acetamido-2-deoxi-(1,4)- β -D-glicopiranoose (Figura 1) unidos por ligações do tipo β -1,4, onde *p* e *q* representam as unidades

desacetilada e acetilada respectivamente. A massa molar, pureza e cristalinidade podem variar significativamente dependendo da sua fonte de obtenção. Medidas realizadas por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicam que a perda de água pode ocorrer dentro da faixa de 53 – 100 °C, fato que requer dez vezes mais energia que a evaporação da mesma quantidade de água livre, indicando que as moléculas de água presentes nesse polímero encontram-se fortemente ligadas. A subsequente degradação térmica das cadeias macromoleculares ocorre a partir dos 270 °C. [15]

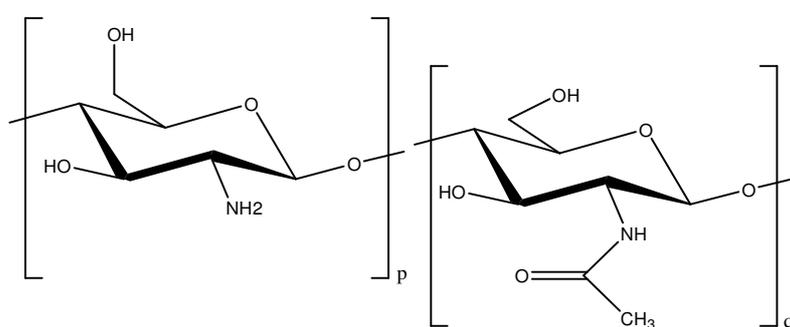


Figura 1. Representação estrutural das unidades monoméricas desacetilada e acetilada da quitosana, respectivamente.

Devido as suas propriedades físicas e químicas, tem capacidade de atuar como polieletrólito catiônico, bioativo e biocompatível, quelante, entre outros. É facilmente convertida em fibras, géis, filmes, etc. [15]

Por ser um polieletrólito que contém os grupos hidroxil e amino distribuídos de maneira randômica ao longo da sua cadeia polimérica é capaz de reagir com diferentes compostos para obtenção de materiais enxertados [16], reticulados [17, 18], entre outros. A presença do grupo amina alifática primária na parte desacetilada faz com que a quitosana tenha capacidade de reagir facilmente com compostos carbonílicos em solução ou em meio heterogêneo. Seus derivados têm sido utilizados para mudança na solubilidade, afinidade de absorção, hidrólise enzimática, etc. [15]

Marsano e colaboradores [19] estudaram a obtenção de um “material inteligente” na forma de hidrogel a partir de quitosana e poli (vinil pirrolidona) [PVP] que pode responder a mudanças no meio - como temperatura, pH, etc – e possivelmente

ser utilizado na indústria médica como lentes de contato, córneas artificiais, curativos, etc.

Outro estudo interessante realizado por Szeto e colaboradores [20] incluíram o uso de nanopartículas de quitosana para remoção de resíduos corantes, como o *Acid Green 27*, descartados principalmente pela indústria têxtil.

1.2.3. Reação de enxertia

A introdução de outras moléculas ao esqueleto da cadeia polimérica da quitosana é possível através da reação de espécies/grupos eletrofílicas com os grupos hidroxil e amino distribuídos ao longo da cadeia da quitosana (espécies nucleofílicas) e que possuem par de elétrons livre. [9] A química deste biopolímero envolve reações características de aminas alifáticas primárias. No entanto, por se tratar de uma macromolécula, o mecanismo de reação geralmente é mais complexo do que aquele encontrado para moléculas menores. [15] Além de ser reportado que a introdução de grupos volumosos na cadeia de quitosana pode afetar sua cristalinidade e propriedades relacionadas, uma vez que diminui as interações de ligação de hidrogênio inter e intramoleculares. [16]

Airoidi e colaboradores [21] avaliaram a enxertia de moléculas de anidrido succínico na cadeia polimérica da quitosana a fim de obter um derivado desse biopolímero capaz de remover sais de cobre de resíduos aquosos. Verificaram que o material enxertado apresentou melhor capacidade de absorção que a quitosana não modificada quimicamente.

A solubilidade do produto quimicamente modificado pode variar significativamente de acordo com o grupo enxertado. Thanou e colaboradores [22] estudaram a obtenção de um derivado mais hidrofílico que a quitosana, denominado cloreto de *N*-trimetil quitosana (TMC) o qual apresenta possível aplicação na indústria farmacêutica como carreador de fármacos.

1.2.3.1. Anidrido Ftálico

Anidridos são moléculas geralmente provenientes da desidratação de diácidos a alta temperatura. Dentre os derivados de ácidos carboxílicos, só perde em reatividade para os derivados halogenados. Podem reagir com aminas e álcoois para formar amidas (imidas quando ocorre ciclização completa) e ésteres, respectivamente. O anidrido ftálico [AF] é um anidrido aromático proveniente da desidratação do ácido ftálico. [23] (Figura 2)

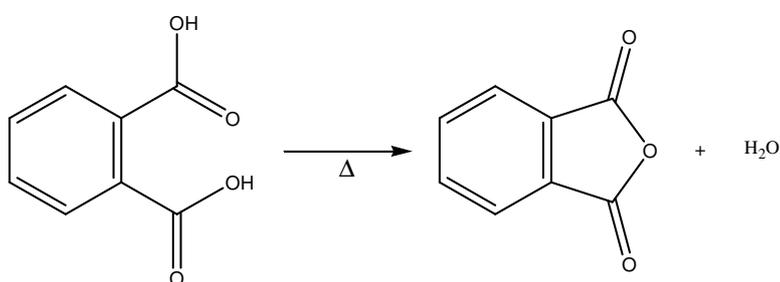


Figura 2. Obtenção do anidrido ftálico a partir da desidratação do ácido ftálico.

Esta molécula é geralmente utilizada para proteção do grupo amino e quando incorporada pode ser usada como precursor de compostos com interesse sintético. Kurita e colaboradores efetuaram a enxertia da molécula de anidrido ftálico de maneira quimioespecífica na cadeia de quitosana com o intuito de obter um precursor com caráter hidrofóbico que pode ser utilizado na síntese de moléculas de interesse em diversas áreas. [5]

1.2.4. Membranas Poliméricas

Membrana pode ser considerada uma barreira física semipermeável que permite a passagem de certas substâncias. Dependendo do procedimento experimental adotado para sua obtenção, podemos obter membranas densas ou porosas, onde o tamanho do poro pode ser controlado. A combinação de vários fatores durante sua obtenção como composição, proporção, adição de aditivos, entre outros, fazem com que esses materiais sejam utilizados para os mais diversos fins.

1.2.4.1. *Blendas*

O termo *blenda* se refere à mistura física de dois ou mais polímeros. Uma das principais vantagens é a obtenção de produtos comercialmente viáveis devido às suas propriedades singulares ou por se tornarem economicamente vantajosos, oferecendo assim uma gama de variações e possibilidade de aplicações. [13, 24]

As propriedades do novo material estão relacionadas com a natureza, estado físico, percentagem de mistura e interação entre os componentes, bem como nas etapas de processamento da blenda. A estrutura química dos componentes originais e a temperatura de uso determinam a compatibilidade e as temperaturas de transição vítrea (T_g). A fração de mistura e as condições de processamento determinam além da compatibilidade, a separação de fase e qual fase dominará, bem como a homogeneidade ou heterogeneidade da blenda afeta as propriedades mecânicas do produto final. [13]

Podem ser produzidas de duas maneiras: pela mistura dos componentes dissolvidos separadamente ou pela polimerização *in situ* de um monômero na presença do outro polímero já solubilizado. O termo compatibilidade significa que duas substâncias são miscíveis a uma determinada temperatura ao longo de toda a faixa de composição da blenda. [13] Assim, blendas podem ser consideradas compatíveis/miscíveis quando não se observam grandes domínios ou separação de fase e suas propriedades físicas refletem a mistura dos segmentos poliméricos numa escala microscópica. [24]

Khan e colaboradores [25] estudaram a obtenção de um complexo poliônico formado espontaneamente (reticulação iônica) pela blenda de quitosana e alginato de sódio com possível aplicação em células combustíveis do tipo DMFC (*direct methanol fuel cell*). Seus resultados mostraram que a formação da blenda rendeu um material com boas propriedades como condutividade, absorção de água, melhores propriedades mecânicas e térmicas e valores de permeabilidade ao metanol superiores ao Nafion®
117.

1.2.4.2. Poli (vinil álcool) – [PVA]

A molécula de álcool vinílico pode ser considerada como a forma enólica do acetaldeído, ocorrendo em pequenas quantidades na forma desse equilíbrio tautomérico. Comercialmente, o poli (vinil álcool) [PVA] é obtido a partir do poli (vinil acetato) através de uma reação de transesterificação. A unidade monomérica do PVA está representada na Figura 3. [13]

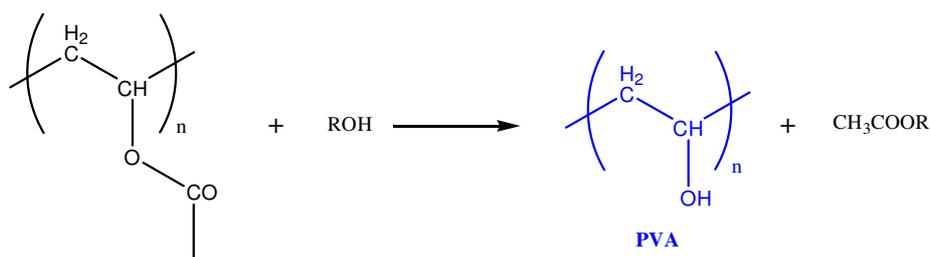


Figura 3. Reação de transesterificação do poli (vinil acetato) para obtenção do PVA.

Este polímero pode ser classificado como um material termoplástico. Ou seja, é capaz de amolecer ou enrijecer sob ação da temperatura, sendo este processo reversível e que pode ser repetido. Nesses materiais o aumento da temperatura diminui a força das ligações secundárias em virtude da maior movimentação molecular, logo, o movimento relativo das cadeias adjacentes é facilitado quando um estresse é aplicado. Portanto, são fusíveis, solúveis e recicláveis. [13, 14]

Devido às suas características, dentre elas a formação de filmes, boa estabilidade química e alta hidrofiliçidade, suas aplicações abrangem as mais diversas áreas, como membranas de desidratação de soluções aquosas (separação de azeótropos) [26, 27, 28], biomedicina [29] e também como polímeros eletrólitos para células a combustível [30, 31].

1.2.4.3. Ácido sulfossuccínico [ASS] como agente reticulante

O ácido sulfossuccínico [ASS] é um composto carboxílico derivado do ácido succínico ($pK_{a1} = 4.16$, $pK_{a2} = 5.61$ [32]), contendo um grupo sulfônico α - substituído. Devido à presença de dois grupos carbonílicos reativos (Figura 4), vários estudos utilizaram este ácido como agente reticulante. [33, 34]

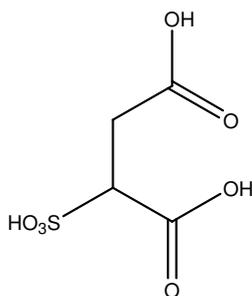


Figura 4. Estrutura química do ASS.

Em materiais poliméricos reticulados as cadeias adjacentes são quimicamente ligadas umas às outras em várias posições através de ligações covalentes. Essa reticulação pode ocorrer durante a polimerização de um material ou através de reações químicas irreversíveis pela adição de átomos ou moléculas que são covalentemente ligadas às cadeias poliméricas. [35]

Lin e colaboradores [36] utilizaram o ASS como agente reticulante na formação de redes semi-interpenetráveis (*IPN – interpenetrating network*) formadas por poli(vinil álcool), ácido sulfossuccínico e poli(ácido estireno sulfônico-*co*-anidrido maleico) (PVA/ASS/PSSA-MA). Nesse sistema as pontes que o ácido sulfossuccínico forma entre as cadeias de PVA não somente reforçam a rede polimérica mecanicamente como também forma caminhos condutores de prótons extras, possibilitando uma futura utilização desse material como membrana de condução protônica para células a combustível.

1.2.5. Células a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos onde os gases H_2 e O_2 podem ser combinados no processo inverso ao da eletrólise, convertendo energia química em energia elétrica e calor através de uma reação redox, onde a água é o único subproduto. As células que contêm membranas de troca iônica são geralmente denominadas células combustíveis de *polímeros eletrólitos* (PE), *membrana de eletrólito polimérico* (PEM) ou *polímeros eletrólitos sólidos* (SPE). [37] O esquema de uma célula combustível que opera com membranas de eletrólitos poliméricos está mostrado na Figura 5. [38]

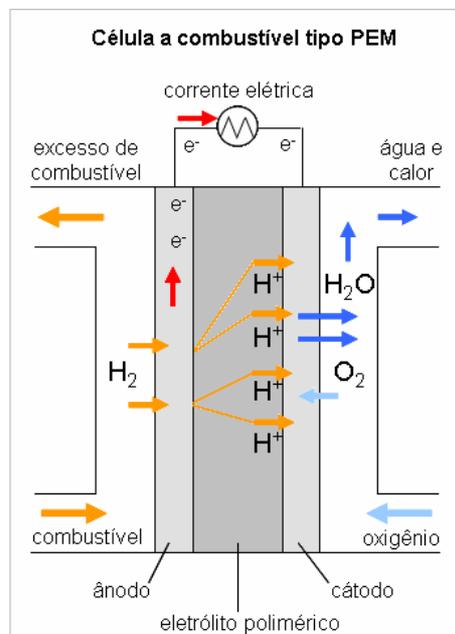


Figura 5. Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEM.

As membranas contidas neste tipo de célula a combustível são prensadas entre dois eletrodos porosos cobertos com uma fina camada de catalisador platina. O gás H_2 penetra pelos poros do ânodo e reage com o catalisador formando espécies H^+ , liberando elétrons que se movem através de um circuito externo. Os prótons se movem através da membrana, que deve ser impermeável a elétrons e gases. No catalisador

catódico, o gás O₂ é adsorvido reage com os elétrons para formar espécies aniônicas que por sua vez reagem com os prótons para formar moléculas de água. [37]

Esse tipo de célula é capaz de produzir 1 volt, mas geralmente opera abaixo dessa capacidade (0,5 a 0,8 volts dependendo da corrente) e sua eficiência energética se aproxima de 50 %. A organização de várias dessas células a combustível de maneira a conectar seus eletrodos em série permite que essa voltagem aumente a níveis que permitam aplicabilidade, podendo vir a ser utilizadas em automóveis. Uma das principais limitações desses dispositivos é o alto custo dos catalisadores e das membranas, que podem ser superados pelo desenvolvimento de catalisadores mais baratos e membranas mais finas. [37]

O desempenho das células combustíveis do tipo PEM é influenciado por parâmetros como a temperatura de operação, pressão e umidade relativa dos gases de alimentação, entre outros. Wang e colaboradores [39] estudaram o efeito dos diferentes parâmetros de operação em células do tipo PEM e concluíram que seu desempenho aumenta com a temperatura de operação e pressão quando certa umidade dos gases de alimentação é garantida.

1.2.5.1. Membranas de troca iônica

Esta classe de membranas inclui as membranas sintéticas permeáveis a espécies positivas e negativas em determinadas condições. Esta particularidade tem tornado essas membranas alvo da indústria, uma vez que permite a remoção, adição, substituição, exaustão e concentração de determinados íons.

A seletividade dessas membranas está relacionada com a alta concentração de cargas iônicas fixas dentro da estrutura da rede polimérica. As membranas com cargas fixas *negativas* são denominadas membranas *catiônicas*, pois essas cargas são neutralizadas por espécies positivamente carregadas (ou contra-íons) que podem passar através da membrana no estado hidratado. De maneira oposta, membranas *aniônicas* contêm cargas fixas *positivas* e espécies negativamente carregadas como contra-íons que podem fluir pela membrana. A movimentação desses íons através da membrana ocorre devido à diferença de potencial químico da solução e do material polimérico. [37]

A hidratação desses sistemas de troca iônica é determinada pela presença de grupos hidrofílicos na estrutura microscópica da membrana, onde as moléculas de água podem estar livres ou ligadas. É difícil distingui-las porque elas trocam de estado constantemente (menos de 0,001 s). A natureza diferente das interações que ocorre entre as moléculas de água e os íons (cargas fixas) deve ser considerada. Cátions orientam as moléculas de água no sentido de permitir que os átomos de oxigênio venham a formar ligações/interações com os cátions, enquanto os ânions orientam as moléculas de água de forma a interagir através do átomo de hidrogênio, tornando possível a formação de ligações de hidrogênio. [37]

Para utilização em dispositivos como as células a combustível, a membrana deve apresentar algumas propriedades: [40]

- altas condutividades protônicas para suportar as altas correntes com uma perda mínima de resistividade e condutividade eletrônica zero;
- estabilidade e propriedades mecânicas adequadas;
- estabilidade química e eletroquímica sob as condições de operação;
- controle da umidade dentro do dispositivo;
- baixa permeabilidade ao combustível ou oxigênio através da membrana;
- custos de produção compatíveis com a eventual aplicação.

1.2.5.2. Condução protônica

Os materiais perfluorinados apresentam boas características para a obtenção dessas membranas poliméricas com capacidade de troca protônica. Na década de 70 a DuPont desenvolveu um material perfluorinado denominado Nafion[®] que apresentou condutividade específica considerável e também maior vida útil, se tornando um material de referência nessa área até os dias de hoje. Assim, grande parte dos mecanismos de condução protônica é proposta tomando como base a classe de polímeros que inclui este material. [40]

Visando a aplicação de membranas de eletrólitos poliméricos em células combustíveis dois fatores principais parecem estar relacionados à condutividade apresentada por esses materiais: hidratação e espessura. A hidratação está diretamente relacionada ao transporte de prótons, onde maiores valores de condutividade protônica são alcançados com maiores níveis de hidratação. Para o Nafion[®] o nível de hidratação

deve ser suficiente para manter o seu desempenho em temperaturas acima de 100 °C, uma vez que na presença de água as espécies condutoras se encontram solvatadas facilitando o mecanismo de “salto” dos prótons. Valores baixos de espessura implicam em menor resistência da membrana (refletindo em aumento da condutividade), menores custos e hidratação mais rápida. [40]

Alguns autores estudaram esse fenômeno de transporte dos prótons através das membranas de Nafion[®]. Gierke e colaboradores [41] desenvolveram na década de 80 um dos primeiros estudos em nível estrutural microscópico e amplamente aceito. Nesse modelo, denominado “*cluster network*” (Figura 6), a membrana polimérica é descrita em termos de uma estrutura micelar invertida onde os sítios de troca iônica formam poros, separados da cadeia macromolecular e conectados por canais estreitos. Quando a membrana é hidratada, o diâmetro do poro passa de 18 para 40 Å, contendo cerca de 70 grupos sulfônicos (-SO₃⁻) preenchidos com 1000 moléculas de água, e canais com espessura e comprimento de cerca de 1 nm. Os autores supõem que há uma quantidade mínima de água necessária, abaixo da qual o transporte iônico é dificultado devido ao tamanho dos canais.

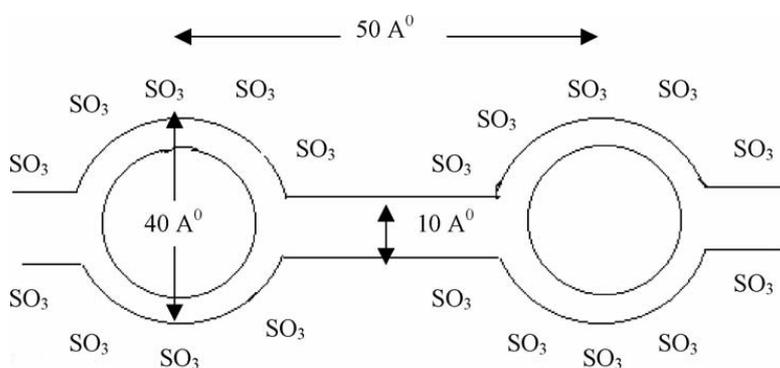


Figura 6. Representação esquemática do modelo “*cluster network*”.

Okada e colaboradores [42] desenvolveram um modelo microestrutural interessante mostrando que cerca de 50 % das moléculas de água presentes na membrana Nafion[®] estão associadas com os grupos sulfônicos ou com os prótons formando uma espécie de primeira camada de hidratação, e os outros 50 % das

moléculas de água estão “semi-livres” nos poros podendo formar camadas de hidratação subsequentes.

Eikerling e colaboradores [43] propuseram um modelo, denominado “*random cluster network*” (Figura 7), para interpretar a propriedade de percolação relacionada à quantidade mínima de água nas membranas de Nafion[®]. Esse modelo retrata a presença de regiões intermediárias onde os grupos sulfônicos ligados às cadeias macromoleculares principais tendem a se aglomerar dentro da rede polimérica dando origem à regiões hidratadas. Essas regiões encontram-se aleatoriamente distribuídas facilitando um transporte protônico mais rápido graças à rotação livre dessas cadeias laterais. Embora as regiões hidratadas possam estar distantes o movimento transversal dos prótons é possível.

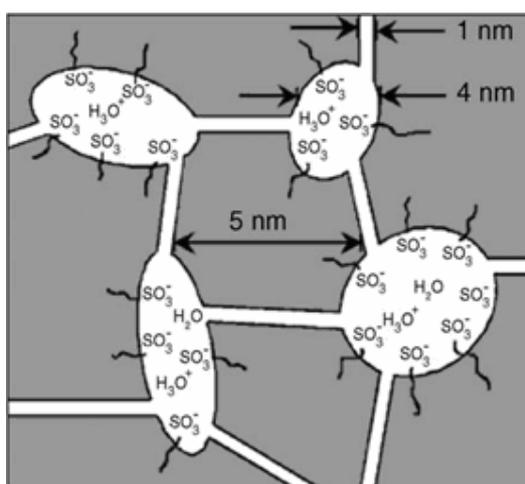


Figura 7. Representação esquemática do modelo “*random cluster network*”.

Dentro do contexto apresentado, a quitosana pode se mostrar um bom material de estudo para a obtenção de membranas com capacidade de troca protônica com possível utilização em dispositivos como as células à combustível.

CAPÍTULO 2

2.1. Objetivo

Determinar as propriedades micro e macroscópicas de quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli(vinil álcool)/ácido sulfossuccínico, visando aplicação como condutores protônicos.

2.2. Objetivos específicos

- caracterizar o grau de desacetilação e a massa molar da quitosana obtida de diferentes fontes (Acros e Aldrich);
- enxertar moléculas de anidrido ftálico na cadeia macromolecular da quitosana;
- caracterizar o produto de enxertia pela técnica de FTIR;
- avaliar a estabilidade térmica do produto de enxertia;
- produzir blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico com diferentes quantidades de ácido;
- caracterizar as blendas QT/PVA/ASS pela técnica de FTIR;
- avaliar a morfologia, estabilidade térmica e propriedades mecânicas das blendas contendo diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico;
- determinar a capacidade de troca iônica, hidratação e condutividade eletrônica das blendas;
- avaliar a influência do meio eletrólito utilizado para medida e do pré-tratamento na condutividade protônica das blendas.

CAPÍTULO 3

3. Materiais e métodos de caracterização

3.1. Materiais

O biopolímero quitosana – [QT] foi fornecido pela Acros e pela Aldrich. Poli (vinil álcool) - [PVA] com grau de hidrólise maior que 99 %, dimetilformamida [DMF], ácido clorídrico [HCl], ácido acético [HOAc] e acetato de sódio [NaOAc], fornecidos pela Merck.

O ácido sulfossuccínico [ASS] (solução aquosa 70 %) fornecido pela Aldrich. Anidrido ftálico [AF] fornecido pela Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A. Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

3.2. Caracterização das amostras de quitosana utilizadas obtidas da Acros e da Aldrich

3.2.1. Determinação do grau de desacetilação (GD): espectroscopia na Região do Infravermelho

A maioria dos polímeros absorve radiação eletromagnética na região do infravermelho. Essa radiação promove transições entre os estados vibracionais dos diferentes estados energéticos quantizados, ocasionando absorção e emissão da radiação. Assim, cada átomo ou grupo funcional apresenta valores de absorção de energia discretos, tornando possível a sua identificação. [44, 45]

O grau de desacetilação da quitosana (GD) obtida da Acros foi determinado utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho através da razão entre duas bandas características, segundo Rinaudo e colaboradores. [46] Os espectros de FTIR foram obtidos na forma de pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Perkin – Elmer, modelo 16 PC, com resolução de 4 cm^{-1} na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3.2.2. Titulação condutométrica: determinação do grau de desacetilação (GD)

O grau de desacetilação da quitosana (GD) obtida da Aldrich foi determinado por titulação condutométrica utilizando um condutivímetro digital portátil, modelo CG220 (marca Gehaka) a 25 °C. Inicialmente, a quitosana foi dissolvida numa solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹, mantida sob agitação por 24 h e a condutividade avaliada por titulação com solução de hidróxido de sódio 0,001 mol.L⁻¹, sendo os valores correspondentes a média de três experimentos.

3.2.3. Determinação da massa molar média (MM)

A viscosidade de um polímero é a resistência ao escoamento que as moléculas sofrem devido à fricção interna causada tanto pelo tamanho das cadeias como pelo enovelamento entre elas. Logo, é uma técnica que pode ser utilizada para a determinação da massa molar viscosimétrica média de uma amostra de polímero, utilizando-se soluções diluídas do mesmo. Sob estas condições, o sistema polimérico pode ser comportar como um líquido newtoniano (a viscosidade independe das condições de deformação), e assim, as condições de baixa tensão e velocidade de cisalhamento permitem a determinação da viscosidade limite do fluido, denominada *viscosidade intrínseca*. [14]

A massa molar média da quitosana (Aldrich) foi determinada pelo método viscosimétrico (viscosímetro capilar Ostwald), utilizando-se a equação de Mark-Houwink, com os valores de **a** e **K** tabelados e iguais a 0,93 e 1,81 x 10⁻³ respectivamente. [47] O solvente utilizado foi uma solução aquosa de ácido acético 0,2 mol.L⁻¹ contendo cloreto de sódio numa concentração de 0,2 mol.L⁻¹ a 25 °C.

3.3. Modificação química da quitosana utilizando anidrido ftálico [AF]

3.3.1. Reação de enxertia com anidrido ftálico [AF]

A reação de enxertia do anidrido ftálico [AF] na cadeia macromolecular de quitosana (Acros) foi feita de maneira semelhante ao procedimento previamente descrito na literatura por Kurita e colaboradores. [48] 10 g (68 mmol) de anidrido ftálico foram dissolvidos em 100 mL de DMF. Em seguida, foram adicionados 4 g de quitosana (90 % de unidades amino - 22 mmol) em um sistema experimental conforme ilustrado na Figura 8. A mistura foi mantida sob agitação mecânica de 300 rpm e 120 °C por períodos de 3, 5 e 7 h respectivamente. Após cada período os produtos foram resfriados à temperatura ambiente, precipitados em água gelada e filtrados. O produto coletado foi então imerso em metanol por 1 h, filtrado e seco em estufa a 50 °C por 24 h.

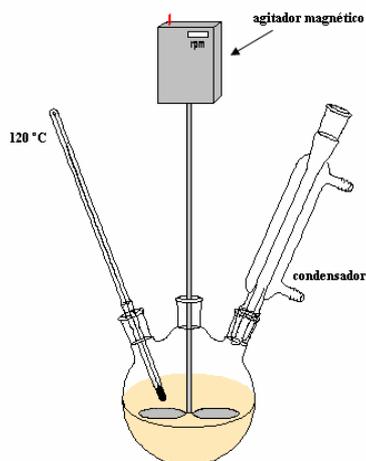


Figura 8. Sistema experimental utilizado na reação de enxertia do AF.

3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

Os espectros de FTIR do polímero puro e dos produtos da reação de enxertia foram obtidos na forma de pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Perkin – Elmer, modelo 16PC, com resolução de 4 cm^{-1} , na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3.3.3. Análise termogravimétrica – TG

A análise termogravimétrica é utilizada para medir a variação de massa que uma determinada amostra apresenta em função da temperatura (evento não-isotérmico) ou do tempo (evento isotérmico). [14]

As análises térmicas foram feitas utilizando um analisador termogravimétrico TGA 50 da Shimadzu. Experimentos não-isotérmicos foram realizados com uma taxa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 a 600 °C . O fluxo de nitrogênio foi mantido em $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Antes das análises, as amostras foram secas sob vácuo por 24 h .

3.4. Obtenção das blendas poliméricas formadas por QT/PVA/ASS

3.4.1. Obtenção das membranas dos sistemas QT/PVA/ASS

Inicialmente foi adicionado a uma solução de quitosana dissolvida em HCl $0,09\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico, variando de 8 a 80% em relação ao número de mols da unidade monomérica desacetilada de quitosana e mantidos sob agitação por 24 h . Em seguida foi adicionado solução aquosa de poli (vinil álcool), de maneira que a razão quitosana/poli (vinil álcool) fosse mantida constante e igual a $80/20$ (massa/massa). Após 24 h sob agitação, a solução dos polímeros em presença do ácido sulfossuccínico foi transferida para placas de Petri e o solvente evaporado a temperatura ambiente, obtendo-se um filme denso e homogêneo.

3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR: caracterização das blendas QT/PVA/ASS

Os espectros de FTIR das blendas sem/com a adição de ASS foram feitos em um espectrofotômetro 16 PC da Perkin Elmer, com resolução de 4 cm⁻¹ e utilizando amostras dos filmes preparadas em placas de Si.

3.4.3. Solubilidade das blendas formadas por QT/PVA/ASS

A solubilidade das blendas em água foi avaliada imergindo-se amostras dos sistemas contendo diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico em água destilada por períodos de 24 a 72 h.

3.4.4. Capacidade de troca iônica – IEC

Os valores de capacidade de troca iônica (IEC) foram determinados imergindo-se as amostras (previamente mantidas sob vácuo) em solução aquosa saturada de NaCl por 24 h, no intuito de promover a troca dos íons H⁺ pelos íons de Na⁺. O ácido transferido à solução foi titulado utilizando solução aquosa de NaOH 0,01 mol.L⁻¹. Os valores de capacidade de troca iônica foram calculados utilizando-se a equação 1.

$$IEC = \frac{\text{concentração}_{\text{NaOH}} \times \text{volume}_{\text{NaOH}}}{\text{massa}_{\text{membrana}}} \quad (1)$$

3.4.5. Ensaio mecânico

Para os ensaios de tensão-deformação das membranas preparadas com diferentes percentagens de ácido sulfossuccínico foi utilizada uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 2000, com separação inicial entre as garras de 60 mm e velocidade de afastamento de 25 mm.min⁻¹. Para a padronização dos corpos de prova foi utilizado o

método ASTM D882-95a (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*), que compreende a determinação das propriedades de tensão em forma de filmes delgados, com espessura inferior a 1.0 mm. Corpos de prova das membranas com dimensões de 90 mm x 20 mm foram submetidas a um ambiente com umidade relativa controlada de 40 % por um período de 7 dias antes de se efetuarem os ensaios. A espessura dos corpos de prova foi determinada com um micrômetro com precisão de 0.01 mm. Os resultados correspondem a uma média aritmética obtida para pelo menos 6 experimentos.

3.4.6. *Microscopia eletrônica de varredura – MEV*

Esta técnica pode ser utilizada para avaliar as propriedades de superfície e fratura da amostra, além da miscibilidade de sistemas compostos por mais de um componente. Utilizou-se um microscópio Philips modelo XL 30 com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retroespalhados pertencentes ao Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras foram previamente colocadas sob suporte metálico e cobertas com ouro com um metalizador modelo POLARON E 500.

3.4.7. *Análise termogravimétrica*

A estabilidade térmica das blendas foi avaliada através da análise térmica utilizando um analisador termogravimétrico TGA 50 da Shimadzu. Experimentos não-isotérmicos foram realizados com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ de 25 a 600 °C. O fluxo de nitrogênio foi mantido em 50 cm³.min⁻¹. Antes das análises, as amostras foram secas sob vácuo por 24 h.

A quantidade de água adsorvida pelas blendas foi avaliada através da análise térmica utilizando um analisador termogravimétrico TGA 50 da Shimadzu. Primeiramente, uma corrida não-isotérmica foi realizada a uma taxa de aquecimento de 20 ° C.min⁻¹ de 25 a 100 °C. Quando esta temperatura foi atingida, uma corrida isotérmica foi feita durante 40 min nessas mesmas condições. O fluxo de nitrogênio foi mantido a uma taxa de 50 cm³.min⁻¹.

3.4.8. *Teste de absorção de água*

A quantidade de vapor de água absorvida pelas amostras das blendas foi determinada utilizando-se corpos de prova com dimensões ca. 2 cm x 2 cm. Neste teste, as amostras previamente secas sob vácuo até massa constante, foram mantidas em meio com umidade relativa controlada de 57 % (solução saturada de NaBr) ou 100 %, e a variação de massa foi avaliada em função do tempo.

3.4.9. *Condutividade protônica*

A condutividade protônica foi medida utilizando uma célula de vidro como a descrita por Slade e colaboradores (Figura 9). [49] Dois eletrodos de platina imersos numa solução aquosa de ácido sulfúrico (1 mol.L^{-1}) foram conectados a uma fonte de corrente Keithley, modelo 6220, onde correntes de 0,001 a 20 mA (para medidas feitas em solução etanólica de H_2SO_4 1 m) ou de 0.1 a 100 mA (para medidas feitas em solução aquosa de H_2SO_4 1 m) foram aplicadas. As correntes aplicadas induzem a eletrólise da água, produzindo hidrogênio e oxigênio no cátodo e ânodo, respectivamente. Os dois eletrodos de calomelano saturado (SCE), posicionados a uma distância fixa da membrana utilizando capilares de Luggin, foram conectados a um eletrômetro Keithley, modelo 6517A, para medir a diferença de potencial entre esses dois eletrodos (SCE). As curvas da diferença de potencial versus a corrente aplicada obedecem à Lei de Ohm, o que permite a medida da resistência da célula. A resistência do filme da blenda é a diferença entre a resistência da célula e do eletrólito utilizado (H_2SO_4), medida na ausência da membrana. A resistência superficial pode ser calculada através do produto da área da célula pela resistividade da membrana e a condutividade através da razão entre a espessura do filme pela resistência superficial. Diferentes pré-tratamentos foram utilizados para as medidas das amostras, com o intuito de alcançar a melhor condição para promover a transferência de prótons através da membrana. As membranas foram submetidas a duas condições: para as medidas feitas em meio EtOH/ H_2SO_4 1 mol.L^{-1} foi utilizado vapor saturado de água (UR 100 %) por um período de 72 h; e para as medidas em meio aquoso/ H_2SO_4 1 mol.L^{-1} , além do vapor saturado de água, as amostras foram também submetidas a solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ por 24 h seguido da lavagem com água destilada e armazenamento nesta por mais 2 h

antes de se efetuarem as medidas. Todos os pré-tratamentos e medidas foram realizados a 25 °C.

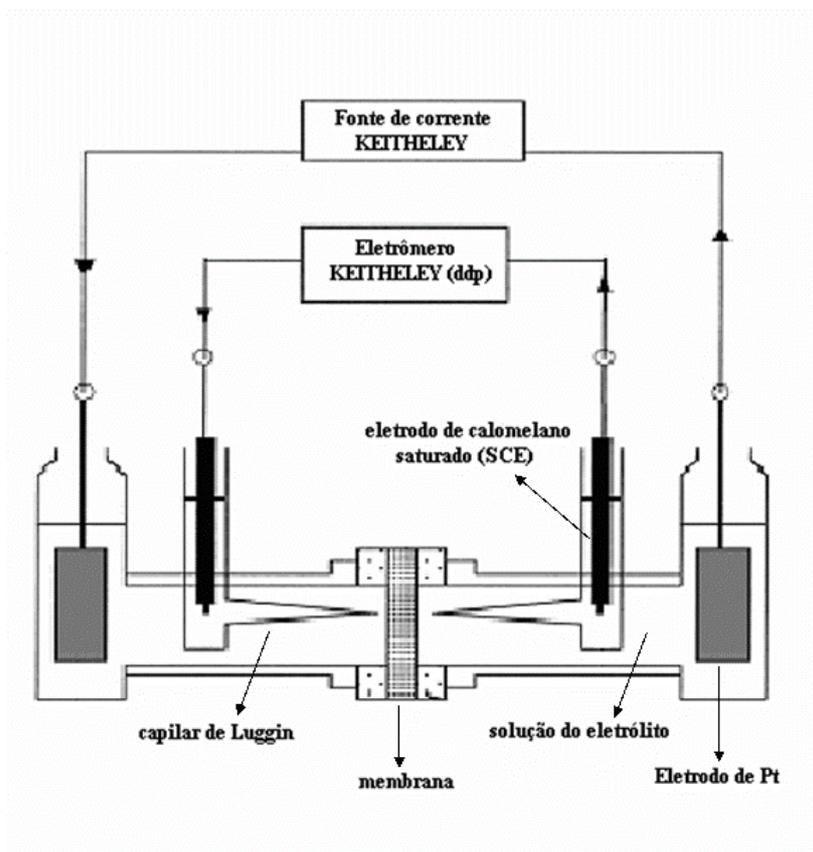


Figura 9. Representação esquemática da célula de medida utilizada por Slade e colaboradores [49].

3.4.10. Condutividade eletrônica

Um dos parâmetros físicos utilizados na caracterização das propriedades elétricas de um material é a sua *resistividade elétrica*, que constitui uma grandeza relacionada ao impedimento sofrido pelas espécies portadoras de carga, sendo uma propriedade intrínseca da matéria, ou seja, independente das dimensões do corpo estudado. Os valores de condutividade elétrica de um determinado material podem ser obtidos calculando-se o inverso da sua resistividade.

A condutividade eletrônica das blindas (com espessura menor que 0,1 mm) foi medida com a técnica padrão de duas-pontas [50], utilizando um eletrômetro modelo Keithley 6517A.

CAPÍTULO 4

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização das amostras de quitosana obtidas da Acros e da Aldrich

As amostras de quitosana, provenientes da Acros e Aldrich foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e titulação condutométrica, respectivamente.

4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho: determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana.

A partir da metodologia descrita na literatura por Rinaudo e colaboradores [46], o grau de desacetilação da quitosana obtida da Acros foi determinado pela razão entre as bandas de absorção em 1420 e 1320 cm^{-1} . Substituindo-se os valores referentes às alturas das bandas de absorção características nesses comprimentos de onda na Equação 2, obteve-se um valor de 9 % para o grau de acetilação (GA) da amostra de quitosana. O grau de desacetilação (GD) pode ser calculado pela diferença em relação aos 100 % (Equação 3). A partir desse cálculo, determinou-se que a amostra de quitosana utilizada no procedimento de enxertia tem 91 % de suas unidades monoméricas contendo os grupos amino.

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0,3822 + 0,03133 \times GA \quad (2)$$

$$GA = 9,08$$

$$\%GD = 100 - \%GA \quad (3)$$

$$\%GD \cong 91$$

Kurita e colaboradores [51] citam a reação de hidrólise básica como uma maneira fácil de aumentar o grau de desacetilação de uma amostra de quitosana, alcançando valores acima de 95 %. Seguindo o procedimento descrito [51], a amostra de quitosana com grau de desacetilação igual a 91 %, foi submetida à hidrólise básica na tentativa de aumentar o número de grupos amino presentes, uma vez que a reação de enxertia aqui utilizada ocorre preferencialmente com os grupos amino presentes na quitosana. A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi novamente utilizada para determinar o rendimento dessa reação. Utilizando-se os mesmos cálculos anteriormente descritos, obteve-se um valor de 94 % para o grau de desacetilação da quitosana após a reação de hidrólise.

4.1.2. Titulação condutométrica: determinação do grau de desacetilação (GD)

Semelhantemente ao método adotado por Cavalheiro e colaboradores [52] utilizando uma solução de NaOH 0,01 mol.L⁻¹, três amostras de quitosana obtidas da Aldrich foram submetidas à titulação condutométrica, onde o grau de desacetilação foi calculado a partir do volume de base titulante utilizada para neutralizar os prótons pertencentes à porção protonada dos grupos amino presentes (Figura 10) utilizando-se a Equação 4. A média obtida para o valor de GD dessa amostra de quitosana foi igual a 63 %.

$$\%GD = \frac{M \times (V_2 - V_1) \times 161}{m_{QT}} \times 100 \quad (4)$$

onde: M – molaridade da solução titulante

V₂ – volume final de base

V₁ – volume inicial de base

m_{QT} – massa de quitosana

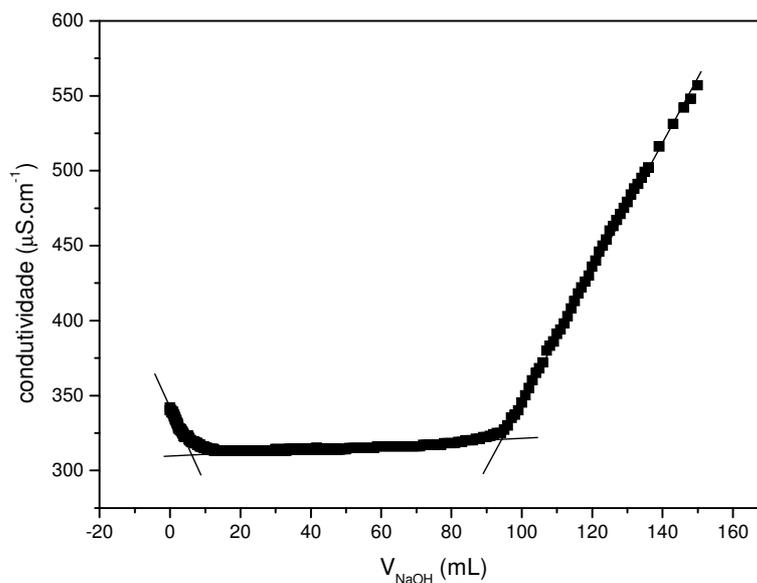


Figura 10. Variação da condutividade das espécies no meio em função do volume de NaOH 0,01 mol.L⁻¹ adicionado.

4.1.3. Determinação da massa molar média viscosimétrica

A massa molar viscosimétrica média de um polímero pode ser determinada a partir de medidas do tempo de escoamento de soluções diluídas em tubos capilares. [14] Utilizando-se um viscosímetro de Ostwald, foram determinados os tempos de escoamento para o solvente (solução aquosa de ácido acético 0,2 mol.L⁻¹ contendo NaCl em uma concentração de 0,2 mol.L⁻¹) e soluções de quitosana na faixa de concentração de 0,5 a 20 mmol.L⁻¹, cujos valores são apresentados na Tabela 1. Considerando que nessas concentrações a densidade da solução de quitosana e do solvente são aproximadamente iguais, a partir da razão do tempo de escoamento da solução de quitosana pelo tempo de escoamento do solvente tem-se a viscosidade relativa (η_r). Diminuindo a unidade da viscosidade relativa tem-se a viscosidade específica ($\eta_{esp} = \eta_r - 1$). O limite da razão da viscosidade específica pela concentração da solução de quitosana para concentração zero corresponde à *viscosidade intrínseca*, denotada por $[\eta]$, conforme apresentado na Equação 5, com unidade correspondendo ao inverso da concentração.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{esp}}{C} \right) \quad (5)$$

$$[\eta] = K \cdot MM^a \quad (6)$$

A Figura 11 mostra o gráfico da razão η_{esp}/c em função da concentração correspondente de quitosana. A partir da equação de Mark-Houwink (Equação 6), utilizando-se os valores de **K** e **a** obtidos da literatura como iguais a $1,81 \times 10^{-3} \text{ mL.g}^{-1}$ e 0.93, respectivamente [47], foi determinado o valor da massa molar viscosimétrica média para a quitosana (fornecida pela Aldrich) igual a $114.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tabela 1. Concentrações das soluções de quitosana utilizadas para medir os tempos de escoamento.

Concentração (10^3 mol.L^{-1})	Tempo de escoamento (s)
0	67,11
0,5	72,41
2	85,43
5	119,3
10	201,7
20	506,7

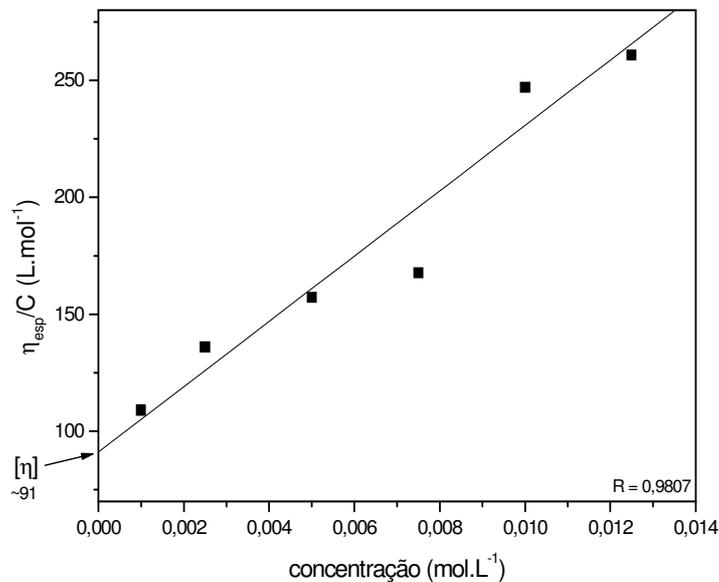


Figura 11. Medida da viscosidade intrínseca da quitosana a 25 °C.

4.2. Modificação química da quitosana utilizando anidrido ftálico [AF]

A quitosana é um biopolímero que possui os grupos amino e hidroxil que podem reagir com diferentes compostos para a obtenção dos mais diversos produtos. Os grupos hidroxil se encontram presentes em todas as unidades monoméricas. Já os grupos amino dependem de uma característica bastante específica de cada amostra de quitosana que corresponde ao *grau de desacetilação (GD)*. Este pode ser determinado de outras técnicas como calorimétrica exploratória diferencial (DSC) e espectrometria no UV. [53,54]

4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho: caracterização do produto obtido a partir da reação de enxertia da quitosana com anidrido ftálico [QTAF]

O produto de enxertia denotado **QTAF**, resultante da modificação química na cadeia macromolecular de quitosana (obtida da Acros) com anidrido ftálico, obtido a partir da razão molar 3:1 (anidrido ftálico: monômero de quitosana) e diferentes tempos de reação foi avaliado através da espectroscopia na região do infravermelho na região

de 1850 - 650 cm^{-1} conforme apresentado na Figura 12 (onde QTAF3, QTAF5 e QTAF7 correspondem aos produtos obtidos em 3, 5 e 7 h de reação respectivamente). A obtenção do produto QTAF pode ser observada com o aparecimento das bandas de absorção características em 1777 e 1713 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupo C=O da imida formada a partir da enxertia de uma molécula de anidrido ftálico no grupamento amino da quitosana. Outras bandas da estrutura do produto obtido são encontradas em 1395 cm^{-1} referente à ligação C=C do grupo ftálico, em 722 cm^{-1} referente à vibração das ligações C-H (fora do plano) de grupos aromáticos, e duas importantes bandas referentes à formação de ligações éster em 1290 e 1260 cm^{-1} , que sugerem a ciclização incompleta do grupo amino e/ou a enxertia parcial do grupo ftálico na parte hidroxilada (carbono 6 da estrutura monomérica da quitosana) do biopolímero. [48] Além dessas bandas características, outra banda fraca pode ser observada em 1558 cm^{-1} referente à presença do ânion carboxilato. [44]

A partir dos espectros obtidos para os tempos reacionais de 3, 5 e 7 h pode-se observar que as duas bandas de absorção referentes à enxertia parcial do AF na parte hidroxilada da quitosana se tornam mais fracas em tempos de reação acima de 5 h, sugerindo a quebra hidrolítica das ligações éster causada pelas moléculas de água formadas como subprodutos durante a reação em temperatura elevadas.

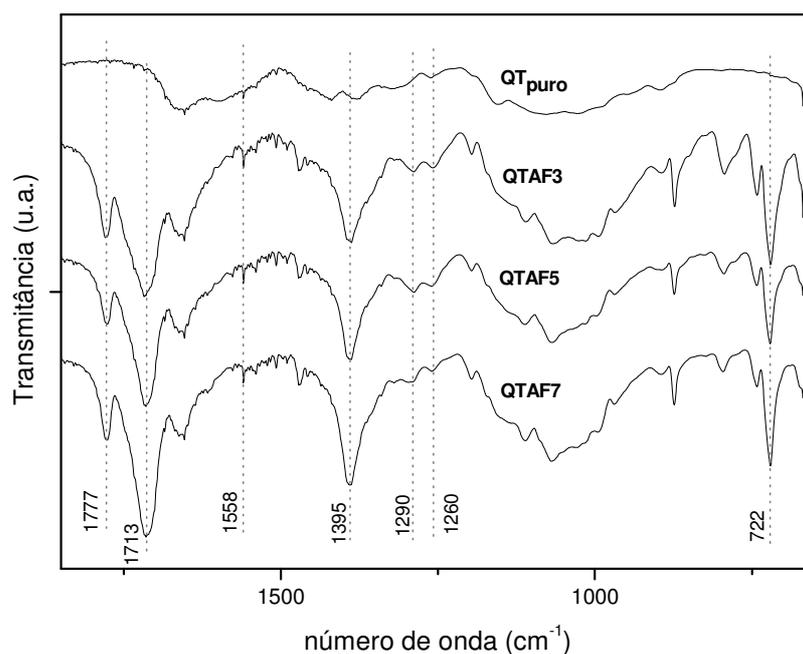


Figura 12. Espectro Infravermelho da quitosana pura e do produto QTAF obtido em diferentes tempos reacionais, na região de 1850 – 650 cm^{-1} . QTAF3, QTAF5 e QTAF7 denotam os produtos obtidos em 3, 5 e 7 h de reação, respectivamente.

4.2.2. Determinação do grau de enxertia para os produtos QTAF obtidos

Anidridos são moléculas extremamente reativas frente a grupos nucleofílicos. [23] A reação de enxertia das moléculas de anidrido ftálico na cadeia principal da quitosana ocorre pelo ataque dos grupos nucleofílicos da quitosana (amino e hidroxil) aos grupos carbonila reativos no anel do anidrido. Quando o grupo amino da quitosana reage (Figura 13 – mecanismo indicado pelo número 1), pode ocorrer a formação da amida/ácido e ciclização completa até a formação da imida. Quando o grupo hidroxila (carbono 6) da quitosana reage (Figura 13 – mecanismo indicado pelo número 2), pode ocorrer a formação de um grupo éster/ácido e conseqüentemente a presença de um grupo carboxila remanescente.

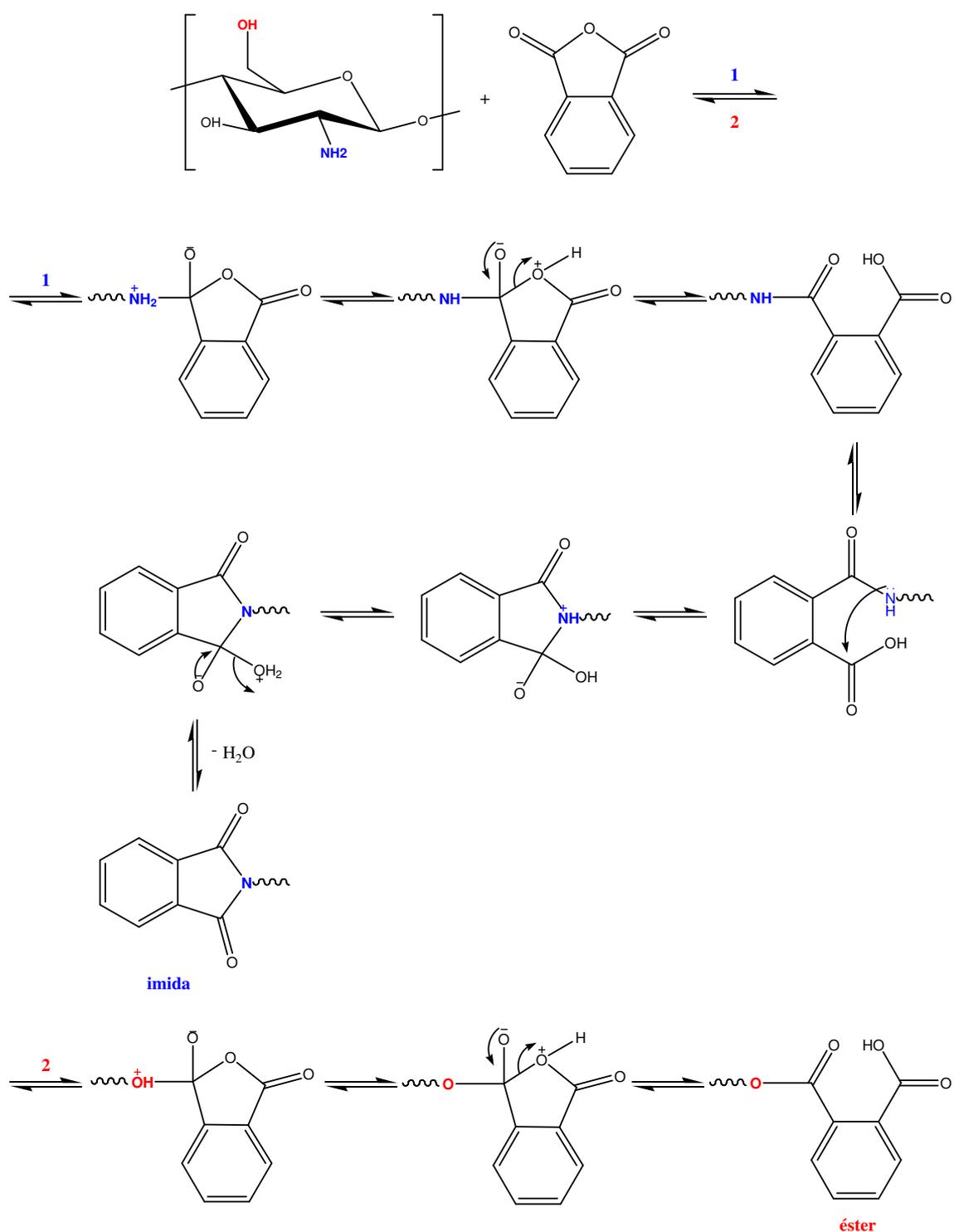


Figura 13. Mecanismo proposto para a reação de enxertia do AF na cadeia polimérica da quitosana.

A Figura 14 mostra a estrutura química proposta para a quitosana enxertada com anidrido ftálico, levando em consideração a formação da ligação imida na cadeia principal da quitosana e a enxertia parcial do grupo ftálico na parte hidroxilada (carbono

6 da estrutura monomérica) do biopolímero, onde os símbolos p e q denotam a composição monomérica do produto de quitosana enxertada. Dependendo das condições do meio, as moléculas de água produzidas durante essa reação podem causar a quebra hidrolítica das ligações éster formadas. Alguns autores [48,55] mostram a utilização de certa quantidade de água como co-solvente da reação de enxertia para que não ocorra a formação das ligações éster na parte hidroxilada da quitosana. Nesses casos, o produto desejado contém apenas a inserção das moléculas de anidrido ftálico na parte amino da quitosana e são utilizados como material de partida para obtenção de outros compostos com aplicações específicas.

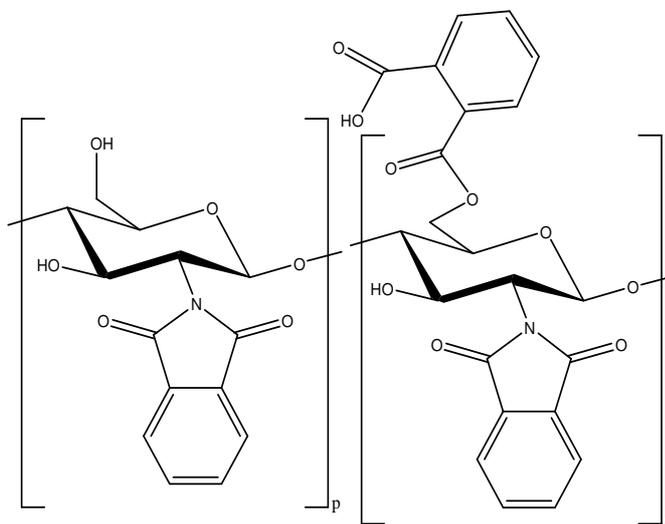


Figura 14. Estrutura proposta para o produto de enxertia do anidrido ftálico na cadeia de quitosana.

Neste estudo, a temperatura foi o parâmetro utilizado para verificar a variação do grau de enxertia nas cadeias macromoleculares de quitosana. Foram avaliados os tempos de 3, 5 e 7 h de reação, mantendo-se todas as outras condições experimentais constantes. A partir das observações anteriormente descritas pela análise de espectroscopia de infravermelho, um maior grau de enxertia foi alcançado ao longo do tempo sob as mesmas condições experimentais, em contraste com os dados reportados por Kurita e colaboradores. [48] Eles observaram que o grau de substituição diminuiu para tempos reacionais prolongados, passando de 1,54 em 5 h para 1,16 em 24 h de

reação (onde o grau de substituição foi calculado a partir da razão C/N obtida por análise elementar).

Contudo, é difícil prever o grau de enxertia dessa reação e a distribuição das diferentes unidades monoméricas ao longo da cadeia principal através da técnica de espectroscopia no infravermelho. Os valores para o grau de enxertia (GE) e para o rendimento dessa reação foram determinados pela diferença entre as massas inicial e final dos reagentes e produtos, considerando o grau de desacetilação da quitosana como sendo 100 % (em excesso, visto que não era conhecido o rendimento dessa reação). Primeiramente foi considerado que os valores de p e q são iguais, e assim três moléculas de anidrido ftálico podem reagir com duas unidades monoméricas de quitosana para uma reação de enxertia completa. Em seguida, considerou-se um valor de p muito maior que q , onde apenas uma molécula de anidrido ftálico reage com uma unidade monomérica de quitosana (Tabela 2).

Tabela 2. Valores calculados para o grau de enxertia (GE) das moléculas de anidrido ftálico e rendimento das reações.

Tempo de reação (h) *	Massa do produto (g)	GE (%)		Rendimento (%)	
		$p = q = 0,5$	$p \gg q$	$p = q = 0,5$	$p \gg q$
QTAF3	5,41	36,5	54,9	55,5	83,0
QTAF5	5,70	42,3	63,7	58,6	87,5
QTAF7	5,96	47,4	71,5	61,0	91,4

* QTAF3, QTAF5, QTAF7: produto de enxertia obtido com 3, 5 e 7 h de reação, respectivamente.

4.2.3. Análise termogravimétrica: avaliação da estabilidade térmica dos produtos QTAF obtidos

A inserção de grupos volumosos na cadeia principal de polímeros pode favorecer estabilidade térmica. A Figura 15 apresenta as curvas de degradação térmica obtidas para a quitosana pura e os produtos de enxertia. A curva obtida para a quitosana pura apresenta um primeiro estágio com perda de massa de 10 % na temperatura próxima a 100 °C que corresponde à evaporação do solvente. [15] As curvas de TG para

os produtos enxertados [QTAF] obtidos a partir de diferentes tempos de reação apresentaram comportamento semelhante, com degradação na faixa de 320 a 420 °C, superior ao polímero puro.

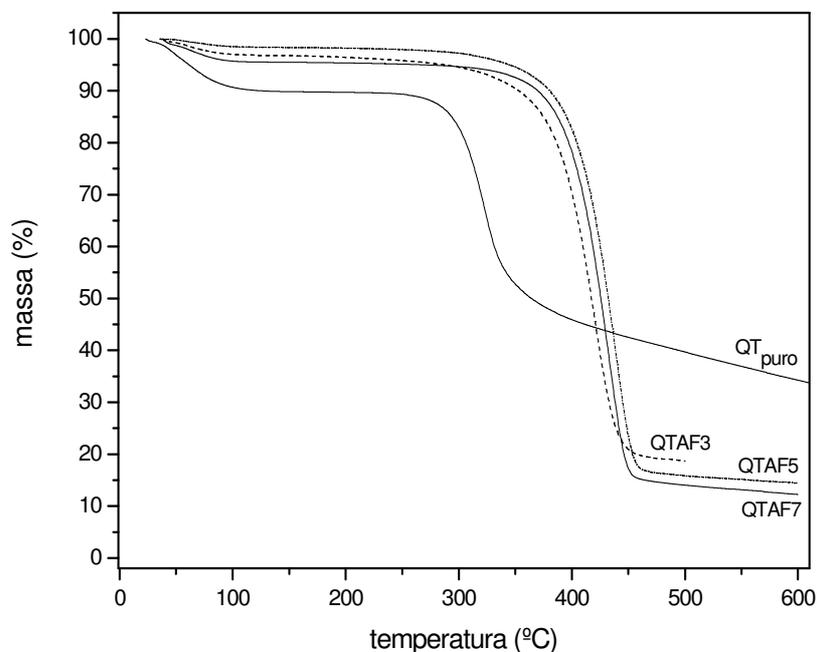


Figura 15. Curva de degradação térmica da quitosana e dos produtos QTAF obtidos em diferentes tempos reacionais.

Observando o perfil da derivada das curvas de degradação térmica em função da temperatura (Figura 16), observa-se que a incorporação das moléculas de anidrido ftálico na cadeia polimérica principal resultou num produto termicamente mais estável sem alteração no mecanismo de degradação da quitosana pura e do produto enxertado em diferentes tempos de reação. Esse aumento na estabilidade do material pode estar associado com a formação de imidas e ésteres ao longo da cadeia macromolecular.

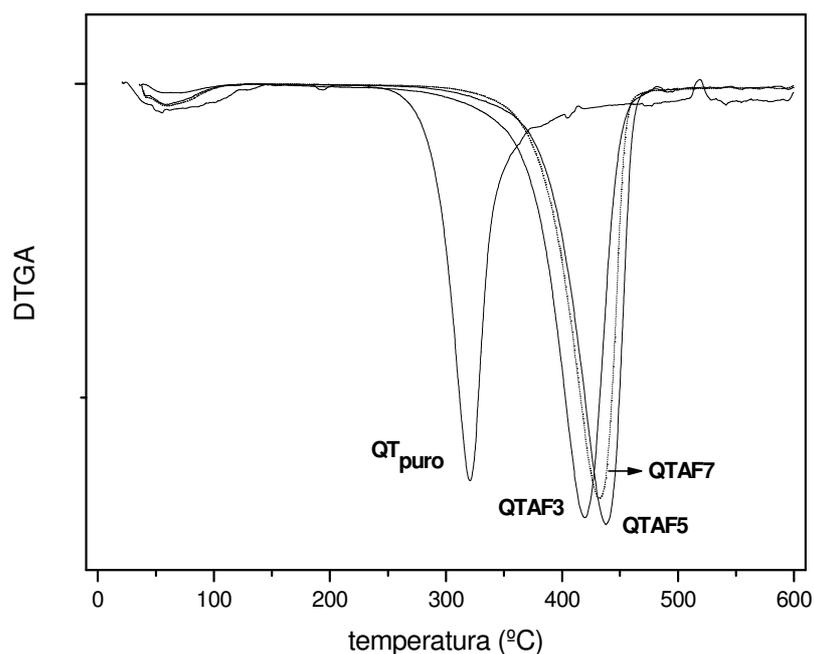


Figura 16. Derivada das curvas de degradação térmica dos produtos de enxertia QTAF obtidos com diferentes tempos reacionais em função da temperatura.

4.3. Caracterização das blendas poliméricas formadas por QT/PVA/ASS

4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho – Caracterização das blendas QT/PVA/ASS

O solvente comumente utilizado para solubilizar a quitosana é o ácido acético [HOAc], um ácido fraco ($pK_a = 4,76$ [32]). A presença de um ácido mais forte que este no meio, pode causar a protonação de seus grupos carbonílicos deixando-os mais reativos. O ácido sulfossuccínico [ASS] é um ácido mais forte que o HOAc, e a utilização desses dois ácidos simultaneamente poderia favorecer a re-acetilação da quitosana. Portanto, o ácido clorídrico [HCl] foi o solvente utilizado para a obtenção das blendas.

É reportado na literatura que o ácido sulfossuccínico pode ser utilizado como agente reticulante e ao mesmo tempo doador de prótons. Rhim e colaboradores [11] adicionaram ASS ao poli(vinil álcool) [PVA] e submetem as membranas a um

tratamento térmico de 120, 125 ou 130 °C por 2 h a fim de verificar sua possível aplicação como polímero de troca protônica (PEM). Verificaram que a condutividade protônica das membranas de PVA/ASS submetidas à temperatura de 120 °C aumentou até uma quantidade de ácido sulfossuccínico igual a 17 %, alcançando valores na faixa de 10^{-1} S.cm⁻¹. Logo, outro parâmetro avaliado foi a ordem de adição de cada componente durante a obtenção da blenda. Como reportado anteriormente, o ácido sulfossuccínico reage facilmente com as cadeias poliméricas de PVA (através dos grupos hidroxila) quando submetido à temperatura. Como a intenção era verificar a influência do ASS na reação com quitosana, o segundo polímero da blenda, o PVA, foi adicionado somente 24 h após o ASS ter sido adicionado à solução de quitosana. Uma vez que as membranas de quitosana/ASS se mostraram quebradiças após a evaporação do solvente, o intuito de adicionar PVA ao sistema foi melhorar as propriedades da membrana.

As blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico preparadas a partir da razão molar 1:1 das unidades monoméricas dos polímeros com diferentes percentagens molares das unidades do ácido (em relação a unidade molar de polímero) foram avaliadas através da espectroscopia FTIR, na região de 1800 a 1300 cm⁻¹ conforme apresentado na Figura 17. As diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico indicadas correspondem à fração de mols relativa aos 63 % das unidades amino presentes na cadeia macromolecular da quitosana, dentro da faixa de 8 a 80 % e denotado por Q8 a Q80.

O espectro infravermelho da blenda polimérica contendo 8 % de ASS é comparável ao espectro da blenda polimérica sem a presença de ácido, com a banda de absorção característica em 1645 cm⁻¹ devido ao grupo amida presente na fração acetilada da quitosana. [44] Na blenda contendo 15 % de SSA observa-se uma segunda banda de absorção característica de grupo amida em 1627 cm⁻¹ (sobreposta à banda de amida correspondente à parte acetilada da quitosana) [44], resultante da reação entre o grupo carboxílico do ácido sulfossuccínico e o grupo amino livre da fração desacetilada da quitosana. Nesta situação, a quantidade de grupos nucleofílicos (-NH₂) livres é proporcionalmente maior em relação à quantidade de grupos eletrofílicos (-COOH) do ácido, favorecendo a formação de ligação cruzada. Acima desta percentagem de ácido não se observa influência significativa do mesmo, sugerindo que a formação das ligações cruzadas ocorre efetivamente até um valor próximo a 15 %, uma vez que a banda de absorção a 1721 cm⁻¹ correspondente a carbonila do ácido, torna-se evidente

acima desta percentagem. A razão entre as bandas de absorção a 1721 cm^{-1} (ácido) e 1627 cm^{-1} (amida, ligação cruzada) aumenta, indicando a “saturação” do grau de reticulação.

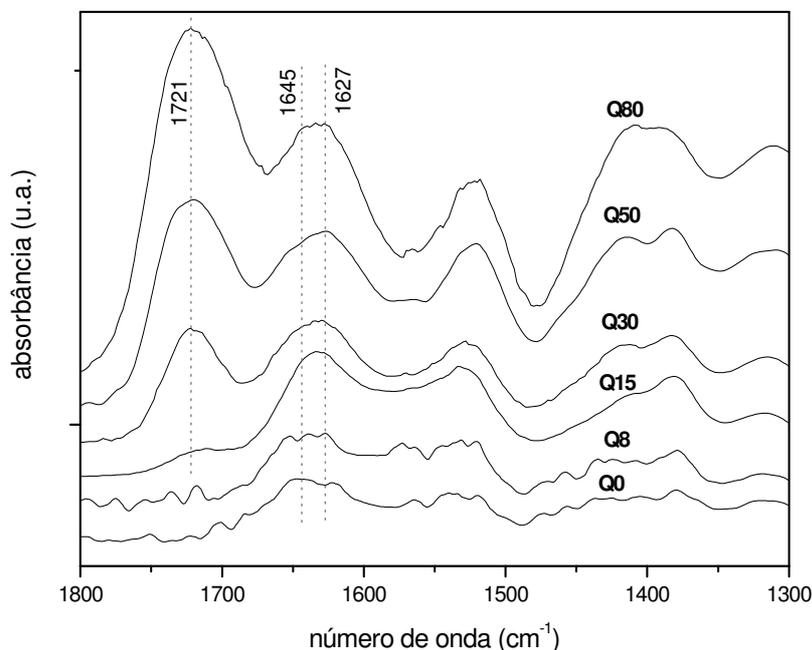


Figura 17. Espectro de FTIR para as blendas de quitosana/PVA/ASS com diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico na região de 1800 a 1300 cm^{-1} .

Analisando-se a região entre $4000 - 2000\text{ cm}^{-1}$ dos espectros de FTIR (Figura 18), observa-se que a *razão* entre as bandas de O-H ligado (3263 cm^{-1}) e O-H livre (3389 cm^{-1}) permanece constante mesmo com o aumento da quantidade de ácido nas blendas, sugerindo que os grupos amino participam predominantemente na formação de ligações cruzadas. Segundo Radic e colaboradores [56], a miscibilidade da blenda quitosana/PVA na proporção 80/20 (m/m) é favorecida pelas interações entre os grupos hidroxilas da cadeia macromolecular dos polímeros presentes na mistura, em concordância com a observação acima descrita.

O teste de solubilidade das blendas de quitosana/PVA/ASS mostrou que estas são insolúveis em meio aquoso devido à reticulação, em contraste com a solubilidade em água dos filmes das blendas na ausência de ASS. Esses dados concordam com as observações acima descritas pela técnica de infravermelho, confirmando a formação de ligações cruzadas com a adição do ácido sulfossuccínico.

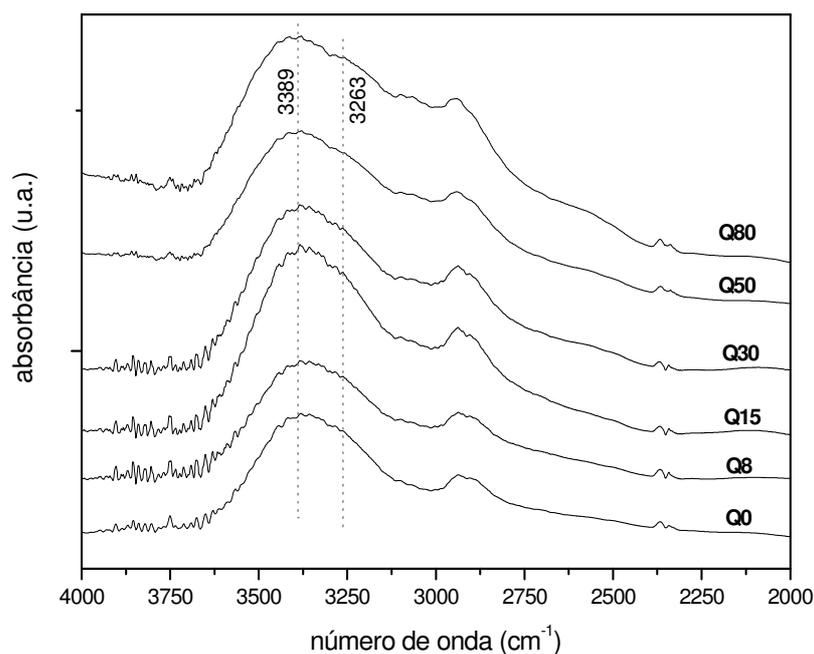


Figura 18. Espectro de FTIR para as blends de quitosana/PVA/ASS com diferentes quantidades de ácido sulfossuccínico na região de 4000 a 2000 cm^{-1} .

4.3.2. Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica é uma medida quantitativa capaz de verificar quantos grupos presentes na rede polimérica são capazes de realizar troca iônica dependendo das condições experimentais. Esta técnica não leva em consideração a distribuição desses grupos (se ela acontece através da formação de “caminhos” específicos), mas mede a quantidade geral de troca iônica da membrana.

Os valores obtidos para as membranas dos diferentes sistemas estão apresentados na Tabela 2. O aumento da quantidade de ácido sulfossuccínico aumenta em até duas ordens de grandeza o valor de IEC, com um valor de $0,0336 \text{ meq.g}^{-1}$ para a membrana sem a presença de ASS e $3,12 \text{ meq.g}^{-1}$ para o sistema contendo 80 % de ASS. O aumento gradativo nos valores de IEC com o aumento da quantidade de ácido sulfossuccínico adicionado ocorre devido à presença de um maior número de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ e grupos $-\text{COOH}$ remanescentes no meio, favorecendo a troca de prótons com os íons Na^+ . De fato, quando a membrana é submetida a uma solução aquosa saturada de

NaCl, os grupos com capacidade de doação protônica trocam esses íons pelos cátions Na^+ presentes em excesso no meio. Assim, a troca iônica ocorrida torna possível a detecção quantitativa desses grupos através da titulação colorimétrica. Utilizando esse mesmo método, Roeder e colaboradores [57] obtiveram valores de IEC para o sistema poli éter éter cetona sulfonada/polianilina (SPPEK/PANI) na faixa de 0,12 a 1,16 meq.g^{-1} .

A partir do número de mols de H^+ adicionados (três mols por molécula de anidrido ftálico) mostrados na Tabela 3, observa-se que os valores de IEC levam em consideração a quantidade dos grupos contendo prótons que foram consumidos durante a reação de reticulação, bem como os grupos que sofreram interações com as cadeias adjacentes.

Tabela 3. Valores de IEC obtidos para os diferentes sistemas de QT/PVA/ASS.

Sistema	$[\text{H}^+]_{\text{add}}$ (mmol)	IEC (meq.g^{-1})
Q0	0	0,0336
Q8	0,746	0,0794
Q15	1,53	0,752
Q20	2,28	1,07
Q30	3,01	1,45
Q40	3,81	1,84
Q50	4,52	2,13
Q80	7,50	3,12

A fim de analisar a influência da espessura das membranas na capacidade de troca iônica, foram medidos os valores de IEC para os sistemas Q0 e Q40 com espessuras diferentes e massas semelhantes (Tabela 4). Ambos os sistemas mostraram valores de IEC próximos mesmo quando a espessura da membrana corresponde ao dobro da espessura inicial, sugerindo então que a troca iônica ocorre na superfície e no interior da membrana.

Tabela 4. Valores de IEC obtidos a partir de amostras do mesmo sistema com diferentes espessuras.

Sistema	Espessura (mm)	IEC (meq.g ⁻¹)
Q0	0,032	0,10
Q0*	0,060	0,11
Q40	0,056	1,90
Q40*	0,104	2,00

* amostras dos sistemas com o dobro da espessura.

As membranas de cada sistema foram submetidas a um tratamento térmico a 100 °C durante 1 h, com o intuito de acelerar a reação de reticulação entre as cadeias adjacentes, uma vez que a eficiência/extensão dessa reação não era conhecida. A temperatura de 100 °C foi escolhida na tentativa de favorecer a reação de formação do éster e da amida, uma vez que moléculas de água são formadas como subprodutos durante essa reação. Valores na mesma ordem de grandeza foram obtidos após tratamento térmico, como observado na Figura 19, sugerindo que este parâmetro não influenciou na reticulação e que a reação de formação de ligação cruzada ocorre durante o procedimento de mistura, antes da obtenção da membrana.

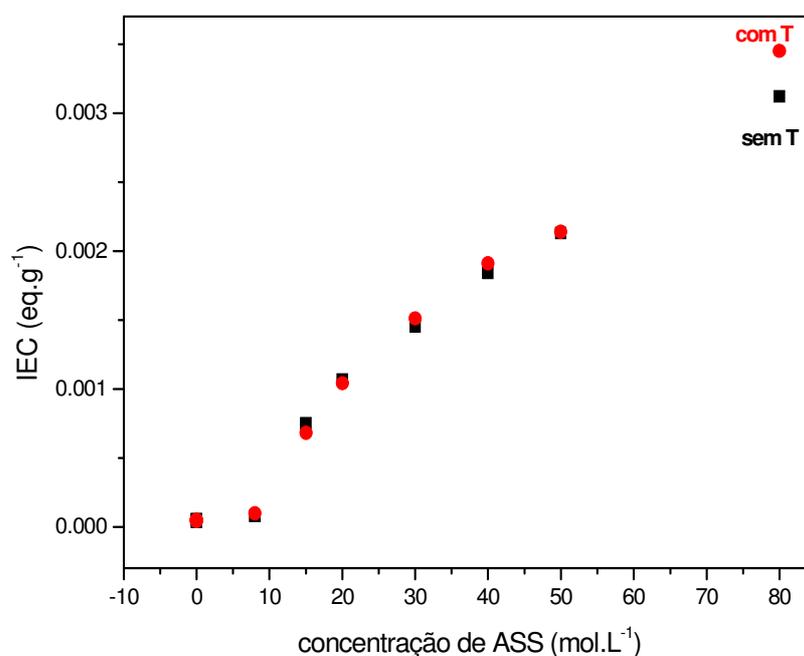


Figura 19. Valores de IEC obtidos para as blendas QT/PVA/ASS em função da concentração de [ASS].

4.3.3. Ensaio mecânico: estabilidade mecânica das blendas QT/PVA/ASS

O uso de um termoplástico na obtenção de uma blenda é feito com o intuito de melhorar entre outros, as propriedades mecânicas da membrana como o módulo de elasticidade, enquanto a adição de um reticulante auxilia na tensão de ruptura. De maneira geral, pretende-se melhorar as propriedades da membrana com relação a sua fragilidade.

Os valores encontrados para as blendas estão próximos àqueles reportados por Britto e colaboradores [58] para a membrana de quitosana pura, uma vez que a quantidade de PVA adicionada em massa é relativamente pequena (apenas 20 % em relação à massa de quitosana presente na blenda polimérica) considerando a massa final das membranas (na faixa de 1 a 2 g). A análise de variância mostrou alteração significativa para os dados relativos ao Módulo de Young, onde o valor de f calculado foi maior que o valor de f_0 (tabelado e igual a 4,18). Para os demais valores, relativos a tensão ou deformação na ruptura as alterações observadas na Tabela 5 não foram significativas.

Tabela 5. Valores das propriedades mecânicas das blendas contendo diferentes quantidades de ASS.

	Tensão de ruptura		Deformação na ruptura		Módulo de Young	
	(%)		$(10^{-7} \text{ N. mm}^{-2})$		$(10^{-9} \text{ N. mm}^{-2})$	
Q0	2,97	$\pm(0,01)$	4,05	$\pm(0,40)$	2,88	$\pm(0,12)$
Q15	3,28	$\pm(0,01)$	4,22	$\pm(0,55)$	3,10	$\pm(0,21)$
Q20	4,88	$\pm(0,01)$	4,56	$\pm(0,20)$	3,11	$\pm(0,12)$
Q40	5,93	$\pm(0,01)$	3,76	$\pm(0,45)$	2,30	$\pm(0,13)$
Q80	5,05	$\pm(0,02)$	3,34	$\pm(0,40)$	2,32	$\pm(0,23)$

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filmes de quitosana pode ser afetada pela natureza do solvente, massa molar, grau de desacetilação, evaporação do solvente e mecanismo de regeneração do grupo amino. [15]

As micrografias de superfície das membranas dos sistemas Q0, Q8, Q15, Q40 são mostradas Figura 20, e as da secção transversal dos sistemas Q0, Q8, Q15 e Q80 estão representadas na Figura 21. Em todas as micrografias nenhum domínio de PVA ou de ASS foi observado disperso na matriz de quitosana, sugerindo a miscibilidade dos sistemas. As micrografias de todos os sistemas são características de membranas densas, que no caso da quitosana pode estar relacionado à formação de ligações de hidrogênio resultantes da evaporação do solvente. [15]

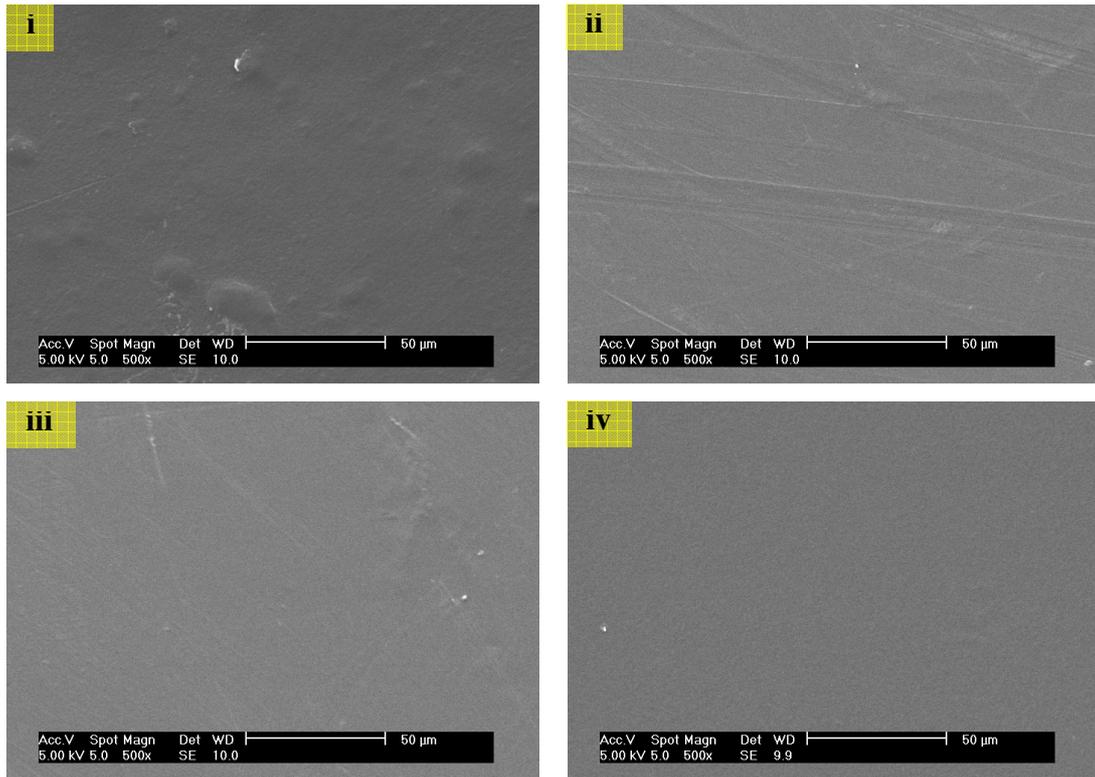


Figura 20. Micrografia da superfície das blendas Q0 (i), Q8 (ii), Q15 (iii) e Q40(iv) respectivamente.

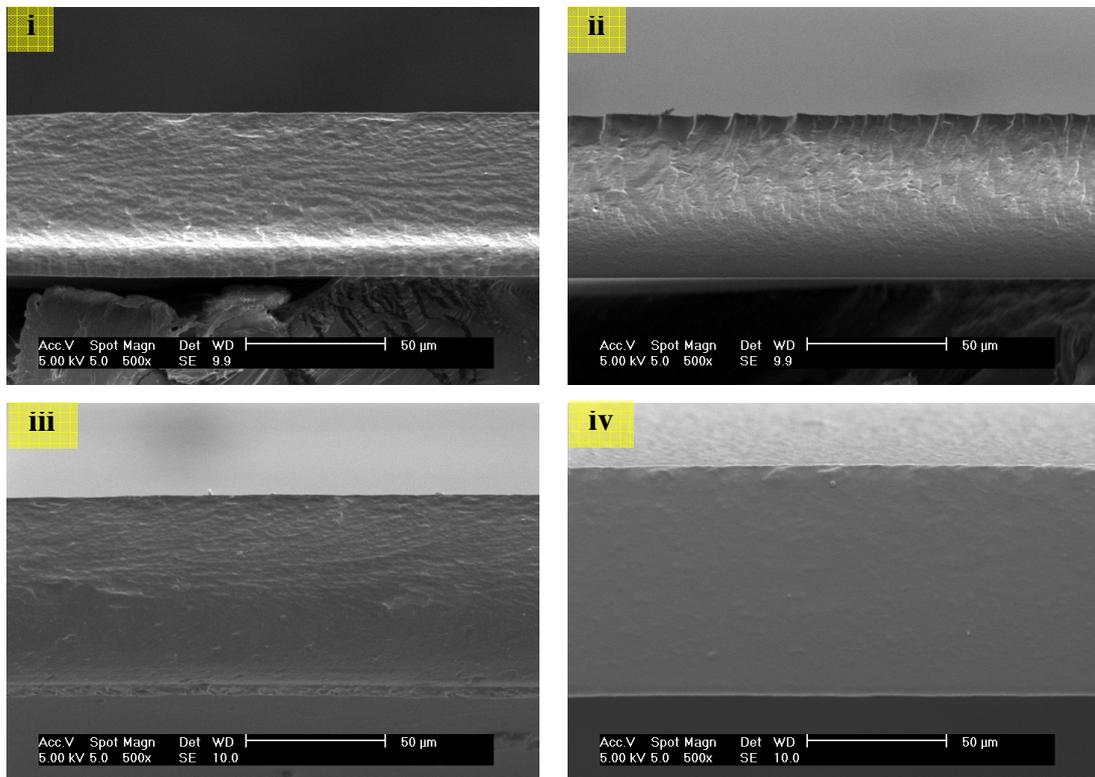


Figura 21. Micrografia da secção transversal das blendas Q0 (i), Q8 (ii), Q15 (iii) e Q80(iv) respectivamente.

4.3.5. Análise termogravimétrica: avaliação da estabilidade térmica das blendas QT/PVA/ASS

A Figura 22 apresenta a derivada das curvas de degradação térmica em função da temperatura para amostras das blendas Q0, Q15, Q40 e Q80. A curva obtida para a blenda QT/PVA (Q0) é bem definida com apenas um estágio de degradação, com taxa máxima de degradação na temperatura de 280 °C e massa residual de 40 % em relação a massa inicial. A temperatura que representa a taxa máxima de degradação para a blenda contendo 15 % de ASS (Q15) mostrou um decréscimo de aproximadamente 30 °C, mas com mesmas características do perfil da curva para a blenda Q0. Com o aumento da quantidade ASS nas blendas Q40 e Q80, o aparecimento de dois picos a temperaturas superiores sugere mudança de mecanismo de degradação com os produtos gerados a partir da quitosana e poli (vinil álcool).

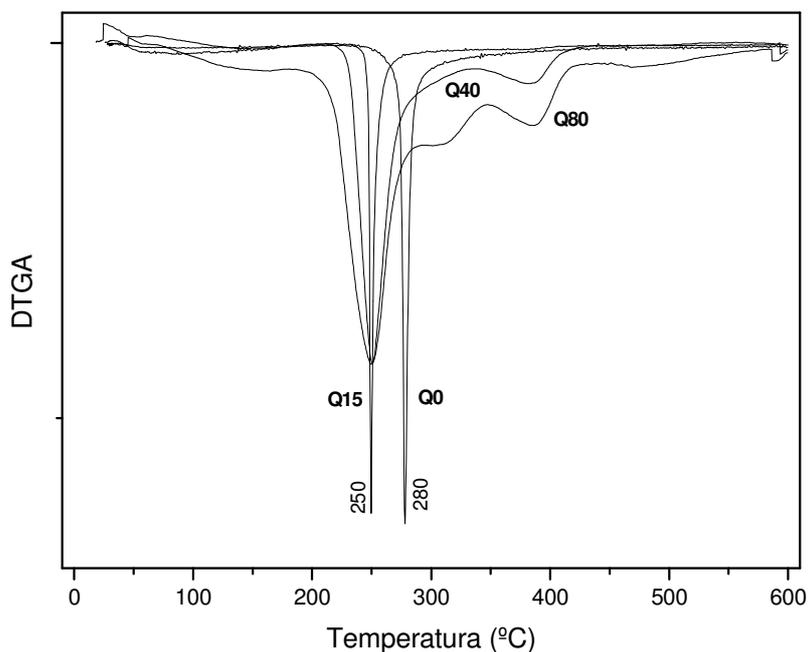


Figura 22. Derivada das curvas de degradação térmica das blendas QT/PVA/ASS com diferentes quantidades de ASS.

A Figura 23 apresenta as curvas da variação de massa em função da temperatura para as blendas Q0, Q15, Q40 e Q80. A partir das massas iniciais utilizadas para a obtenção das blendas Q15, Q40 e Q80, eram esperados valores de massa residual próximos a 33, 30 e 24 % respectivamente. O perfil semelhante da curva de degradação térmica e a massa residual de 30 % observada para a blenda Q15 indicam que todo o ASS adicionado reagiu com as cadeias de QT. Os valores de massa residual obtidos para os sistemas Q40 e Q80 foram superiores (35 e 37 % respectivamente) aos valores esperados, podendo indicar a presença de espécies químicas livres no meio.

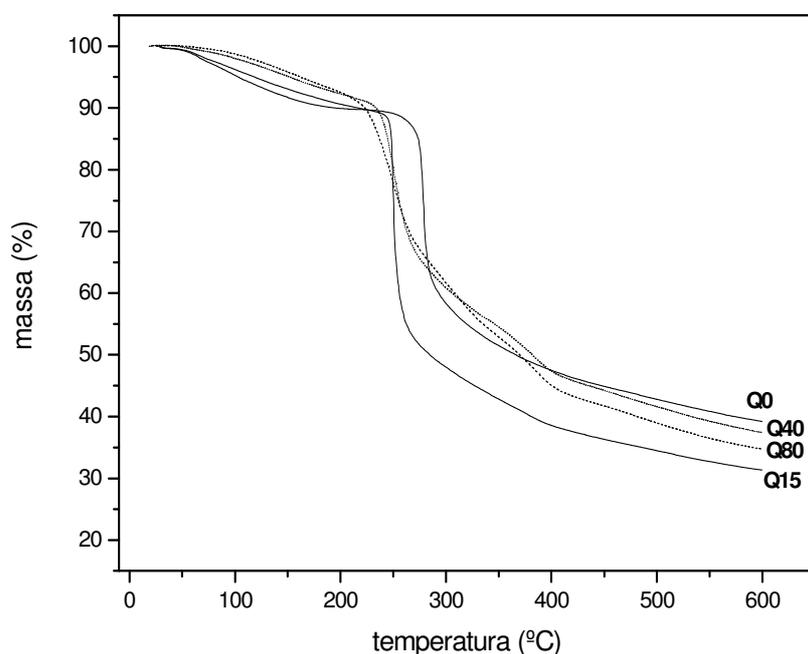


Figura 23. Curvas de TG para as blendas Q0, Q15, Q40 e Q80.

4.3.6. Quantidade de água absorvida pelas blendas QT/PVA/ASS

A quantidade de água que as blendas retêm mesmo após serem submetidas à total evaporação do solvente pode indicar a presença de reticulação entre as cadeias poliméricas, ou ainda o comprometimento dos grupos hidrofílicos por outros tipos de interação existentes. A água absorvida pelas amostras submetidas ao controle inicial de massa foi determinada por análise termogravimétrica (TG).

Como citado anteriormente, a quitosana é um biopolímero constituído de unidades monoméricas formadas por anéis de monossacarídeos contendo grupos hidrofílicos que facilmente retêm/prendem as moléculas dentro dessas cavidades através de ligações de hidrogênio. [15] Uma vez que nenhum tratamento térmico é previamente realizado nas membranas, um controle de massa inicial é feito para tentar anular esse efeito de retenção de água. Assim, a quantidade de água presente nas membranas de quitosana/PVA e quitosana/PVA/ASS após mantê-las sob vácuo até massa constante, analisada através da perda de massa a 100 °C foi de 10,6 % e 6,3 %, respectivamente. Os valores da quantidade de água absorvida para as diferentes composições das blendas são apresentados na Figura 24. Analisando o gráfico obtido, a mesma ordem de grandeza dos valores da quantidade de água nas membranas contendo ácido sugere o mesmo grau de reticulação, independentemente da quantidade de ASS adicionado.

Outro parâmetro importante para viabilizar esses sistemas como membrana de condução protônica é a sua capacidade de hidratação, uma vez que a maioria dos mecanismos de condução protônica reportados na literatura considera as moléculas de água como cruciais na condução dos prótons através da membrana. [40-43] A capacidade de hidratação de cada membrana está relacionada entre outros fatores, com a presença e distribuição de grupos hidrofílicos na rede polimérica.

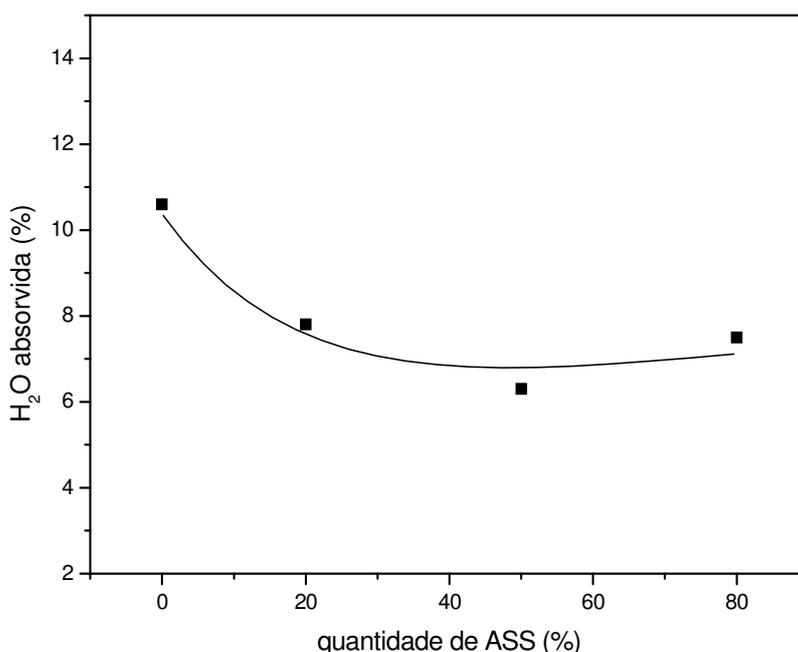


Figura 24. Água absorvida pelas blendas QT/PVA/ASS em função da concentração de [ASS].

A membrana de quitosana/PVA que não contém ASS, teoricamente tem maior capacidade de absorção de água uma vez que não há reticulação das cadeias poliméricas adjacentes e, conseqüentemente, os grupos hidrofílicos estão livres para interagir com as moléculas de água disponíveis no meio saturado. Os valores correspondentes à quantidade de água absorvida em corpos de prova do sistema Q0 e Q80 mantidos sob umidades relativas de 57 % ou 100 % em função do tempo são apresentados na Figura 25. Quando submetida à umidade relativa (UR) de 100 %, a membrana do sistema Q0 chegou a absorver aproximadamente 130 % de água relativamente ao seu peso inicial, enquanto em umidade relativa de 57 % a blenda do mesmo sistema absorveu apenas 6 % de água.

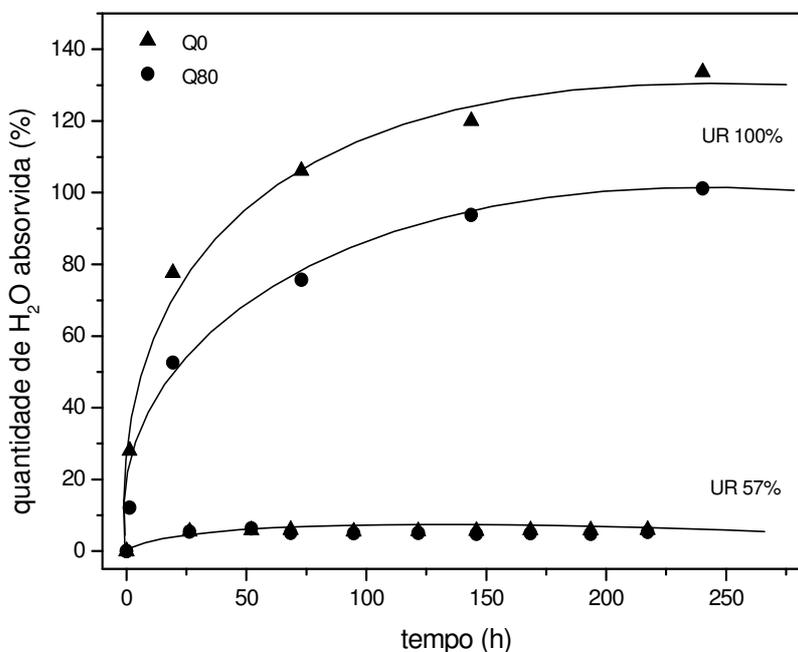


Figura 25. Quantidade de água absorvida pelas amostras da blenda Q0 e Q80 em função do tempo, quando submetidas a UR 57 e 100 %.

Com a formação de ligações cruzadas espera-se que a quantidade de água absorvida pelas membranas também diminua, já que parte de seus grupos hidrofílicos não estão mais disponíveis para interagir com as moléculas de água presentes no meio. Podem existir moléculas de ASS que tenham reagido apenas com um grupo amino da quitosana. Ou ainda, que moléculas de ASS que não participaram da reação de

reticulação estejam dispersas no meio e venham a interagir com os grupos hidroxila, amino e acetamido presentes nas cadeias de ambos os polímeros. A membrana da blenda Q80 submetida à UR de 100 % absorveu aproximadamente 100 % de água em relação ao seu peso inicial, enquanto a mesma membrana submetida à UR de 57 % absorveu os mesmos 6 % da membrana sem a presença de ASS descrita anteriormente.

A presença de reticulação pode ser observada através da absorção de água em UR de 100 % pelos corpos de prova Q0 e Q80, onde houve a diminuição de cerca de 30 % de absorção em relação ao peso inicial da amostra Q80. Os mesmos valores de água absorvidos pelas membranas dos sistemas Q0 e Q80 (6 %) quando submetidos à umidade relativa de 57 % indicam que a disponibilidade de água no meio é crucial. Ou seja, isso está de acordo com um dos parâmetros requeridos para o funcionamento dessas membranas em células a combustível que é a umidificação dos gases combustíveis. Os valores da quantidade de água absorvida pelas demais blendas são mostrados na Tabela 6. As blendas submetidas à UR de 57 % apresentaram valores de quantidade de água absorvida próximos, e nenhuma alteração significativa desses valores foi observada com o tempo. De maneira geral as blendas submetidas à UR de 100 % absorveram valores de quantidade de água consideravelmente maiores. A blenda Q40 apresenta uma diminuição na quantidade de água absorvida em relação às blendas Q8 e Q20, provavelmente relacionado com os grupos hidrofílicos presentes no meio.

Tabela 6. Quantidade de água absorvida pelas blendas QT/PVA/ASS em UR 57 e 100 %.

tempo (h)	Quantidade de água absorvida (%)					
	UR 57 %			UR 100 %		
	Q15	Q30	Q50	Q8	Q20	Q40
0	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	19	16	11
20	7	5	6	64	63	49
70	6	3	5	87	94	67
140	6	3	5	92	98	81
240	6	4	5	95	109	85

4.3.7. Condutividade protônica

O eletrólito utilizado para as medidas de condutividade protônica pode exercer influência considerável sobre o transporte de prótons através da membrana. Essa diferença pode ser atribuída aos diferentes valores de mobilidade iônica relativos à água e ao etanol, característica relacionada à mobilidade que as espécies iônicas adquirem nesses meios.

Os valores de condutividade protônica das membranas Q0, Q30 e Q50 pré-tratadas sob umidade relativa de 100 % a 25 °C foram medidos em meio etanólico e aquoso de H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ e calculados a partir das equações descritas no item 3.4.8 (Tabela 7). Os valores de condutividade protônica para as blendas medidas em meio aquoso foram dez vezes superiores aos valores das blendas medidas em meio etanólico devido à mobilidade iônica do meio.

Tabela 7. Valores de condutividade protônica (pré-tratamento: UR 100 %) medida em meio etanólico e aquoso de H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹.

Sistema	Condutividade protônica (S.cm ⁻¹)	
	EtOH ([H ₂ SO ₄] 1 mol.L ⁻¹)	H ₂ O ([H ₂ SO ₄] 1 mol.L ⁻¹)
Q0	0,67 x 10 ⁻³	0,91 x 10 ⁻²
Q30	1,07 x 10 ⁻³	1,11 x 10 ⁻²
Q50	0,79 x 10 ⁻³	2,10 x 10 ⁻²

Os valores obtidos para as blendas QT/PVA/ASS medidas em meio aquoso de H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ que estão apresentados na Figura 27, correspondem àquelas membranas que foram submetidas a uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ por 24 h como pré-tratamento. Observou-se que a condutividade protônica aumentou proporcionalmente à quantidade de ASS alcançando o valor de 0,166 S.cm⁻¹, relacionado à maior quantidade dessas espécies condutoras provenientes do aumento da quantidade de ácido sulfossuccínico. O grau de reticulação não influenciou no aumento da condutividade protônica.

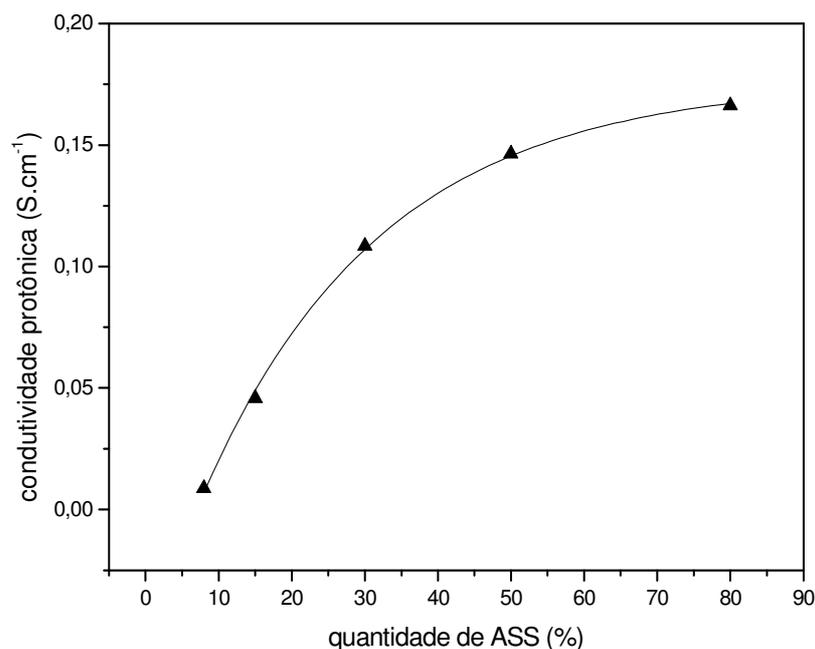


Figura 26. Condutividade protônica das blendas QT/PVA/ASS com pré-tratamento em H_2SO_4 0,1 mol. L^{-1} .

A influência do pré-tratamento adotado para as membranas de QT/PVA/ASS pode ser observada através dos valores de condutividade protônica mostrados na Tabela 8. Estes dados correspondem às medidas feitas utilizando meio aquoso H_2SO_4 1 mol. L^{-1} como eletrólito. A medida de condutividade da membrana do sistema Q0 com pré-tratamento em H_2SO_4 0,1 mol. L^{-1} não foi realizada porque esta se dissolve devido à ausência de reticulação. Para os demais sistemas observa-se que valores superiores são obtidos quando as membranas são pré-tratadas em ácido sulfúrico 0,1 mol. L^{-1} , alcançando o valor de 0,146 S. cm^{-1} . A diferença pode estar relacionada à capacidade de hidratação que os dois pré-tratamentos proporcionam as membranas, ou ainda à formação de caminhos condutores protônicos formados na presença de ácido sulfúrico. De fato, Mukoma e colaboradores estudaram a obtenção de membranas condutoras protônicas a partir do sistema quitosana/ácido sulfúrico, onde o ácido sulfúrico auxilia na formação de ligações cruzadas e simultaneamente confere condução de prótons à membrana. [8]

Tabela 8. Valores de condutividade protônica medidas em solução aquosa de H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ para as blendas com diferentes pré-tratamentos.

Sistema	Condutividade protônica (S.cm ⁻¹)	
	UR 100 %	[H ₂ SO ₄] 0,1 mol.L ⁻¹
Q0	0,91 x 10 ⁻²	-
Q30	1,11 x 10 ⁻²	1,08 x 10 ⁻¹
Q50	2,10 x 10 ⁻²	1,46 x 10 ⁻¹

4.3.8. Condutividade eletrônica

As membranas foram submetidas à análise de condutividade eletrônica com o intuito de certificar que as mesmas não seriam capazes de conduzir elétrons através da parte interna do sistema, entre os dois eletrodos, causando curto circuito. O dispositivo visado para o funcionamento dessas membranas é constituído de um sistema externo por onde circulam os elétrons produzidos durante a reação de oxidação do gás combustível (H₂). Os valores de condutividade eletrônica obtidos são mostrados na Tabela 9, e se encontram dentro da faixa característica de materiais isolantes (10⁻⁷ a 10⁻²⁰ S.m⁻¹). [35]

O mesmo tratamento térmico utilizado nas medidas de IEC foi realizado nestas membranas (100 °C, 1h). A Figura 28 mostra que a variação da condutividade eletrônica das membranas após o tratamento térmico foi mínima e que estes valores permaneceram dentro da faixa desejada para materiais isolantes.

Tabela 9. Condutividade eletrônica obtida para as blendas QT/PVA/ASS.

Sistema	Condutividade eletrônica ($\times 10^9 \text{ S.cm}^{-1}$)	
Q0	2,01	$\pm(0,61)$
Q15	5,24	$\pm(1,12)$
Q20	7,85	$\pm(0,80)$
Q30	3,53	$\pm(0,59)$
Q40	4,30	$\pm(0,68)$
Q50	10,6	$\pm(2,0)$
Q80	52,1	$\pm(2,9)$

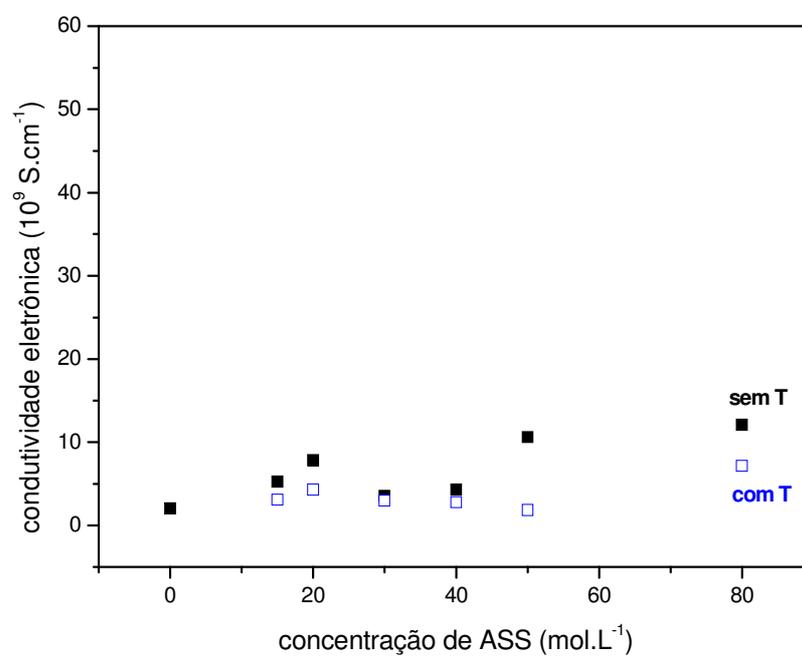


Figura 27. Condutividade eletrônica obtida para as blendas QT/PVA/ASS sem/com tratamento térmico ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h).

CAPÍTULO 5

5.1. Conclusões

O procedimento experimental adotado para a reação de enxertia das moléculas de anidrido ftálico na cadeia polimérica da quitosana se mostrou eficiente, uma vez que as bandas de absorção características dos grupos imida e éster foram observadas nos espectros de infravermelho, na região de $1850 - 650 \text{ cm}^{-1}$ no produto enxertado. De acordo com estas bandas, a enxertia ocorre nos grupos amino e hidroxil do polímero. A partir da diferença entre a massa inicial e final dos reagentes e produtos verificou-se que o rendimento da reação ($> 55 \%$) e grau de enxertia ($> 36 \%$) dessa reação alcançaram valores maiores com o aumento do tempo reacional.

A estabilidade térmica do produto de enxertia (QTAF) aumentou com o aumento do tempo reacional, passando de $320 \text{ }^\circ\text{C}$ (correspondente ao polímero puro) para $420 \text{ }^\circ\text{C}$ para o produto após de 7 h de reação. O perfil das curvas de degradação térmica para os produtos enxertados em diferentes tempos de reação sugere um mecanismo de degradação semelhante ao componente puro.

A reticulação nas blendas de QT/PVA/ASS foram evidenciadas através das bandas características nos espectros de infravermelho. Para valores superiores a 15% de ácido sulfossuccínico observaram-se bandas características de grupos carboxílicos que indicam a presença de grupos ácidos livres, sugerindo a saturação de reticulação. A morfologia das blendas mostrou que as membranas são densas, e as propriedades mecânicas da quitosana não foram significativamente influenciadas pela presença de PVA e ASS. Contudo, a capacidade de troca iônica das membranas aumentou proporcionalmente à quantidade de ASS adicionado, alcançando valores na ordem de $10^{-3} \text{ meq.g}^{-1}$. As membranas submetidas ao tratamento térmico ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, 1h) apresentaram valores na mesma ordem grandeza. Valores semelhantes de IEC obtidos para as blendas dos mesmos sistemas com espessuras diferentes sugerem que o mecanismo de troca iônica ocorre na superfície e no interior da membrana.

A estabilidade térmica das blendas diminuiu aproximadamente $30 \text{ }^\circ\text{C}$ com relação à blenda sem adição de ácido sulfossuccínico. A quantidade de água absorvida nas blendas submetidas ao controle inicial de massa, diminuiu com a quantidade de ASS adicionado alcançando um mínimo de $6,3 \%$ para a blenda Q15 e a partir daí,

permanecendo constante para quantidades maiores de ASS. A quantidade de água absorvida pelas membranas foi afetada significativamente pela disponibilidade de água_(v) no meio, porém não se observaram grandes variações nestes valores para as diferentes blendas submetidos a um mesmo valor de UR.

As condutividades protônicas das blendas submetidas ao mesmo pré-tratamento, medidas em meio etanólico/H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹, apresentaram valores dez vezes menores do que quando medidas em meio aquoso/H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ indicando a influência do eletrólito no qual são efetuadas essas medições.

As diferentes condições de pré-tratamento exerceram influência nas medidas de condutividade protônica das blendas efetuadas em meio aquoso, sendo que as membranas pré-tratadas em solução H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ apresentaram valores uma ordem de grandeza maiores (na ordem de 10⁻¹ S.cm⁻¹) que aquelas submetidas à UR 100 % (na ordem de 10⁻² S.cm⁻¹).

Os valores de condutividade eletrônica medidos para as diferentes blendas se enquadram na faixa de materiais isolantes. As membranas submetidas ao tratamento térmico (100 °C, 1h) apresentaram valores na mesma ordem de grandeza do que aquelas não submetidas à temperatura.

Os dados obtidos nesse trabalho mostram que materiais derivados da quitosana apresentam boas propriedades de estabilidade, absorção de água, estabilidade química e eletroquímica, capacidade de troca iônica, condutividade protônica, entre outros, tais como aquelas requeridas para materiais com possível aplicação como membranas de eletrólitos poliméricos.

Como perspectiva, deseja-se avaliar a permeação a gases e a condutividade protônica em função da temperatura das membranas obtidas a partir de QT/PVA/ASS, além de avaliar o desempenho destas em células a combustível de bancada.

CAPÍTULO 6

6.1. Referências Bibliográficas

- [1] MIZUNO, K.; YAMAMURA, K.; YANO, K.; OSADA, T.; SAEKI, S.; TAKIMOTO, N.; SAKURAI, T.; NIMURA, Y. *Effect of chitosan film containing basic fibroblast growth factor on wound healing in genetically diabetic mice.* **Journal of Biomedical Material Research**, 64, 177-181, 2003.
- [2] BUMGARDNER, J.D.; WISER, R.; GERARD, P.D.; BERGIN, P.; CHESTNUTT, B.; MARIN, M.; RAMSEY, V.; ELDER, S.H.; GILBERT, J.A. *Chitosan: potential use as a bioactive coating for orthopaedic and craniofacial/dental implants.* **Journal of Biomaterial Science Polymer**, 14, 423-438, 2003.
- [3] WANG, X.; YAN, Y.; LIN, F.; XIONG, X.; WU, R.; ZHANG, R.; et al. *Preparation and characterization of a collagen/chitosan/heparin matrix for an implantable bioartificial liver.* **Journal of Biomaterial Science Polymer**, 16, 1063-1080, 2005.
- [4] DONG, H.; CHENG, L.; TAN, J.; ZHENG, K.; JIANG, Y. *Effects of chitosan coating on quality and shelf life of peeled litchi fruit.* **Journal of Food Engineering**, 64, 355-358, 2004.
- [5] KURITA, K.; NISHIMURA, S-I.; KOHGO, O.; KUZUHARA, H. *Chemospecific manipulations of a rigid polysaccharide: synthesis of novel chitosan derivatives with excellent solubility in common organic solvents by regioselective chemical modifications.* **Macromolecules**, 24, 4745-4748, 1991.
- [6] CHIEN, P-J.; SHEU, F.; YANG, F-H. *Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit.* **Journal of Food Engineering**, 78, 225-229, 2007.
- [7] COMA, V.; SÉBASTIEN, F.; STÉPHANE, G.; COPINET, A. *Novel biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) with antifungal properties against micotoxinogen strains.* **Carbohydrate Polymers**, 65, 185-193, 2006.
- [8] MUKOMA, P.; JOOSTE, B.R.; VOSLOO, H.C.M. *Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cell.* **Journal of Power Sources**, 136, 16-23, 2004.

- [9] AROF, A.K.; MAJID, S.R. *Electrical behavior of proton-conducting chitosan-phosphoric acid-based electrolytes*. **Physica B**, 390, 209-215, 2007.
- [10] HONMA, I.; YAMADA, M. *Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan*. **Electrochimica Acta**, 50, 2837-2841, 2005.
- [11] RHIM, J-W.; PARK, H.B.; LEE, C-S.; JUN, J-H.; KIM, D.S.; LEE, Y.M. *Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes*. **Journal of Membrane Science**, 238, 143-151, 2004.
- [12] Jr.,S.V. Canevarolo – **Ciência dos Polímeros**, Ed. ARTLIDER, São Carlos, 2002.
- [13] H-G. Elias – **Macromolecules · 2 Synthesis, Materials and Technology** – Ed. PLENUM PRESS, New York, 1984.
- [14] E.F. Lucas; B.G. Soares; E. Monteiro – **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica** – Ed. E-PAPERS SERVIÇOS EDITORIAIS LTDA, Rio de Janeiro, 2001.
- [15] D.L. Kaplan – **Biopolymers from Renewable Sources** – Ed. SPRINGER-VERLAG, Berlin, 1998.
- [16] HUANG, M.; JIN, X.; LI, Y.; FANG, Y. *Synthesis and characterization of novel pH-sensitive graft copolymers of maleylchitosan and poly (acrylic acid)*. **Reactive & Functional Polymers**, 66, 1041-1046, 2006.
- [17] BEPPU, M.M.; VIEIRA, R.S.; AIMOLI, C.G.; SANTANA, C.C. *Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption*. **Journal of Membrane Science**, 301, 126-130, 2007.
- [18] BEPPU, M.M.; BARONI, P.; VIEIRA, R.S.; MENEGHETI, E.; SILVA, M.C.G. *Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes*. **Journal of Hazardous Materials**, *in press*, 2007.
- [19] MARSANO, E.; BIANCHI, E.; VICINI, S.; COMPAGNINO, L.; SIONKOWSKA, A.; SKOPINSKA, J.; WISNIEWSKI, M. *Stimuli response gels based on interpenetrating network of chitosan and poly(vinylpirrolidone)*. **Polymer**, 46, 1595-1600, 2005.
- [20] SZETO, Y.S.; HU, Z.G.; ZHANG, J.; CHAN, W.L. *The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles*. **Polymer**, 47, 5838-5842, 2006.
- [21] AIROLDI, C.; LIMA, I.S. *Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative – a factorial design evaluation of the chemisorption*

- process. Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 229, 129-136, 2003.
- [22] THANOU, M.; SIEVAL, A.B.; KOTZÉ, A.F.; VERHOEF, J.C.; BRUSSEE, J.; JUNGINGER, H.E. *Preparation and NMR characterization of highly substituted N-trimethyl chitosan chloride. Carbohydrate Polymers*, 36, 157-165, 1998.
- [23] J. McMurry – **Química Orgânica • Combo** – Ed. THOMSON, São Paulo, 2005.
- [24] D.R. Paul; S. Newman – **Polymer Blends** – Ed. ACADEMIC PRESS, INC., San Diego, 1978.
- [25] KHAN, A.A.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S. *Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. European Polymer Journal*, 41, 1859-1866, 2005.
- [26] CHEN, P.; HYDER, M.N.; HUANG, R.Y.M. *Correlation of physicochemical characteristics with pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes. Journal of Membrane Science*, 283, 281-290, 2006.
- [27] FENG, X.; GIMENES, M.L.; LIU, L. *Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. Journal of Membrane Science*, 295, 71-79, 2007.
- [28] LUO, Y.; YU, P.; ZHANG, L. *Separation of caprolactam-water system by pervaporation through crosslinked PVA membranes. Separation and Purification Technology*, 52, 77-83, 2006.
- [29] IWATA, H.; TERAMURA, Y.; KANEDA, Y. *Islet-encapsulation in ultra-thin layer-by-layer membranes of poly(vinyl alcohol) anchored to poly(ethylene glycol)-lipids in the cell membrane. Biomaterials*, 28, 4818-4825, 2007.
- [30] XING, W.; XU, W.; LIU, C.; XUE, X.; SU, Y.; LV, Y.; LU, T. *New proton exchange membranes based on poly(vinyl alcohol) for DMFCs. Solid State Ionics*, 171, 121-127, 2004.
- [31] LU, G.Q.; JIN, Y.; COSTA, J.C.D. *Proton conductive composite membrane of phosphosilicate and polyvinyl alcohol. Solid State Ionics*, 178, 937-942, 2007.
- [32] D.R. Lide, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 76th edition – Ed. CRC PRESS INC., Boca Raton, 1995.
- [33] LEE, Y.M.; KIM, D.S.; PARK, H.B.; RHIM, J.W. *Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. Journal of Membrane Science*, 240, 37-48, 2004.

- [34] LEE, Y.M.; KIM, D.S.; PARK, H.B.; RHIM, J.W. *Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes*. **Solid State Ionics**, 176, 117-126, 2005.
- [35] Jr., W.D. Callister – **Materials Science and Engineering: An Introduction** – Ed. JOHN WILEY & SONS, INC., United States of America, 2000.
- [36] LIN, C.W.; HUANG, Y.F.; KANNAN, A.M. *Semi-interpenetrating network based cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes*. **Journal of Power Sources**, 164, 449-456, 2007.
- [37] S.P. Nunes; K.V. Peinemann – **Membrane Technology in the Chemical Industry** – Ed. WILEY-VCH, Weinheim, 2001.
- [38] http://www.cogeneration.net/fc_diagram_pem.gif acessado em 24 de janeiro de 2008.
- [39] WANG, L.; HUSAR, A.; ZHOU, T.; LIU, H. *A parametric study of PEM fuel cell performances*. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, 28, 1263-1272, 2003.
- [40] KHAN, A.A.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S. *Solid polymer electrolyte membranes or fuel cell application*. **Journal of Membrane Science**, 259, 10-26, 2005.
- [41] GIERKE, T.D.; HSU, W.Y. *Perfluorinated Ionomer Membranes*. **ACS Symposium Series No. 180**, American Chemical Society, Washington, DC, 1982, 283.
- [42] OKADA, T.; XIE, G.; GORSETH, O.; KJELSTRUP, S.; NAKAMURA, N.; ARIMURA, T. *Effect of water uptake and relative humidity on Nafion*. **Electrochimica Acta**, 43, 3741-3747, 1998.
- [43] EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A.A.; STIMMING, U. *Electrophysical Properties of Polymer Electrolyte Membranes: A Random Network Model*. **Journal of Physical Chemistry B**, 101, 10807-10820, 1997.
- [44] Silverstein, R.N. Webster, S.X. – **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6ª edição – Ed. LTC S.A., Rio de Janeiro, 2000.
- [45] R.J. Young – **Introduction to Polymers** – Ed. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, Cambridge, 1987.
- [46] RINAUDO, M.; BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F.M.; ARGÜELLES-MONAL, W.; DESBRIÈRES, J. *An infrared investigation in*

- relation with chitin and chitosan characterization. Polymer*, 42, 3569-3580, 2001.
- [47] ROBERTS, G.A.F.; DOMSZY, J.G. *Determination of the viscosimetric constants for chitosan. International Journal of Biological Macromolecules*, 4, 374- , 1982.
- [48] KURITA, K.; IKEDA, H.; YOSHIDA, Y.; SHIMOJOH, M.; HARATA, M. *Chemoselective protection of the amino groups of chitosan by controlled phthaloylation: facile preparation of a precursor useful for chemical modifications. Biomacromolecules*, 3(1), 2002.
- [49] SLADE, S.; CAMPBELL, S.A.; RALPH, T.R.; WALSH, F.C. *Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes. Journal of The Electrochemical Society*, 149(12), A1556-A1564, 2002.
- [50] GIROTTO, E.M.; SANTOS, I.A. *Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. Química Nova*, 25, 639-647, 2002.
- [51] KURITA, K.; *Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. Progress in Polymer Science*, 26, 1921-1971, 2001.
- [52] CAVALHEIRO, E.T.G.; FILHO, S.P.C.; SANTOS, J.E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E.R. *Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, 242-249, 2003.
- [53] CAVALHEIRO, E.T.G.; GUINESI, L.S. *The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. Thermochimica Acta*, 444, 128-133, 2006.
- [54] LIU, D.; WEI, Y.; YAO, P.; JIANG, L. *Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards. Carbohydrate Research*, 341, 782-785, 2006.
- [55] HOLAPPA, J.; NEVALAINEN, T.; SAVOLAINEN, J.; SOININEN, P.; ELOMAA, M.; SAFIN, R.; SUVANTO, S.; PAKKANEN, T.; MÁSSON, M.; LOFTSSON, T.; JÄRVINEN, T. *Synthesis and characterization of chitosan N-Betainates having various degrees of substitution. Macromolecules*, 37, 2784-2789, 2004.
- [56] RADIC, D.; FREIRE, J.; SANDOVAL, C.; CASTRO, C.; GARGALLO, L. *Specific interactions in blends containing chitosan and functionalizes polymers. Molecular dynamics simulations. Polymer*, 46, 10437-10442, 2005.

- [57] ROEDER, J.; PIRES, A.T.N.; SILVA, H.; NUNES, S.P. *Mixed conductive blends of SPEEK/PANI*. **Solid State Ionics**, 176, 1411-1417, 2005.
- [58] BRITTO, D.; ASSIS, O.B.G. *Synthesis and mechanical properties of quaternary salts of chitosan-based films for food application*. **Internacional Journal of Biological Macromolecules**, 41, 198-203, 2007.