

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de filmes densos de quitosana para aplicações  
como membranas e embalagens**

Julia Menegotto Frick Pavoni

- Tese de Doutorado -

Porto Alegre

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de filmes densos de quitosana para aplicações  
como membranas e embalagens.**

Julia Menegotto Frick Pavoni

Tese de Doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química  
como requisito final para a obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Química.

Orientadoras:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliane Damaris Pollo

Porto Alegre

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de doutorado *Desenvolvimento de filmes densos de quitosana para aplicações como membranas e embalagens*, elaborada por Julia Menegotto Frick Pavoni.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Rosane Michele Duarte Soares

---

Prof. Dr. Marcelo Giovanela

---

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo



## **AGRADECIMENTOS**

Às minhas orientadoras Isabel C. Tessaro e Liliane D. Pollo por toda ajuda, amizade, orientação, ensinamentos e compreensão.

Ao amigo e colega Alan Ambrosi pelas muitas contribuições durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos os colegas do LATEM, LASEM e LPR pela amizade, ótima convivência e constantes ajudas.

À minha família por todo amor, apoio, incentivo e paciência ao longo destes anos.

Aos laboratórios LACER, PGCIMAT e LAPFA-ICTA pela disponibilidade de equipamentos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Ao CNPq, FAPERGS e CAPES pelo auxílio financeiro.



## RESUMO

A escassez de recursos fósseis aliada ao impacto ambiental gerado pelo descarte de embalagens não biodegradáveis tem impulsionado as pesquisas com biopolímeros, como a quitosana. Esta possui características antimicrobiana e biodegradável e é solúvel em meio aquoso levemente ácido, o que permite a sua utilização em diversas aplicações, inclusive filmes e membranas. As características desses materiais dependem das condições de preparo, tais como a natureza do ácido, o uso de aditivos, modificações químicas e pós-tratamentos. Desta forma, a proposta deste trabalho foi avaliar a influência do uso dos ácidos láctico e acético na formação de filmes de quitosana e o efeito do agente reticulante glutaraldeído nas suas características, com o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização como embalagens e membranas. Um pós-tratamento alcalino (NaOH) também foi avaliado. O preparo dos filmes densos foi realizado pela técnica de *casting* seguido por evaporação do solvente em estufa. Os resultados demonstraram que o tipo de ácido utilizado, a reação de reticulação e o pós-tratamento com NaOH têm grande influência nas características finais dos filmes. Os filmes fabricados com o ácido acético apresentaram maior rigidez e menor deformação em comparação aos filmes fabricados com o ácido láctico, com Módulo de Young (MY) e alongação de 1133 MPa e 45 %, enquanto os valores encontrados para os filmes com ácido láctico foram de 0,83 MPa e 202 %. Observou-se também que a reticulação diminuiu o percentual de deformação dos filmes em mais de 90 % para aqueles com maior percentual de agente reticulante e evitou a solubilização dos filmes em água mesmo para os menores percentuais de reticulação. Ainda, para os filmes fabricados com o ácido acético, a adição do agente reticulante reduziu o grau de inchamento, passando de 1617 % (filme com 0,5 % (m/m) de glutaraldeído) para 235 % (filme com 10 % (m/m) de glutaraldeído). Com o pós-tratamento alcalino foi observado comportamento semelhante à reação de reticulação em relação às propriedades mecânicas e ao percentual de inchamento, e, quando utilizados conjuntamente, ocorreu uma intensificação destes efeitos nas características dos filmes, aumentando ainda mais a rigidez e diminuindo a alongação dos filmes, chegando a valores de MY e alongação de 5745 MPa e 1 %. Com relação à avaliação para aplicação como embalagens, observou-se que os filmes preparados com ácido acético reticulados e/ou tratados com NaOH possuem estrutura mais rígida e frágil em comparação ao filme comercial de PVC, exceto o filme fabricado com o ácido láctico e não reticulado, que apresentou propriedades semelhantes e alongação maior que 200 %. Os filmes de quitosana não-reticulados preparados com os ácidos láctico e acético, e o filme preparado com ácido acético e pós-tratado com NaOH, apresentaram menor permeância ao vapor d'água (1,58; 1,17 e 3,21 g h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> kPa<sup>-1</sup>, respectivamente) em comparação ao filme comercial de PVC (3,75 g h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> kPa<sup>-1</sup>), mostrando melhor propriedade de barreira. Para aplicação como membranas, testes em sistemas de bancada de pervaporação (PV) e nanofiltração (NF) indicaram que as membranas à base de quitosana apresentam potencial para futuras aplicações; para a NF, as membranas mostraram maiores retenções salinas para sais divalentes em comparação ao cloreto de sódio (NaCl) e, nos experimentos de remoção de etanol por PV, mostraram maior seletividade ao etanol, alcançando-se valores de seletividade maiores que 1,0 e fluxo de etanol no permeado de até 0,74 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Os filmes de quitosana apresentaram propriedade antimicrobiana em testes de inibição e também biodegradabilidade em solo após um período de 28 dias.

**Palavras-chave:** biopolímero, quitosana, filmes, membranas densas, embalagens.



## ABSTRACT

The scarcity of fossil resources coupled with the environmental impact generated by the disposal of non-biodegradable packaging has boosted research with biopolymers, like chitosan. It has antimicrobial and biodegradable characteristics and is soluble in slightly acid aqueous medium, which allows its use in several applications, including films and membranes. The characteristics of these materials depend on the preparation conditions of the solutions, such as the nature of the acid, the use of additives, chemical modifications and post-treatments. The aim of this work was to evaluate the influence of the use of lactic and acetic acids on the formation of chitosan films and also the effect of the glutaraldehyde crosslinking agent on the characteristics of these films in order to evaluate the feasibility of the use as packaging and membranes for separation of liquids and vapors. An alkaline post-treatment was also evaluated. The preparation of the dense films was carried out by casting followed by drying in an oven for evaporation of the solvent. The results showed that the type of acid used, the crosslinking reaction and the NaOH post-treatment have a great influence on the final characteristics of the films. The films made with acetic acid presented higher rigidity and less deformation compared to films made with lactic acid, showing values of Young's Modulus (YM) and elongation of 1133 MPa and 45 %, while the values found for films with lactic acid were 0.83 MPa and 202 %. The crosslinking reaction decreased the percentage of deformation of the films by more than 90 % for those manufactured with a higher percentage of crosslinking agent. It was also observed that the crosslinking avoided the films solubilization in water even for the lower crosslinking percentages. Moreover, for the films made with acetic acid, the addition of the crosslinking agent reduced the degree of swelling, going from 1617 % (0.5 wt% of glutaraldehyde) to 235 % (10 wt% of glutaraldehyde). After alkaline post-treatment, a similar behavior to that occurred after the cross-linking reaction was observed in relation to the mechanical properties and percentage of swelling. When the crosslinking and the alkaline treatment were used together, an intensification of these effects was observed, i.e. a further increase in stiffness and a decrease in elongation, reaching values of YM and elongation of 5745 MPa and 1 % for the crosslinked film with the highest percentage of glutaraldehyde (10 wt%) and post-treated with NaOH. Regarding the application as packaging, it was observed that the films prepared with acetic acid crosslinked and/or treated with NaOH have a more rigid and fragile structure in comparison to the commercial films of PVC, except for the film prepared with lactic acid and non-crosslinked that showed similar properties and elongation greater than 200 %. The non-crosslinked chitosan films prepared with lactic acid or acetic acid, including the film prepared with acetic acid and post-treated with NaOH, had lower water vapor permeance (1.58, 1.17 e 3.21 g h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> kPa<sup>-1</sup>, respectively) compared to the commercial PVC film (3.75 g h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> kPa<sup>-1</sup>), showing better barrier properties. For application as membranes, tests on pervaporation (PV) and nanofiltration (NF) bench systems have indicated that chitosan-based membranes have potential for future applications. For NF, the membranes showed higher retention for divalent salts in comparison to sodium chloride (NaCl) and, in the experiments of ethanol removal by PV, showed higher selectivity to ethanol, reaching values of selectivity greater than 1.0 and ethanol flux of 0.74 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. However, modifications in the methodology are still required to improve permeate fluxes and membrane selectivity. The chitosan films showed antimicrobial properties in inhibition tests and biodegradability in soil after a period of 28 days.

**Keywords:** biopolymer, chitosan, films, dense membranes, food packaging.



# SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1 Objetivos do trabalho .....	3
1.2 Estrutura da tese .....	4
Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica .....	5
2.1 Quitosana .....	5
2.1.1 Filmes de quitosana.....	9
2.1.2 Questões de pesquisa .....	25
2.2 Embalagens para alimentos.....	25
2.2.1 Embalagens de quitosana .....	27
2.2.2 Questões de pesquisa .....	30
2.3 Processos de Separação com Membranas.....	31
2.3.1 Pervaporação.....	35
2.3.2 Nanofiltração.....	36
2.3.3 Caracterização de membranas densas .....	37
2.3.4 Membranas densas de quitosana .....	37
2.3.5 Questões de pesquisa .....	41
2.4 Aspectos ambientais relacionados com a pesquisa.....	42
2.5 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica .....	44
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	45

3.1 Materiais .....	45
3.1.1 Quitosana .....	45
3.1.2 Reagentes .....	45
3.1.3 Suportes.....	46
3.2 Fluxograma de trabalho .....	46
3.3 Caracterização da quitosana.....	48
3.3.1 Grau de desacetilação .....	48
3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)	48
3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	48
3.4 Preparação e caracterização dos filmes densos e das membranas de quitosana .....	49
3.4.1 Preparação dos filmes de quitosana .....	49
3.4.2 Preparação das membranas densas .....	51
3.4.3 Caracterização dos filmes e das membranas.....	52
3.4.4 Testes de migração de glutaraldeído.....	56
3.4.5 Testes de biodegradabilidade.....	56
3.4.6 Testes nos sistemas de separação por membranas .....	57
Capítulo 4 - Resultados.....	61
Nomenclatura.....	62
Parte 1 – Caracterização inicial da quitosana e dos filmes obtidos a partir da solubilização com ácido lático e ácido acético.....	63
4.1.1 Grau de desacetilação .....	63
4.1.2 Espessura.....	64

4.1.3	Análise termogravimétrica.....	65
4.1.4	Propriedades mecânicas .....	68
4.1.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	69
4.1.6	Cristalinidade .....	70
4.1.7	Grau de inchamento .....	71
Parte 2 - Influência da concentração do agente reticulante no grau de inchamento e nas propriedades mecânicas dos filmes de quitosana.....		73
4.2.1	Caracterização dos filmes reticulados.....	73
Parte 3 - Influência do pós-tratamento com NaOH nos filmes de quitosana produzidos com ácido acético.....		87
4.3.1	Caracterização dos filmes pós-tratados com NaOH .....	87
4.3.2	Caracterização dos filmes reticulados e pós-tratados com NaOH .....	92
Parte 4 – Avaliação dos filmes densos de quitosana para aplicação como embalagem para alimentos .....		97
4.4.1	Caracterização dos filmes para aplicação como embalagem .....	97
Parte 5 – Preparação, caracterização e testes de aplicação das membranas compostas de quitosana .....		103
4.5.1	Nomenclatura.....	103
4.5.2	Preparação e caracterização das membranas compostas de quitosana .....	104
4.5.3	Testes de aplicação das membranas de quitosana.....	109
Parte 6 – Avaliação da biodegradabilidade dos filmes de quitosana .....		117
Capítulo 5 – Conclusão e Sugestões para trabalhos futuros .....		121
5.1	Conclusão.....	121

5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	123
Referências.....	125
Apêndices.....	141
Apêndice A - Avaliação do uso dos ácidos cítrico, láctico e acético para solubilização da quitosana e formação de filme .....	141
Apêndice B - Avaliação do uso de glicerol como aditivo na fabricação de filmes de quitosana com ácido acético para aplicação como membranas .....	143
Caracterização dos filmes com adição de glicerol.....	143
Apêndice C - Utilização de suporte na fabricação de filmes de quitosana com ácido acético para aplicação como membranas densas .....	147
Caracterização das membranas compostas de quitosana .....	147
Apêndice D – Testes de aplicação das membranas compostas de quitosana fabricadas com ácido acético nos sistema de Osmose Direta, Osmose Inversa e Pervaporação ..	153
Experimentos na unidade de OD .....	153
Experimentos na unidade de OI.....	156
Testes preliminares no sistema de pervaporação .....	156
Apêndice E – Trabalhos originados a partir da Tese .....	159

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da quitina e da quitosana. Fonte: (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008). .....	6
Figura 2. FTIR de quitosana comercial (massa molar média, grau de desacetilação de 75–85 %, Acros). Fonte: (TAHERI; GHIACI; SHCHUKAREV, 2018). .....	8
Figura 3. Representação de sítios reativos presentes na quitosana. Fonte: (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009). .....	9
Figura 4. Estrutura química do glutaraldeído. ....	14
Figura 5. Representação esquemática da reação de reticulação da quitosana com o glutaraldeído. ....	14
Figura 6. Curva de TGA de quitosana comercial (massa molar média, grau de desacetilação de 75–85 %, Acros). Fonte: (TAHERI; GHIACI; SHCHUKAREV, 2018). ....	17
Figura 7. Representação esquemática do diagrama tensão x deformação convencional e real para um material dúctil. Fonte: (HIBBELER, 2004) .....	18
Figura 8. Representação esquemática das curvas de tensão <i>versus</i> deformação para materiais dúcteis e frágeis. Fonte: (HIBBELER, 2004) .....	19
Figura 9. Representação simplificada de um processo de separação por membranas, com escoamento tangencial. Adaptado de (SCHMELING et al., 2010). .....	32
Figura 10. Morfologia das membranas densas e porosas, simétricas e assimétricas. Fonte: (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).....	33
Figura 11. Mecanismo de separação em membranas densas e porosas. (a) Para as membranas densas, as moléculas vermelhas e cinzas passam através da membrana em diferentes taxas e quantidades, devido à afinidade com o material da membrana e suas diferentes solubilidades e difusividades. (b) Para as membranas porosas, a separação ocorre devido à diferença de tamanho entre as moléculas e o diâmetro dos poros (as moléculas de menor tamanho passam através dos poros enquanto as maiores são retidas). Adaptado de (WANG et al., 2017). .....	34

Figura 12. Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho: desenvolvimento, caracterização e aplicabilidade dos filmes de quitosana.....	47
Figura 13. Fotografia do sistema de bancada de nanofiltração.....	58
Figura 14. Fotografia do sistema de bancada de Pervaporação. ....	59
Figura 15. Curva de titulação condutimétrica para determinação do grau de desacetilação médio da quitosana comercial utilizada. ....	63
Figura 16. Curvas de TG e DTG para a quitosana em pó (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N <sub>2</sub> = 50 mL/min).....	65
Figura 17. Curvas de TG e DTG para o filme à base de quitosana fabricado com o ácido láctico (LAC) (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N <sub>2</sub> = 50 mL/min). ....	66
Figura 18. Curvas de TG e DTG para o filme à base de quitosana fabricado com o ácido acético (AC) (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N <sub>2</sub> = 50 mL/min). ....	67
Figura 19. Gráfico de tensão <i>versus</i> deformação para o filme fabricado utilizando como solvente o ácido acético (AC). ....	68
Figura 20. Gráfico de tensão <i>versus</i> deformação para o filme fabricado utilizando como solvente o ácido láctico (LAC). ....	68
Figura 21. Espectros de FTIR da quitosana em pó (QUI) e dos filmes produzidos com os solventes ácido acético (AC) e ácido láctico (LAC). ....	70
Figura 22. Difratoograma de DRX para a quitosana em pó e para os filmes fabricados com o ácido acético (AC) e com o ácido láctico (LAC). ....	71
Figura 23. Fotografias dos filmes de quitosana produzidos com o ácido acético e reticulados com glutaraldeído nas concentrações de 0 % a 10 % (m/m); gramatura 0,34 g cm <sup>-2</sup> . ....	74
Figura 24. Fotografia dos filmes de quitosana produzidos com o ácido láctico e reticulados com glutaraldeído nas concentrações de 0 % a 10 % (m/m); gramatura 0,34 g cm <sup>-2</sup> . ....	74

Figura 25. Difratoogramas de DRX para os filmes de quitosana fabricados com o ácido acético; filme não-reticulado (AC) e filmes reticulados com 2 (AC-2 %) e 5 % (m/m) de glutaraldeído (AC-5 %).	77
Figura 26. Difratoogramas de DRX para os filmes de quitosana fabricados com o ácido láctico; filme não-reticulado (LAC) e filmes reticulados com 2 (LAC-2 %) e 5 % (m/m) de glutaraldeído (LAC-5 %).	77
Figura 27. Tensão <i>versus</i> deformação para o filme de quitosana produzido com ácido acético não-reticulado e reticulado com 10 % (m/m) de glutaraldeído.	79
Figura 28. Aspecto visual dos filmes fabricados com ácido láctico não reticulado (a) e reticulado com 10 % (m/m) de glutaraldeído (b).	80
Figura 29. Espectros de infravermelho para os filmes de quitosana produzidos com (a) ácido acético com e sem reticulação (10% (m/m)) e (b) ácido láctico com e sem reticulação (5 % (m/m)); Os espectros (a) e (b) correspondem ao aumento da região próxima às bandas em $1650\text{ cm}^{-1}$ (C=N).	81
Figura 30. Curvas de TG e DTG dos filmes de quitosana produzidos com ácido acético não-reticulado (a) e reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído (b) e dos filmes produzidos com ácido láctico não-reticulado (c) e reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído (d); (taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; vazão de $\text{N}_2 = 50\text{ mL}/\text{min}$ ).	82
Figura 31. Fotografias da análise de ângulo de contato para os filmes de quitosana não reticulados e reticulados com glutaraldeído ( $\text{m}_g/\text{m}_q$ ), fabricados com os ácidos acético e láctico. (Fluido = água; método da gota séssil)	84
Figura 32. Fotografias da análise de ângulo de contato para os filmes de quitosana não reticulados, fabricados com os ácidos acético e láctico, ao longo de 1 min de análise. Fluido = água destilada, método da gota séssil.	85
Figura 33. Espectros de infravermelho da quitosana em pó (QUI), do filme de quitosana (AC) sem tratamento alcalino e dos filmes tratados com NaOH nas concentrações 0,05 M e 0,1 M nos tempos 15 min e 60 min (a-d).	91

Figura 34. Curva de TGA (contínua) e DTG (pontilhada) do filme de quitosana produzido com ácido acético não-tratado (a) e pós-tratado com NaOH (0,05 M; 15 min) (b); taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N <sub>2</sub> = 50 mL/min.....	92
Figura 35. Curva de TG (contínua) e DTG (pontilhada) dos filmes de quitosana reticulados com 5 % de glutaraldeído não-tratado (a) e pós-tratado com NaOH (0,05 M; 15 min) (b); taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N <sub>2</sub> = 50 mL/min. ....	93
Figura 36. Espectros de infravermelho dos filmes de quitosana reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído (AC-5) e não reticulado (AC), e pós-tratados com NaOH (0,05 M e 15 min) (AC/N e AC-5/N - linhas tracejadas). ....	96
Figura 37. Difrátogramas de DRX para os filmes de quitosana fabricados com o ácido acético e pós-tratados com NaOH; filme não-reticulado (AC), filme não-reticulado e tratado com NaOH (AC/N) e filmes reticulados com 2 e 5 % (m/m) de glutaraldeído e tratados com NaOH (AC-2/N e AC-5/N). ....	96
Figura 38. Fotografia das placas de Petri após teste de inibição; (a) ágar controle, (b) filme de quitosana não reticulado e (c) filme de quitosana reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído. ....	102
Figura 39. Aspecto visual do suporte (a), da membrana com apenas um lado em contato com a solução de quitosana (b) e a membrana composta após a secagem (c). ....	106
Figura 40. Imagens de MEV da superfície, borda e seção transversal das membranas de quitosana reticuladas com 2 % (m/m) de glutaraldeído. Ampliações de 50 a 1500x. ....	107
Figura 41. Fotografias da análise de ângulo de contato das membranas de quitosana reticuladas e não reticuladas com glutaraldeído e pós tratadas com solução de NaOH (0,05 M - 15 min) utilizando água destilada e etanol como fluidos de análise.....	109
Figura 42. Fotografias da evolução da biodegradação dos filmes de quitosana preparados com os diferentes ácidos, reticulados e não-reticulados, durante 28 dias em contato com solo comercial, nos testes de biodegradabilidade. ....	118

Figura 43. Fotografias da evolução da biodegradação dos filmes de quitosana preparados com ácido acético, tratados e não-tratados com NaOH, durante 28 dias de testes de biodegradabilidade.....119



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Membranas utilizadas nos experimentos de nanofiltração e pervaporação. ....	57
Tabela 2. Nomenclatura para os filmes produzidos utilizando os ácidos láctico e acético, com os diferentes graus de reticulação e tratamento alcalino.....	62
Tabela 3. Espessura dos filmes de quitosana fabricados com os ácidos acético e láctico, na gramatura de 0,34 g cm <sup>-2</sup> . ....	64
Tabela 4. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana preparados com os ácidos acético e láctico, na gramatura de 0,34 g cm <sup>-2</sup> .....	69
Tabela 5. Espessura dos filmes de quitosana fabricados com ácido acético e ácido láctico, na gramatura 0,34 g cm <sup>-2</sup> e reticulados com diferentes concentrações de glutaraldeído...	73
Tabela 6. Grau de inchamento dos filmes de quitosana produzidos com ácido acético reticulados e não reticulados com glutaraldeído: método gravimétrico (%) e dimensional (cm). Dimensão inicial dos filmes igual a 2 cm.....	75
Tabela 7. Propriedades mecânicas dos filmes produzidos com o ácido acético como solvente e reticulados com glutaraldeído; gramatura 0,34 g.cm <sup>-2</sup> . ....	78
Tabela 8. Resultados das análises de propriedades mecânicas dos filmes de quitosana fabricados utilizando como solvente solução de ácido láctico 1 % (v/v) e reticulados com glutaraldeído (gramatura 0,34 g.cm <sup>-2</sup> ). ....	80
Tabela 9. Grau de inchamento dos filmes de quitosana produzidos com ácido acético e tratados com NaOH: método gravimétrico (%) e dimensional (cm). ....	88
Tabela 10. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana não-reticulados e tratados com diferentes concentrações de NaOH (0,05 M e 0,1 M) e por diferentes tempos (5 min – 60 min).....	90
Tabela 11. Grau de inchamento dos filmes de quitosana reticulados com diferentes concentrações de glutaraldeído e pós-tratados com NaOH (0,05 M e 15 min). ....	94

Tabela 12. Propriedades mecânicas dos filmes reticulados e pós-tratados com NaOH (0,05 M e 15 min).....	95
Tabela 13. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana fabricados com ácido láctico e dos filmes comerciais de PVC e PEBD. ....	98
Tabela 14. Espessura e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os filmes de quitosana (LAC, AC e AC/N) e os filmes comerciais de PVC e PEBD.....	99
Tabela 15. Nomenclatura adotada para os filmes e membranas de quitosana. ....	103
Tabela 16. Espessura dos filmes fabricados com ácido acético para as gramaturas 0,34, 0,1 e 0,17 g cm <sup>-2</sup> .....	104
Tabela 17. Espessura dos filmes de quitosana, do suporte e das membranas compostas. ....	105
Tabela 18. Ângulos de contato para as membranas de quitosana não reticuladas e reticuladas e pós tratadas com solução de NaOH (0,05 M e 15 min) utilizando água e etanol. ....	108
Tabela 19. Fluxo de permeado (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) para as membranas de quitosana reticuladas e soluções de alimentação diluídas de etanol-água.....	111
Tabela 20. Seletividade ( $\alpha$ ) ao etanol das membranas de quitosana reticuladas e pós tratadas com NaOH. ....	112
Tabela 21. Fluxo de etanol (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) para as membranas de quitosana reticuladas e pós tratadas com NaOH com soluções de alimentação diluídas de etanol-água.....	113
Tabela 22. Permeância hidráulica para as membranas de quitosana testadas no sistema de nanofiltração. ....	114
Tabela 23. Retenção salina (%) das membranas de quitosana para os sais NaCl, MgCl <sub>2</sub> e MgSO <sub>4</sub> em experimentos de 2,5 h e de longa duração (7 h).....	114

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico

AC – Filmes fabricados com ácido acético

ASTM – (*American Society for Testing and Materials*)

D – Destilação com membranas

DRX – Difração de raios X

DTG – Derivada da perda de massa

E – Elongação e/ou deformação

ED – Eletrodiálise

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

FQ – Filmes de quitosana

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

GD – Grau de desacetilação

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

J – Fluxo de permeado

LAC – Filmes fabricados com ácido láctico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MF – Microfiltração

ML – Membranas líquidas

MM – Massa molar

MQ – Membranas de quitosana

MY – Módulo de Young

NF - Nanofiltração

OD – Osmose direta

OI – Osmose inversa

PAN – poli(acrilonitrila)

PE – poli(etileno)

PG – Permeação de gases

PSM – Processos de separação com membranas

PV – Pervaporação

PVA – Permeabilidade ao vapor de água / poli(álcool vinílico)

PVC – poli(cloreto de vinila)

R – Retenção salina

TFC – Membrana composta de filme fino (*Thin Film Composite*)

TG – Perda de massa

TGA – Análise termogravimétrica

TS – Tensão máxima de ruptura

UF – Ultrafiltração

$\alpha$  – Seletividade das membranas

## Capítulo 1 - Introdução

A escassez de recursos fósseis como o petróleo, aliada ao impacto ambiental resultante dos processos de extração e refino, tem impulsionado a busca por novos materiais provenientes de fontes renováveis. A não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros sintéticos, que levam centenas de anos para se degradarem, também é um aspecto importante a ser considerado na escolha de matérias-primas.

Dados estatísticos mostram que, somente no Brasil, mais de 200 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos são produzidas diariamente (ABRELPE, 2016), dos quais cerca de 20 % podem ser atribuídos a materiais plásticos, na sua grande maioria de fonte não renovável. Dentre as principais aplicações do plástico, destaca-se o uso em embalagens; dados da ABIPLAST (2015) mostram que no ano de 2014 foram consumidas aproximadamente 2,7 milhões de toneladas de embalagens plásticas.

Quando se considera a área de tecnologia de membranas, os materiais utilizados na fabricação são predominantemente polímeros sintéticos, tais como poliamidas, poliimidas, polissulfonas, entre outros. Nos processos de separação com membranas a eficiência diminui com o tempo de operação devido, principalmente, a fenômenos de incrustação associado a limpezas químicas e/ou mecânicas, reduzindo a vida útil das membranas e gerando grandes quantidades de resíduos com o descarte. Por exemplo, membranas de osmose inversa têm um tempo de vida útil estimado entre 5 a 7 anos, dependendo das condições de operação; após esse tempo elas são substituídas gerando uma grande quantidade de módulos descartados, que geralmente são enviados para aterros, ocasionando grande impacto ambiental.

Os processos de separação com membranas estão em crescimento devido às inúmeras vantagens desses processos em relação aos processos convencionais, destacando-se a sua versatilidade e ampla gama de aplicações. Suas aplicações vão desde processos e tratamento de água e efluentes, concentração de sucos, recuperação de proteínas de soro de leite, até seu uso em medicina, como é o caso da hemodiálise.

Nesse contexto, surgem como alternativa os biopolímeros, que são polímeros ou copolímeros biodegradáveis, produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. Dentre os biopolímeros, os polissacarídeos celulose e quitina, polímeros naturais mais abundantes encontrados na natureza, têm sido alvo de diversas pesquisas nos últimos anos.

A quitina é encontrada nas paredes celulares de alguns fungos, mas, principalmente, no exoesqueleto de crustáceos, podendo ser considerada um resíduo da indústria pesqueira. Segundo dados da FAO, no ano de 2014, a produção pesqueira no Brasil foi de aproximadamente 243 mil toneladas, sendo 20 % referente aos crustáceos, representando cerca de 52 mil toneladas. Estima-se que, para o camarão, aproximadamente 50 % da quantidade de material processado seja descartado como resíduo (cabeça, casca e cauda), evidenciando a necessidade de reaproveitamento.

Dependendo do resíduo, a quantidade de quitina presente pode variar, por exemplo, de 5 a 10 % de quitina para o camarão e de 15 a 20 % para o siri. Uma parte desse resíduo é utilizada para a produção de farinha de pescado; entretanto, essa aplicação reduz a qualidade nutricional do produto. Uma alternativa de agregar valor aos resíduos do processamento de crustáceos é a produção da quitosana, que pode ser utilizada em diversas áreas, tais como na medicina, nas indústrias alimentícia, farmacêutica e química.

A quitosana, que é obtida a partir da desacetilação da quitina, é solúvel em meio aquoso levemente ácido e, como principais características, destacam-se a capacidade de formação de filme, biodegradabilidade e propriedades antimicrobianas, sendo um material com potencial aplicação na área de embalagens e de membranas poliméricas.

Sabe-se que dependendo da origem da quitosana, dos solventes utilizados na sua solubilização, das modificações químicas empregadas e/ou pós-tratamentos utilizados, os

filmes de quitosana apresentam diferentes características, sendo importante avaliá-las para a posterior aplicação desses materiais de forma adequada.

## 1.1 Objetivos do trabalho

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo geral utilizar a quitosana como material base na preparação de filmes densos para aplicação como membranas e embalagens. Para atingir esse propósito, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- caracterizar a quitosana em relação ao seu grau de desacetilação, estrutura química e estabilidade térmica;
- avaliar a influência dos ácidos láctico e acético no processo de solubilização da quitosana e formação de filme;
- caracterizar os diferentes filmes obtidos quanto à espessura, propriedades mecânicas, estabilidade térmica, estrutura química, grau de inchamento e hidrofobicidade;
- avaliar a influência do uso do agente reticulante glutaraldeído nas características dos filmes;
- avaliar a influência do pós-tratamento alcalino nas características dos filmes produzidos com o ácido acético;
- avaliar as propriedades dos filmes à base de quitosana para possível utilização como embalagem ativa de alimentos;
- avaliar a propriedade antimicrobiana dos filmes à base de quitosana;
- avaliar a migração de glutaraldeído da estrutura dos filmes à base de quitosana em solução simulante de alimento;
- testar os filmes de quitosana fabricados com o ácido acético para aplicação como membranas densas compostas em processos de nanofiltração e pervaporação;
- testar a influência da reticulação e do pós-tratamento alcalino na biodegradabilidade dos filmes.

## 1.2 Estrutura da tese

O presente trabalho está estruturado em capítulos. O Capítulo 2, fundamentos teóricos e revisão bibliográfica, está dividido em cinco partes. Na primeira seção são apresentados os principais assuntos relacionados à quitosana, principalmente na fabricação de filmes. Na segunda seção é abordado o tema da tecnologia de embalagens e as atuais pesquisas nessa área, envolvendo a quitosana. Na terceira é apresentada a revisão referente aos processos de separação por membranas (PSM), mais especificamente sobre membranas densas utilizadas em processos de nanofiltração (NF) e pervaporação (PV). A quarta seção aborda a problemática ambiental relacionada ao uso e descarte de membranas e embalagens. Por fim, são destacadas as considerações finais sobre a revisão bibliográfica.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a realização de todas as etapas do trabalho, desde a caracterização da quitosana, preparação dos filmes e das membranas, bem como as técnicas de caracterização utilizadas e os testes para verificar a sua aplicabilidade, tanto como embalagens quanto membranas.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados, os quais estão separados em 6 partes, de acordo com a evolução do trabalho, compreendendo a avaliação do uso dos diferentes ácidos, a reação de reticulação, o tratamento alcalino, a caracterização dos filmes e testes para verificar a aplicabilidade como membranas e embalagens.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas ao longo do trabalho e também as sugestões para trabalhos futuros, com o objetivo de aprimorar os resultados alcançados e continuar com o desenvolvimento de embalagens e membranas, utilizando a quitosana como material base.

## **Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica**

Nesse capítulo são abordados os conceitos teóricos e a revisão das pesquisas bibliográficas que motivaram o desenvolvimento do presente trabalho. O capítulo está dividido em três partes principais, de acordo com o tema. Na parte 1 estão descritos alguns conceitos básicos em relação à quitosana, suas principais características e aplicações. Na parte 2 estão apresentados e discutidos os PSM, mais especificamente os que foram empregados nesse trabalho: a NF e a PV, como também pesquisas que avaliam a aplicação da quitosana como matéria-prima no desenvolvimento de novas membranas. Na parte 3 são abordados os assuntos referentes à tecnologia de embalagens, mais especificamente embalagens ativas e a utilização da quitosana no desenvolvimento desse tipo de embalagem.

### **2.1 Quitosana**

Dentre os polímeros naturais biodegradáveis, a quitosana tem recebido considerável atenção nos últimos anos devido às suas propriedades, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, afinidade por biomacromoléculas, sendo também considerada um agente bacteriostático e antimicrobiano, além de acelerar processos cicatrizantes. Outra característica muito importante desse biopolímero é a sua capacidade de formação de filme e de ser potencialmente modificável, física e quimicamente (CHEN et al., 2015; FERNANDEZ-SAIZ; LAGARON; OCIO, 2009; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

A quitosana é um heteropolissacarídeo obtido a partir da desacetilação da quitina, segundo polímero natural mais abundante encontrado na natureza, seguido da celulose,

apresentando valores de massa molar variando entre  $10^4$  e  $10^6$  Dalton (GONSALVES et al., 2011; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009). Ambas estruturas são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcN) unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ , entretanto os polímeros diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e quanto à solubilidade. Na estrutura da quitina, insolúvel na maioria dos solventes, predominam unidades de GlcNAc, enquanto na quitosana a unidade GlcN encontra-se em maior proporção (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008). Na reação de desacetilação os grupos acetilas ( $\text{COCH}_3$ ) são convertidos em grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ), conforme pode ser visualizado na Figura 1. Os grupos amino podem ser protonados em meio ácido, tornando a quitosana solúvel, permitindo a sua utilização em diversas aplicações (DUTTA; DUTTA; TRIPATHI, 2004; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009; RAVI KUMAR, 2000; RINAUDO, 2006).

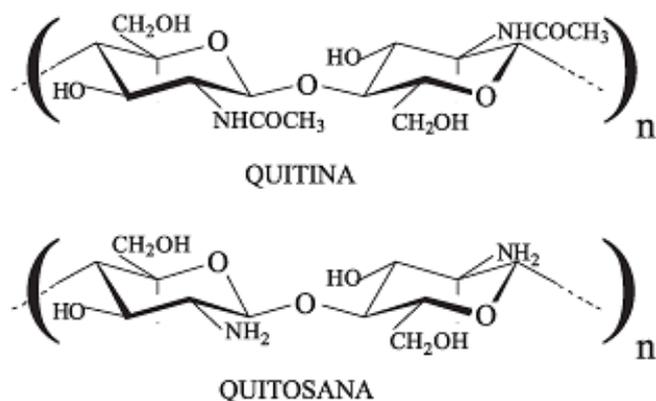


Figura 1. Estrutura química da quitina e da quitosana.  
Fonte: (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008).

A quitina é um polímero natural, linear e está presente na natureza como componente estrutural no exoesqueleto de crustáceos ou nas paredes celulares de fungos e leveduras; é insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis. Dependendo da sua origem, a quitina pode existir em três formas diferentes, definidas de acordo com a disposição das cadeias que constituem o polímero, podendo assumir três conformações ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), dependendo de sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água (MOURA; SCHMIDT; PINTO, 2006; RINAUDO, 2006). As quitinas do tipo  $\alpha$  e  $\beta$  são as mais conhecidas, sendo a  $\alpha$  a mais comum e, portanto, também a mais estudada. A forma  $\alpha$  possui cadeias antiparalelas e é encontrada em estruturas rígidas, como carapaças de crustáceos, insetos e na parede celular dos fungos; a forma  $\beta$  possui cadeias paralelas e é encontrada em estruturas menos rígidas, mas também

resistentes, sendo predominante em lulas e algas marinhas (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008). Já a forma  $\gamma$  é uma combinação das formas alfa e beta ao invés de propriamente uma estrutura polimórfica (KUMIRSKA; KACZY; BYCHOWSKA, 2010).

O processo de obtenção da quitina e da quitosana a partir de cascas de crustáceos ocorre por meio de diversas etapas: desmineralização, desproteinação, despigmentação e desacetilação, as quais envolvem tratamentos ácidos e básicos, sendo o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio os compostos mais utilizados (ANTONINO, 2007). A etapa de desmineralização com ácido clorídrico tem por objetivo reduzir o teor de cinzas da matéria-prima; a desproteinação tem a função de reduzir o teor de nitrogênio proteico e consiste em adicionar solução de hidróxido de sódio à matéria-prima desmineralizada; a etapa de despigmentação é realizada com hipoclorito de sódio e tem por objetivo, além da retirada dos pigmentos, acentuar a redução de odor proveniente do material (MOURA; SCHMIDT; PINTO, 2006). Após essas etapas, obtém-se a quitina que, para ser convertida em quitosana, passa por uma reação de desacetilação utilizando soluções alcalinas, na qual os grupamentos acetamido ( $\text{NHCOCH}_3$ ) da quitina são transformados, em graus variados, em grupos amina ( $\text{NH}_2$ ). Quando o grau de desacetilação (GD) da quitina atinge cerca de 50 %, dependendo da origem do polímero, ela se torna solúvel em soluções aquosas levemente ácidas e passa a ser denominada quitosana. A desacetilação da quitina é raramente completa e, dependendo da técnica empregada e do meio, pode-se obter graus de desacetilação variando de 50 até 95 % (LIMA, 2005; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

A caracterização da estrutura química da quitosana pode ser obtida através de análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Um espectro característico de uma quitosana comercial está representado na Figura 2. Observa-se a presença de uma banda larga referente às ligações O-H e N-H entre  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , bandas em  $2875\text{ cm}^{-1}$  e  $2925\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações da ligação C-H. Tem-se também a banda em  $1659\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de C=O relacionado à carbonila de grupamentos acetamido residuais, além da banda em  $1596\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular das ligações N-H. Ainda, a presença de ligações C-O de estruturas de polissacarídeos, representadas pelas bandas em  $1154$ ,  $1079$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

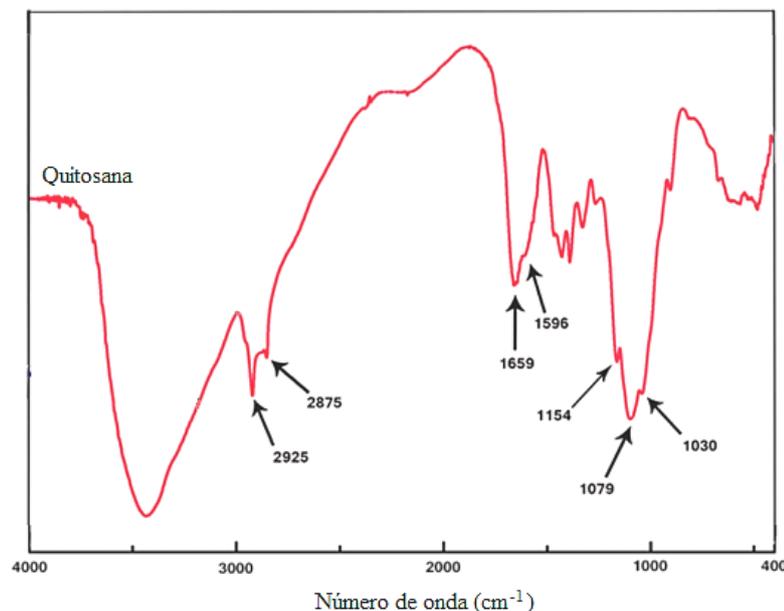


Figura 2. FTIR de quitosana comercial (massa molar média, grau de desacetilação de 75–85 %, Acros). Fonte: (TAHERI; GHIACI; SHCHUKAREV, 2018).

A solubilidade da quitosana é atribuída à presença dos grupos  $\text{NH}_2$  na sua estrutura, os quais são protonados em meio ácido, resultando em cargas positivas distribuídas ao longo de suas cadeias ( $-\text{NH}_3^+$ ). Além da presença de um número suficiente de grupos  $\text{NH}_2$ , a sua distribuição ao longo das cadeias também afeta a solubilidade da quitosana; quanto maior o valor do GD, maior será a quantidade de cargas presentes na cadeia e, conseqüentemente, maior será a sua solubilidade (DE OLIVEIRA; FRANCO; OLIVEIRA JUNIOR, 2014; RINAUDO, 2006). Sendo assim, o pH do meio é outro fator a ser considerado. Dentre os ácidos mais utilizados para a solubilização da quitosana estão os ácidos acético, clorídrico e fórmico, pois estes têm a capacidade de perturbar as ligações de hidrogênio ou de induzir repulsões entre suas cadeias. Outra característica da quitosana é o valor de pKa próximo a 6,5, referente aos grupos  $\text{NH}_2$  nas unidades de GlcN, o que implica na necessidade de um pH abaixo de 6,0 para sua dissolução (DAMIAN et al., 2005; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009; SILVA-WEISS et al., 2013).

Dependendo da sua origem ( $\alpha$  ou  $\beta$ -quitina) e das condições aplicadas durante o processo de obtenção, como tempo e temperatura, a quitosana pode apresentar variações em suas propriedades, tais como pureza, cristalinidade, grau de desacetilação e massa molar (MM) (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008; WEINHOLD et al., 2009). Devido à

grande variedade de fontes de matérias-primas para a produção da quitosana e a complexidade do seu processamento, o produto comercial apresenta características químicas variáveis. Dessa forma, é comum encontrar resultados não reproduzíveis, mesmo quando gerados a partir da mesma matéria-prima, o que dificulta a comparação entre trabalhos da literatura.

A presença dos grupos  $\text{NH}_2$  na estrutura da quitosana a torna bastante reativa e amplia as possibilidades de modificações químicas, viabilizando a síntese de derivados com potenciais usos comerciais e para diferentes aplicações. Dentre as diferentes possibilidades de modificações, pode-se citar a N-acetilação, a N-alquilação, a N-carboxilação, a N-sulfonação e a formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas. Apesar da maioria das modificações químicas da quitosana ocorrer em seus grupos amino, os grupamentos hidroxila das unidades estruturais do biopolímero também são susceptíveis a reações (GONSALVES et al., 2011). Na Figura 3 estão indicados os possíveis sítios reativos da quitosana.

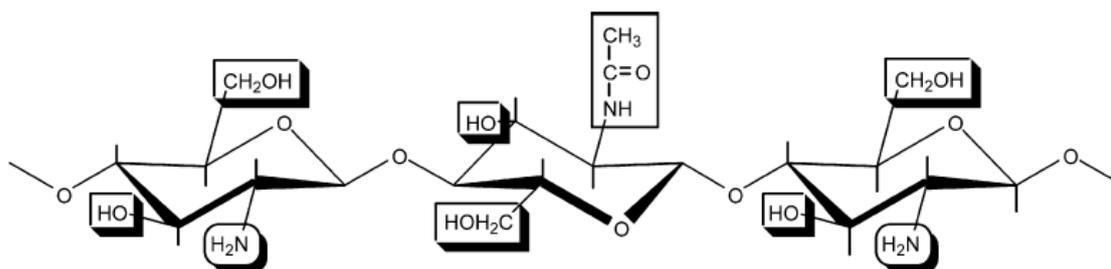


Figura 3. Representação de sítios reativos presentes na quitosana.  
Fonte: (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

Essas modificações na estrutura química da quitosana, por sua vez, irão também influenciar na sua solubilidade, assim como sua cristalinidade, GD e MM, características que estão vinculadas à capacidade de formação de filme.

### 2.1.1 Filmes de quitosana

O uso da quitosana tem sido avaliado para diferentes aplicações em diversos segmentos, como na indústria de alimentos, cosméticos, biomedicina, aplicações farmacêuticas, entre outras. Esse material também vem sendo estudado para aplicações na área de embalagens e no desenvolvimento de membranas poliméricas devido à sua capacidade de formação de filme, biodegradabilidade e propriedades antimicrobianas.

A preparação e aplicação de filmes à base de quitosana, sejam eles porosos ou densos, exploram a sua natureza policatiônica. Em comparação aos demais polímeros, que são solúveis em uma vasta gama de solventes orgânicos, as estruturas de quitosana são normalmente produzidas por secagem ou coagulação de soluções aquosas levemente acidificadas, o que permite a sua conformação em diferentes formas, como filmes, fibras, géis, membranas, entre outros (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999).

Algumas propriedades, tais como estabilidade química e térmica, rigidez do material, permeabilidade e seletividade podem ser modificadas posteriormente, ou durante a preparação de filmes de quitosana. Alguns exemplos de modificações e tratamentos utilizados são o tratamento térmico (LECETA et al., 2013), a adição de grupos funcionais na superfície (ZHANG et al., 2010), o enxerto (SUYATMA et al., 2011) e a reticulação química (BEPPU et al., 2007; KAHYA; KAYGUSUZ; ERIM, 2017; LIU; SU; LAI, 2004; MARQUES et al., 2016), sendo esta última a mais utilizada.

A origem da quitosana e suas propriedades como GD e MM influenciam na sua solubilidade. Entretanto, no preparo de filmes de quitosana, outros fatores influenciam fortemente nas características do produto final, como o tipo de solvente (ácidos) utilizado, as modificações químicas, os pós-tratamentos aplicados e, até mesmo, a técnica escolhida para a sua preparação.

### **Solubilidade da quitosana**

Enquanto a quitina é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, a quitosana é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos, sendo a sua solubilidade, portanto, dependente do pH do meio. A quitosana pode ser considerada uma base fraca, com um valor de pKa que varia de 6,3 a 7,2, devido à presença de grupos  $\text{NH}_2$  livres. A presença dos grupos amino indica que o pH altera substancialmente o estado de carga e as propriedades do polímero. Em pH abaixo de 6,0, forma-se um polímero catiônico, devido à protonação dos grupos  $\text{NH}_2$ , proporcionando maior interação com outras moléculas. Quanto maior a quantidade de grupos  $\text{NH}_3^+$ , maior a repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas, facilitando a solvatação do polímero pela água. Quando o pH é superior a 6,0, os grupos  $\text{NH}_2$  que estavam protonados são desprotonados e o polímero perde sua carga, tornando-se insolúvel. A transição solúvel para insolúvel ocorre no valor de pKa entre pH 6,0 e 6,5. Como o valor do pKa é fortemente dependente

do grau de acetilação, pode-se dizer que a solubilidade da quitosana é um parâmetro de difícil controle, pois está relacionada a diversos outros fatores, tais como GD, MM, distribuição de grupos acetila ao longo da cadeia, ligações de hidrogênio intra-cadeia que envolvem os grupos hidroxila, força iônica e pH do meio, natureza do ácido utilizado para a protonação, bem como da origem da matéria-prima e das condições de obtenção e secagem do polissacarídeo (DENARI, 2014; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009; RINAUDO, 2006).

Os solventes mais utilizados para a solubilização da quitosana são os chamados ácidos monocarboxílicos, caracterizados pela presença de um hidrogênio ionizável em sua estrutura química, que atuam apenas como doadores de prótons na solução. Exemplos de ácidos monocarboxílicos são o ácido acético e o ácido fórmico. Além destes, também existem os ácidos carboxílicos naturais, como os ácidos láctico, cítrico, glicólico, málico, os quais são muito utilizados na indústria de alimentos e farmacêutica. A maioria desses ácidos são dicarboxílicos ou tricarboxílicos, com dois ou três grupos funcionais carboxila (COOH), podendo reagir com um ou mais grupos amino de diferentes cadeias da estrutura da quitosana, tendo como função não apenas a protonação, mas também agindo como reticulantes, modificando a estrutura do polímero (CHEN et al., 2007b).

A escolha do solvente apropriado é de grande importância para conferir a funcionalidade desejada aos filmes de quitosana. Além disso, a concentração de polímero, a temperatura e o pH da solução também devem ser avaliados (VAN DEN BROEK et al., 2015). As propriedades dos filmes, como a permeabilidade ao vapor de água, permeabilidade ao oxigênio e as propriedades mecânicas, são fortemente influenciadas quando diferentes tipos de ácidos são utilizados na solubilização da quitosana, pois interagem de maneira distinta, produzindo filmes com diferentes características (CHEN et al., 2009; VELÁSQUEZ-COCK et al., 2014).

Algumas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de compreender e relacionar o mecanismo de solubilização da quitosana com as mudanças nas características das estruturas fabricadas. Chen et. al. (2007) avaliaram diferentes soluções de ácidos orgânicos naturais (ácidos tartárico, málico, cítrico, glicólico, ascórbico e acético) como solventes para a quitosana. Os autores observaram que a concentração de polímero e o pH do meio possuem grande influência na solubilização, mas não são as únicas variáveis.

Embora as soluções de ácido cítrico e tartárico tenham apresentado os menores valores de pH, não solubilizaram por completo a quitosana, sugerindo que o mecanismo de dissolução não seja apenas através da protonação dos grupos amino, mas também envolva outras interações com a natureza do ácido empregado.

De acordo com a literatura, o solvente mais comumente empregado na fabricação de filmes e membranas de quitosana é o ácido acético. Entretanto, o ácido láctico também vem sendo estudado nos últimos anos, principalmente para aplicações como embalagens (VELÁSQUEZ-COCK et al., 2014).

O ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico) é um ácido orgânico amplamente encontrado na natureza e largamente utilizado na indústria de alimentos, têxtil, cosmética e farmacêutica. O seu comportamento químico é determinado pelas suas propriedades físico-químicas, como caráter ácido em meio aquoso e reatividade bifuncional associada à presença de um grupo carboxila e um grupo hidroxila, o que lhe confere grande versatilidade de reação (CASTILLO MARTINEZ et al., 2013). Este solvente também tem sido estudado na fabricação de filmes de quitosana, devido à sua característica plastificante, conferindo menor rigidez e maior alongação, além de auxiliar nas propriedades antimicrobianas dos filmes (PEH; KHAN; CH'NG, 2000; VELÁSQUEZ-COCK et al., 2014).

Em geral, independente do ácido utilizado, os filmes de quitosana possuem baixa estabilidade em água, apresentando alto percentual de inchamento e elevada solubilidade. Em relação às propriedades mecânicas, são considerados materiais frágeis (NETO et al., 2005). Com o objetivo de melhorar essas características, um processo bastante utilizado é a modificação da estrutura através da reação de reticulação. Assim, materiais derivados da quitosana com menor solubilidade em água podem ser preparados, ampliando as aplicações desse biopolímero.

### **Reticulação**

Como foi mencionado anteriormente, uma alternativa de modificação da quitosana é a reação de reticulação das cadeias poliméricas, processo também denominado de reação de entrecruzamento. Essa modificação química visa unir as cadeias poliméricas, ou ainda, ligar as cadeias da quitosana às de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas.

Estas redes são formadas por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais da quitosana (grupos  $\text{NH}_2$  e hidroxila) e agentes reticulantes. As reações de reticulação visam, principalmente, modificar determinadas propriedades do biopolímero, como estabilidade química e térmica, solubilidade, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, entre outras (JAWAD; NAWI, 2012; NETO et al., 2005).

A reação de reticulação é influenciada por características físico-químicas da quitosana utilizada, como o GD, e também pelas condições reacionais adotadas, como pH, temperatura e solvente utilizado, além do tipo e da concentração do agente reticulante. Estudos demonstram que quanto maior o grau de reticulação, menores serão a porosidade do material obtido, a permeabilidade à água e a difusão de possíveis substâncias aprisionadas nas redes poliméricas formadas, alterando também as suas propriedades mecânicas (GONSALVES et al., 2011; TASSELLI et al., 2013). A reticulação promove, além de novas ligações, a interligação das cadeias poliméricas da quitosana, deixando o material com menor mobilidade e, conseqüentemente, menor percentual de inchamento (MARQUES et al., 2016). Além disso, reduz a quantidade de grupos amino livres, reduzindo a sua capacidade de formar ligações de hidrogênio com moléculas de água. Assim, a reticulação pode também melhorar a resistência à solubilidade em água e a capacidade de inchamento (LI et al., 2013; TASSELLI et al., 2013; VAN DEN BROEK et al., 2015).

Os agentes de reticulação mais comumente empregados são os dialdeídos, como o glioxal e o glutaraldeído, sendo este último uma espécie muito reativa, capaz de sofrer polimerização em meio aquoso (NETO et al., 2005). O glutaraldeído (Figura 4) é o reticulante mais utilizado devido à sua elevada estabilidade, apesar da sua citotoxicidade (LI et al., 2013); é uma molécula bifuncional, que interage fortemente com compostos que possuem grupos  $\text{NH}_2$  em sua estrutura. Comercialmente o glutaraldeído pode ser encontrado na forma de soluções aquosas, nas concentrações de 25 ou 50 % em massa. Essas soluções são incolores, pouco voláteis e com pH ligeiramente ácido (NOGUEIRA, 2012).

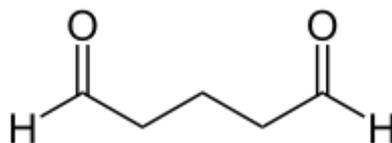


Figura 4. Estrutura química do glutaraldeído.

Alguns trabalhos na literatura relatam e discutem sobre a toxicidade e a migração do glutaraldeído presente na matriz do polímero, o que poderia limitar a sua aplicação (BALDINO et al., 2015). Bigi et. al. (2001) avaliaram diferentes concentrações do agente reticulante na fabricação de filmes de gelatina e a sua migração para o meio externo. Os autores observaram uma quantidade limite, até a qual não ocorre migração. Assim, concluíram que pequenas variações na quantidade de glutaraldeído podem ser utilizadas para modular as propriedades físico-químicas dos filmes, sem prejudicar a toxicidade do material, permitindo a sua utilização na área de alimentos e na biomedicina.

Uma possível reação que pode ocorrer entre a quitosana e o glutaraldeído é a adição nucleofílica do grupo  $\text{NH}_2$  presente na quitosana à carbonila do glutaraldeído, originando estruturas conforme representado na Figura 5 (GONSALVES et al., 2011). Essa ligação covalente entre o grupo amino e o grupo aldeído é irreversível e resiste a valores extremos de pH e de temperatura (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999).

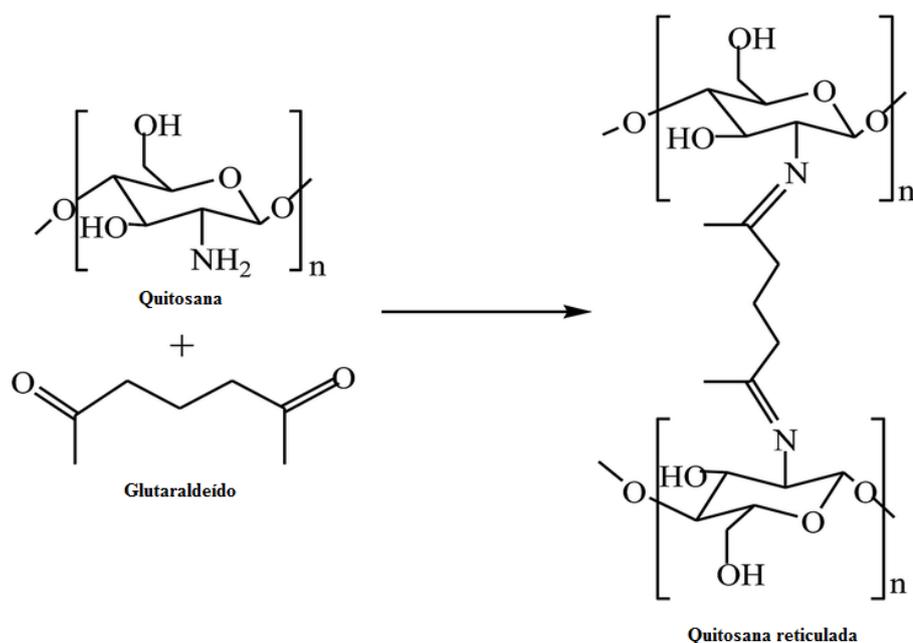


Figura 5. Representação esquemática da reação de reticulação da quitosana com o glutaraldeído.  
Fonte: Adaptado de (CHAUHAN; DWIVEDI; SANKARARAMAKRISHNAN, 2014).

As ligações de entrecruzamento tornam a estrutura dos filmes de quitosana mais compacta, aumentando sua densidade e a rigidez das cadeias poliméricas. Assim, tem-se a redução do volume livre e um aumento da energia associada à difusão de moléculas permeantes (HUANG; PAL; MOON, 1999). Ainda, levam a uma estrutura quimicamente mais inerte, menos hidrofílica e mais resistente ao meio ácido (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999).

### **Estabilidade em água – Tratamento alcalino**

Conforme foi comentado anteriormente, devido à baixa resistência à água dos filmes de quitosana, uma alternativa para impedir a sua solubilização é a reação de reticulação. Adicionalmente, em alguns trabalhos encontrados na literatura, após a obtenção dos filmes de quitosana, os mesmos são submetidos a um tratamento alcalino, normalmente com soluções de NaOH (FERNÁNDEZ-DE CASTRO et al., 2016; FERNANDEZ-SAIZ; LAGARON; OCIO, 2009; MARQUES et al., 2016; SENCADAS et al., 2012; SILVA et al., 2004).

Acredita-se que, devido à quitosana ser solúvel em meio ácido, o objetivo desse pós-tratamento é a neutralização, eliminando cargas residuais remanescentes dos ácidos utilizados no preparo da solução polimérica, que podem favorecer a sua solubilização quando em contato com a água.

A neutralização desses grupos  $\text{NH}_3^+$  também reduz a repulsão iônica entre as cadeias do polímero, favorecendo as interações intra-cadeia, como a reticulação física por pontes de hidrogênio, as interações hidrofóbicas e a formação de cristalito. Assim, formando um material mais estável (LADET; DAVID; DOMARD, 2008).

Takara, Marchese & Ochoa (2015) avaliaram mudanças nas características e nas estruturas de filmes de quitosana tratados com diferentes concentrações de NaOH, de 0 a 1,0 M. Os autores observaram a partir dos resultados obtidos pela análise de FTIR uma diminuição da intensidade das bandas na região das vibrações das ligações N-H (aminas), indicando uma possível desprotonação dos filmes; também observaram a redução do inchamento em água, além de modificações nas propriedades mecânicas de acordo com a concentração da solução utilizada.

Tendo em vista aplicações como membranas e embalagens, nas quais é frequente o contato com soluções aquosas e alimentos com alto teor de umidade, percebe-se a importância do estudo da influência deste tratamento nas características dos filmes produzidos à base de quitosana. Também, cabe salientar a relevância em estudar o efeito do tratamento alcalino combinado com a reação de reticulação, uma vez que não foi encontrado nenhum trabalho, até o momento, com esta abordagem na literatura.

### **Propriedades térmicas**

Um dos fatores determinantes da estabilidade térmica do polímero é a energia das ligações da cadeia principal. A ligação C-C é uma das mais resistentes à degradação térmica. A presença de átomos de hidrogênio na molécula do polímero diminui a energia entre a ligação C-C, motivo pelo qual os hidrocarbonetos com elevada massa molar e seus derivados possuem comparativamente baixa estabilidade, sendo facilmente degradados com o aquecimento a temperaturas mais elevadas (DAMIAN et al., 2005).

A quitina e a quitosana sofrem degradação quando aquecidas a temperaturas mais elevadas. Na literatura, são encontrados diferentes valores para os parâmetros cinéticos e para as temperaturas de degradação para amostras de quitina e quitosana comerciais, tornando difícil a sua comparação. Essas diferenças são atribuídas às diferentes origens e etapas utilizadas para obtenção desses polímeros.

No que diz respeito à degradação térmica da quitosana, o mecanismo ainda não está claramente estabelecido (MOUSSOUT et al., 2016). Resultados de análises térmicas da quitosana presentes em diversos trabalhos mostraram dois efeitos térmicos. O primeiro a 60 °C, e o segundo entre 280 e 480 °C, relativo à degradação do polímero. Diz-se que a estabilidade térmica da quitina aumenta com o grau de acetilação. Quando a forma acetilada prevalece, o efeito térmico ocorre em temperaturas mais altas, acima de 320 °C, enquanto que, na forma desacetilada, que é o caso da quitosana, o efeito ocorre a temperaturas próximas a 280 °C (DAMIAN et al., 2005).

Uma curva característica, obtida a partir da análise termogravimétrica da quitosana, pode ser visualizada na Figura 6, na qual é possível observar também o grande percentual de resíduo remanescente, aproximadamente 30-40 %, mesmo quando submetido à temperatura de 900 °C.

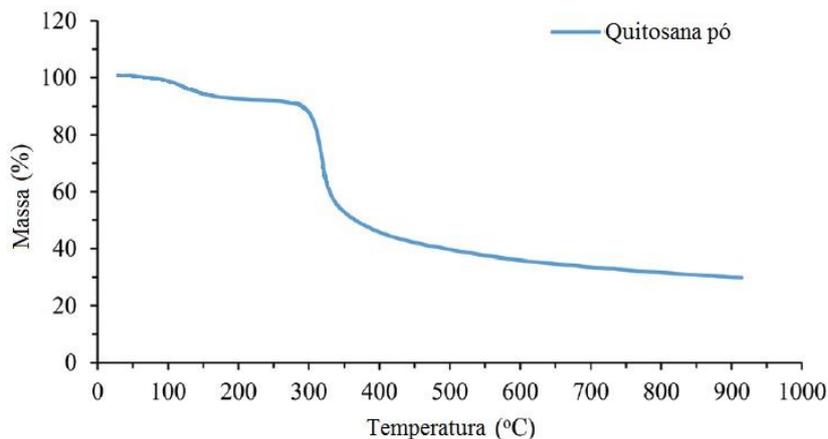


Figura 6. Curva de TGA de quitosana comercial (massa molar média, grau de desacetilação de 75–85 %, Acros). Fonte: (TAHERI; GHIACI; SHCHUKAREV, 2018).

De acordo com um estudo realizado por Gavalyan (2016), a menor estabilidade da quitosana em relação à quitina pode ser explicada pela substituição parcial dos grupos acetila pelos grupos amino, os quais apresentam estabilidade térmica inferior. Outra possível causa para a baixa estabilidade da quitosana é devida aos processos de despolimerização que podem ocorrer durante a obtenção da quitosana, decorrentes da reação de desacetilação.

Além do tipo de quitosana utilizada, a natureza dos materiais empregados na fabricação dos filmes deve ser considerada, pois a sinergia entre esses materiais e a quitosana resulta em diferentes interações entre as cadeias poliméricas, originando materiais com características distintas. Matet et al. (2013) estudaram a degradação térmica da quitosana em pó em comparação com filmes fabricados com ácido acético e filmes fabricados com ácido acético com adição de diferentes concentrações de plastificantes. Os autores observaram que, como já relatado na literatura, a temperatura de máxima degradação para a quitosana pura é de 312 °C. Já para os filmes fabricados com ácido acético contendo plastificantes, a estabilidade térmica foi reduzida, observando-se o início da degradação em temperaturas próximas a 250 °C.

De acordo com essas observações, verifica-se a importância de avaliar as características térmicas do material a ser utilizado, considerando a necessidade do uso de temperatura, tanto no processo de fabricação, como também durante a sua posterior utilização.

### Propriedades mecânicas

A resistência de um material depende de sua capacidade de suportar uma carga sem deformação excessiva ou ruptura. Essa propriedade é inerente ao próprio material e deve ser determinada por métodos experimentais, como o ensaio de tração ou compressão. Aplica-se uma pressão em um corpo de prova de modo a alongá-lo a uma taxa lenta e constante até atingir seu ponto de ruptura. Através desse método experimental, obtém-se um diagrama de tensão-deformação, conforme apresentado de forma generalizada na Figura 7.

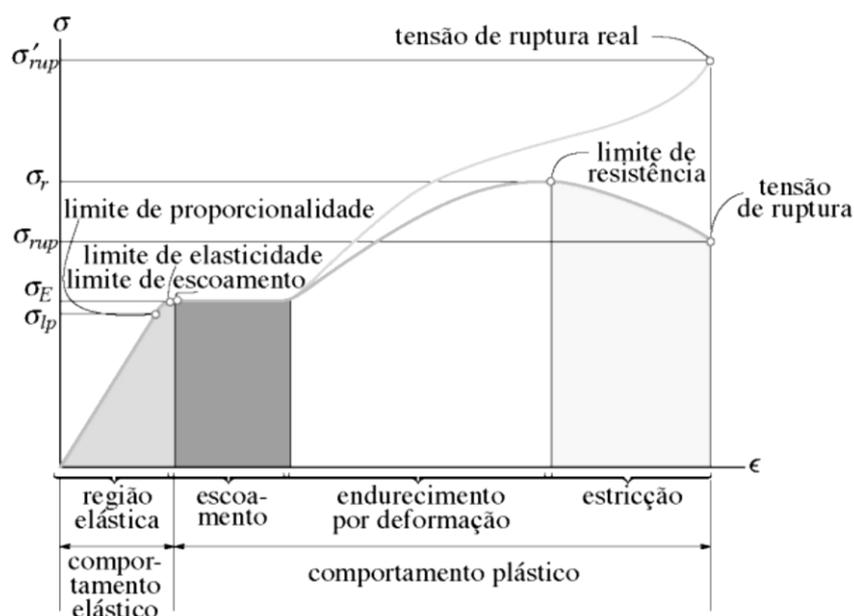


Figura 7. Representação esquemática do diagrama tensão x deformação convencional e real para um material dúctil. Fonte: (HIBBELER, 2004)

A partir do diagrama tensão-deformação, informações importantes acerca das propriedades e características do material analisado podem ser obtidas, tais como comportamento elástico ou plástico, deformação ou alongação, tensão máxima de ruptura, módulo de elasticidade ou módulo de Young.

Elasticidade é uma propriedade que os materiais possuem, onde suas deformações são transitórias, ou seja, ao cessar a tensão aplicada, seu comprimento retorna ao inicial. Já a plasticidade é a propriedade de um material sofrer deformações permanentes sem se romper. Na fase elástica (inicial) do diagrama, tem-se um comportamento linear, a partir do qual obtém-se o Módulo de Young ou módulo de elasticidade. Fisicamente, essa

propriedade representa a rigidez de um material. Assim, quanto maior o módulo de elasticidade, mais rígido é o material.

A deformação ( $E$ ) é um número adimensional que relaciona a variação de comprimento sofrida pelo material em relação ao tamanho inicial. A tensão de ruptura representa o limite máximo de resistência do material à deformação.

Além dessas características, pode-se ainda classificar os materiais como dúcteis ou frágeis, conforme representado na Figura 8. Quando um material apresenta grandes deformações antes de sua ruptura é chamado de dúctil; já os materiais frágeis são os que possuem pouco, ou nenhum escoamento (HIBBELER, 2004).

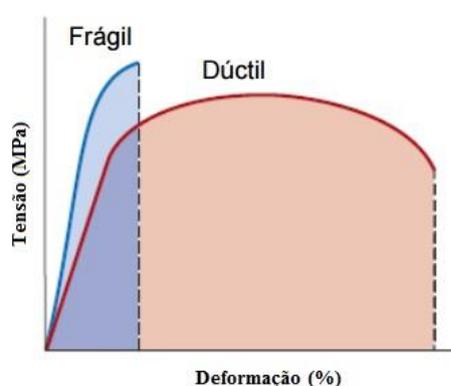


Figura 8. Representação esquemática das curvas de tensão *versus* deformação para materiais dúcteis e frágeis. Fonte: (HIBBELER, 2004)

A comparação direta de resultados de propriedades mecânicas de estruturas densas de quitosana é uma tarefa complexa, pois essas características, conforme discutido anteriormente, dependem de diversos parâmetros, como GD, MM, concentração do polímero, solvente empregado para a solubilização da quitosana, plastificantes e aditivos utilizados, método e condições de preparação, modificações químicas realizadas, e armazenamento dos filmes que resultam em estruturas distintas (SILVA-WEISS et al., 2013).

Matet et al. (2013) avaliaram a influência do uso de diferentes plastificantes, como glicerol, xilitol e sorbitol, e suas concentrações nas características de estruturas de quitosana fabricadas com ácido acético. Como principais resultados, observaram que utilizando o sorbitol, o plastificante de maior massa molar, obtiveram filmes de quitosana com maior resistência térmica e maiores valores de tensão de ruptura. Quando empregado

o glicerol, de menor massa molar, as estruturas apresentaram maior presença de regiões amorfas, e maior capacidade de plastificação. A adição dos plastificantes alterou o comportamento mecânico dos filmes, aumentando o seu percentual de deformação e diminuindo a tensão de ruptura. Ainda, com o aumento da concentração de plastificante, observaram a redução da cristalinidade dos materiais e, conseqüentemente, uma maior facilidade de processamento.

Em sua pesquisa, Van den Broek et al. (2015) observaram que a resistência à tração (TS) de filmes de quitosana é significativamente afetada pelo GD, pH da solução e tipo de ácido utilizado. A deformação (E) também é afetada pelo tipo de ácido e pH. O uso de agentes plastificantes resulta na melhoria das propriedades mecânicas, diminuindo o Módulo de Young e aumentando a elongação, tornando a estrutura do material menos frágil.

Alguns trabalhos na literatura avaliaram a influência da utilização dos ácidos láctico e acético na fabricação de filmes de quitosana. Velásquez-Cock et al. (2014) fabricaram filmes de quitosana contendo celulose bacteriana utilizando os ácidos láctico e acético e observaram alterações nas características dos filmes. Da mesma forma, Peh, Khan & Ch'ng (2000) também avaliaram o efeito desses dois diferentes ácidos na fabricação de filmes de quitosana para utilização como curativos. Ambos os autores observaram que os filmes com ácido acético apresentaram maior módulo de Young e tensão de ruptura em comparação aos filmes com ácido láctico para uma mesma concentração de quitosana. Ainda, as estruturas fabricadas com o ácido láctico se mostraram mais maleáveis e flexíveis, apresentando maior percentual de deformação, menor tensão de ruptura e uma menor fragilidade em comparação aos filmes fabricados com o ácido acético. Os autores atribuem este comportamento à característica plastificante do ácido láctico, que causa um aumento na elasticidade dos filmes produzidos.

Alguns estudos apresentados na literatura avaliaram as propriedades da quitosana na presença do agente reticulante glutaraldeído. No trabalho realizado por Tasselli et al. (2013) foi avaliada a reticulação de fibras ocas de quitosana com diferentes concentrações de glutaraldeído, de 50 a 1000 mg L<sup>-1</sup>. O aumento da concentração do agente reticulante diminuiu o percentual de deformação das fibras, devido provavelmente à formação de uma rede com ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da quitosana e à formação de ligações entre o reticulante e as moléculas do polímero. Os autores também observaram

que quando utilizaram a menor concentração do glutaraldeído,  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , ocorreu um aumento na tensão de ruptura e no módulo de Young do material; para as concentrações acima desta, os valores de tensão de ruptura foram reduzidos. Os autores sugerem que altas concentrações de glutaraldeído podem degradar a estrutura molecular ou criar zonas de concentração de tensão entre as fibras.

O emprego do agente reticulante tripolifosfato (TPP) foi estudado por Aryaei, Jayatissa & Jayasuriya (2012), que obtiveram o mesmo comportamento observado quando utilizaram o glutaraldeído. Os filmes de quitosana reticulados apresentaram um maior valor para o módulo de Young em relação aos filmes não reticulados, indicando maior fragilidade e aumento na rigidez do material.

O efeito nas propriedades mecânicas de filmes tratados com soluções de NaOH foi avaliado por Takara, Marchese e Ochoa (2015). Esses autores observaram que os filmes submetidos ao tratamento alcalino apresentaram maior rigidez e menor deformação, indicando ser provavelmente consequência de uma maior interação entre as cadeias poliméricas da quitosana, gerando filmes com estruturas mais compactas e menos deformáveis, devido à formação de novas ligações de hidrogênio e à desacetilação (menor presença de células hidratadas).

Conforme pode-se observar, existem vários trabalhos avaliando a influência da reticulação e do uso de diferentes ácidos nas propriedades mecânicas de estruturas de quitosana. Entretanto, apenas um estudo foi encontrado avaliando a influência da neutralização das cargas residuais dos filmes com NaOH. Assim, cabe salientar que um estudo avaliando conjuntamente as modificações nas propriedades mecânicas dos filmes quando reticulados com glutaraldeído e neutralizados com NaOH pode ser importante e contribuir para elucidar os fenômenos inerentes ao processo de formação dos filmes à base de quitosana e auxiliar trabalhos futuros a serem desenvolvidos nessa área.

### **Técnicas de fabricação**

Os filmes podem ser obtidos através de dois processos principais: evaporação do solvente (*casting*) e extrusão. O processo utilizado com mais frequência em escala de laboratório é o método *casting*, onde o polímero é dissolvido no solvente e homogeneizado juntamente com plastificantes e/ou aditivos, formando uma solução filmogênica. Essa

solução é submetida ao processo de secagem até a completa evaporação do solvente (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2009). A solubilidade da quitosana restringe os métodos de fabricação de filmes e/ou membranas à base deste biopolímero, uma vez que esse é solúvel apenas em meio ligeiramente ácido.

Dependendo do método de fabricação utilizado, estruturas porosas, densas, compostas ou suportadas podem ser obtidas. Blendas de polímeros e recobrimentos são estratégias promissoras que podem ser empregadas, combinando simultaneamente algumas das propriedades e vantagens da quitosana e de outros polímeros (SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016).

No caso das membranas de quitosana, os métodos mais utilizados de fabricação são por *casting*, no qual obtém-se normalmente membranas densas, e por inversão de fases, na qual a solução após espalhada é colocada em um banho de coagulação contendo não-solvente para a quitosana, promovendo a precipitação do polímero e, conseqüentemente, a formação da membrana. A inversão de fases pode produzir tanto membranas com estrutura densa ou porosa (THAKUR; VOICU, 2016).

Em escala industrial, sabe-se que o método de fabricação por *casting* apresenta algumas desvantagens, sendo a principal, o maior tempo de produção. O processo de extrusão seria uma alternativa mais factível, por apresentar como vantagens a rapidez e menores custos. Contudo, poderia afetar as propriedades dos filmes produzidos, devido às altas temperaturas empregadas, geralmente superiores a 80 °C (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2009). Além disso, a quitosana não é um material termoplástico e degrada-se antes de atingir a sua temperatura de fusão. Portanto, não poderia ser extrusada, moldada ou fechada por calor, como ocorre com os polímeros convencionais, derivados do petróleo, utilizados para embalagens (VAN DEN BROEK et al., 2015).

Tendo em vista essa limitação, recentemente uma técnica foi proposta, inspirada nos trabalhos desenvolvidos em torno da plastificação do amido. Essa técnica envolve o tratamento termomecânico da quitosana, utilizando-se um plastificante não-volátil, como, por exemplo, o glicerol. A solução ácida contendo a quitosana solubilizada e o glicerol são adicionados a um misturador durante 15 min na temperatura de 80 °C e velocidade de rotação de 100 rpm, de modo a obter uma mistura homogênea. Em seguida, esta mistura é submetida a uma moldagem por compressão, obtendo-se os filmes de quitosana. Assim,

essa tecnologia permitiria a obtenção desses filmes em escala industrial (MATET et al., 2013).

### **Biodegradabilidade de filmes de quitosana**

Materiais biodegradáveis são uma alternativa aos tradicionais polímeros não-biodegradáveis utilizados, especialmente em aplicações envolvendo curtos períodos de tempo, como para embalagens de alimentos, ou quando a reciclagem é difícil ou não economicamente viável (AVELLA et al., 2005). A biodegradação é definida como o processo de transformação química promovida pela ação de microrganismos, sob condições adequadas de temperatura, umidade, luz, oxigênio e nutrientes. Um parâmetro importante que define se um material é ou não biodegradável é o tempo que ele leva para ser decomposto pela ação de microrganismos. Um material é considerado biodegradável quando este se decompõe em uma escala de tempo de semanas ou poucos meses (~ 180 dias).

A taxa de biodegradação depende de diversos fatores, como temperatura (50 – 70 °C), umidade, quantidade e tipo de microrganismos presentes no meio, sendo que para a degradação ser rápida estas quatro condições precisam estar presentes (SIRACUSA et al., 2008).

A biodegradação dos polímeros consiste em três etapas: (1) biodeterioração é a etapa onde ocorre a modificação das propriedades mecânicas, químicas e físicas do polímero, devido ao crescimento dos microrganismos no seu interior ou superfície; (2) biofragmentação, na qual ocorre a conversão dos polímeros em oligômeros e monômeros pela ação dos microrganismos e, (3) assimilação, quando os microrganismos possuem carbono, energia e nutrientes necessários originados da etapa de fragmentação e convertem o carbono do material plástico em CO<sub>2</sub>, água e biomassa (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017; LUCAS et al., 2008).

A biodegradabilidade está diretamente relacionada com a estrutura química do polímero e não necessariamente com a sua origem. Do mesmo modo como existem polímeros sintéticos biodegradáveis, as policaprolactonas (PCL), as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos, também polímeros de fontes

renováveis podem não possuir essa característica, como o polietileno (PE) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) verdes (AVÉROUS, 2004; BRITO et al., 2011)

Devido à característica biodegradável da quitosana, alguns trabalhos estudaram a sua adição com o objetivo de melhorar a degradabilidade dos filmes. Vasile e colaboradores (2018) estudaram a degradação em solo de filmes de poli(ácido láctico), plastificados com acetilcitrato de tributilo e com adição de quitosana. Observaram que o aumento na concentração de quitosana melhorou a degradação dos filmes, uma vez que a sua característica hidrofílica aumentou a interação do material com a umidade do meio, favorecendo a ação dos microrganismos. Na mesma linha de pesquisa, Jahit et al. (2016) fabricaram filmes à base de gelatina com a adição de carboximetilcelulose e quitosana e avaliaram a sua degradação em solo. Como principais resultados, verificaram que o aumento da concentração de quitosana nos filmes aumentou o grau de cristalinidade do material, aumentando a biodegradabilidade em relação aos filmes com estrutura mais amorfa. De acordo com os autores, a maior presença de grupos OH provenientes da estrutura da quitosana pode também ter favorecido a degradação.

A degradação de filmes puros de quitosana com e sem modificação química (reticulação com glutaraldeído), foi estudada por Vikhoreva et al. (2002). Os autores avaliaram a degradação em solo das amostras por um período de 7 dias. Visualmente, observaram que durante a biodegradação no solo os filmes se tornaram mais frágeis, apresentando rachaduras e deformações, além de apresentarem uma coloração amarelada e com manchas escuras, devido à presença de componentes do solo ou produtos do catabolismo dos microrganismos. As análises demonstraram que todos os filmes, inclusive os reticulados, foram quase que completamente degradados após os 7 dias de teste. Entretanto, os filmes reticulados apresentaram uma taxa mais lenta de degradação, provavelmente por uma menor afinidade com a água, com um menor percentual de inchamento, dificultando a entrada dos microrganismos na estrutura dos filmes.

Comportamento semelhante foi encontrado por Rivero et al. (2013), os quais fabricaram filmes de quitosana não-reticulados e reticulados com ácido tânico e analisaram sua degradação em solo. Também observaram o aparecimento da coloração amarelada ao longo da análise e um maior tempo de degradação para as amostras reticuladas, embora não alterando essa característica. Mesmo utilizando um agente diferente, o efeito da reticulação

acaba sendo o mesmo, diminuindo a afinidade do material com a água, dificultando a ação dos microrganismos.

Como visto, o tipo de ligação química determina se um determinado material será biodegradável. Assim, mesmo polímeros naturais e biodegradáveis como a quitosana podem perder ou ter essa propriedade alterada após modificações químicas como a polimerização e a reticulação (SIRACUSA et al., 2008). Com isso, surge também a importância de avaliar a biodegradabilidade dos filmes de quitosana reticulados e/ou tratados com solução alcalina de NaOH.

### **2.1.2 Questões de pesquisa**

A partir das considerações observadas na revisão em relação à quitosana, como biodegradabilidade, capacidade de formação de filme, fatores que influenciam na fabricação de suas estruturas, efeito do solvente, agente reticulante e pós-tratamento básico, surgiram algumas questões de pesquisa, as quais estão apresentadas a seguir.

- Quais as principais diferenças entre as estruturas dos filmes obtidos quando diferentes combinações entre os solventes e os tratamentos químicos são empregadas na sua fabricação?

- Quais as possíveis aplicações para os filmes à base de quitosana obtidos?

- A utilização de diferentes ácidos na solubilização da quitosana e/ou as modificações propostas influenciam nas características da quitosana?

- Os filmes à base de quitosana produzidos ainda manteriam a sua característica biodegradável após as modificações empregadas?

## **2.2 Embalagens para alimentos**

Atualmente, o mercado de filmes e embalagens para alimentos vem crescendo, tendo em vista o aumento populacional e a rotina dos consumidores, cada vez mais exigentes, que procuram por praticidade e alimentos com alta qualidade. Conseqüentemente, tem-se um aumento no descarte destas embalagens, o que, relacionado também com a escassez dos recursos fósseis, vem impulsionando as pesquisas na área de polímeros naturais e materiais biodegradáveis. Dentre os considerados biopolímeros

destacam-se os amidos, os derivados de celulose, a quitina/quitosana, as gomas, as proteínas (animal ou à base de plantas) e os lipídios. Estes materiais possibilitam a obtenção de filmes finos e revestimentos para diversos tipos de alimentos (ELSABEE; ABDU, 2013).

A principal função das embalagens é preservar a qualidade dos alimentos durante o armazenamento e o transporte até a sua utilização final, impedindo ou retardando a sua degradação e facilitando a distribuição final (GHAANI et al., 2016). As pesquisas e a inovação na área de embalagens devem ter como objetivo melhorar, combinar ou ampliar as quatro funções básicas das embalagens tradicionais: proteção, comunicação, conveniência e contenção.

O fator que mais contribui para a contaminação e perda dos alimentos embalados é a presença de microrganismos deteriorantes em matérias-primas e alimentos processados, devido à contaminação cruzada. Isso resulta em alterações nas características nutricionais e sensoriais dos alimentos, tais como a oxidação, a produção de sabores e odores desagradáveis, alterações indesejáveis na textura e na cor, podendo também desencadear alguma doença pelo consumo de alimento contaminado (OTONI et al., 2016). O controle de qualidade dos alimentos é necessário, tanto para melhor proteger os consumidores de doenças transmitidas por alimentos, como para maximizar a eficiência das indústrias em relação às perdas por contaminação (VANDERROOST et al., 2014).

Atualmente, dois novos conceitos surgiram no ramo das embalagens e têm contribuído para o aumento da segurança e saudabilidade dos alimentos: as embalagens ativas e as embalagens inteligentes.

Embalagens ativas visam estender o prazo de validade do produto, manter ou melhorar a sua qualidade. Nessas embalagens são incorporados componentes que liberam para o alimento ou absorvem dele, substâncias que podem interagir e/ou conservar suas propriedades. Vários sistemas utilizados como embalagens ativas têm sido amplamente relatados, tais como absorvedores de O<sub>2</sub> e etileno, reguladores de umidade, absorvedores e emissores de CO<sub>2</sub>, liberadores controlados de antioxidantes e agentes antimicrobianos, dispositivos para controle de odores e sabores (GHAANI et al., 2016; OTONI et al., 2016). Cada sistema apresenta uma função específica, de acordo com a natureza do alimento a ser preservado.

No caso de embalagens inteligentes, estas são capazes de interagir com o consumidor final, informando a qualidade ou o estado do produto, como indicadores de pH, de temperatura e de tempo-temperatura. As embalagens inteligentes não necessariamente agem de forma a melhorar a qualidade do produto, quando possuem ambas funções, são denominadas embalagens *smart* (VANDERROOST et al., 2014).

Uma embalagem com características antimicrobianas, em particular, interage com o alimento embalado ou com o espaço interior, de modo a reduzir, retardar ou mesmo inibir o crescimento de microrganismos. Appendini & Hotchkiss (2002) indicaram que embalagens ativas antimicrobianas podem se apresentar de diversas formas, incluindo a incorporação direta do composto ativo na matriz polimérica, por revestimento da superfície da embalagem, ou pela imobilização do agente antimicrobiano em sachês. A quitosana, um polímero com características antimicrobianas, biodegradável e também é comestível, vem sendo bastante avaliada em estudos recentes na área de embalagens ativas.

### **2.2.1 Embalagens de quitosana**

Segundo Aider (2010), a quitosana é um material promissor no desenvolvimento de embalagens ativas, principalmente pelo seu caráter catiônico, o qual, além de permitir sua solubilização e formação de filme, é responsável pela sua propriedade antimicrobiana, de grande importância para a qualidade e preservação dos alimentos durante a etapa de armazenamento. Além disso, a quitosana é não-tóxica, podendo ser consumida juntamente com o alimento, o que possibilita também sua utilização em embalagens comestíveis.

Os mecanismos de ação e as interações entre a quitosana e as células dos microrganismos ainda não estão bem esclarecidos. Martínez-Camacho et al. (2010) citam três diferentes mecanismos para explicar a atividade antimicrobiana da quitosana. O primeiro leva em consideração as cargas positivas presentes na cadeia polimérica da quitosana (grupamentos amino-protonados), os quais interagem com as cargas negativas dos resíduos de macromoléculas (lipopolissacarídeos e proteínas) das membranas das células dos microrganismos, interferindo na transferência de nutrientes do exterior para o interior da célula. O segundo mecanismo propõe que a quitosana atua como um agente quelante, formando compostos a partir de vestígios de metais, os quais são essenciais à célula. O terceiro mecanismo propõe que a quitosana, de baixa massa molar, é capaz de

penetrar no núcleo da célula, interagindo com o DNA e interferindo na síntese de RNA mensageiro, o que impede a síntese de proteínas e inibe a ação de várias enzimas.

Para a avaliação da característica antimicrobiana de filmes normalmente utiliza-se o teste de difusão em ágar, no qual é possível verificar a inibição do crescimento microbiano pela formação de uma zona de inibição (halo). O microorganismo de interesse é inoculado, plaqueado e amostras dos filmes são então colocadas sobre esse ágar. Após um período de incubação, a ação antimicrobiana é avaliada de acordo com o diâmetro do halo de inibição formado ao redor dos filmes (TRIPATHI; MEHROTRA; DUTTA, 2009, 2010a; VELÁSQUEZ-COCK et al., 2014; ZHONG; SONG; LI, 2011).

O estudo realizado por Beverly et al. (2008) avaliou o efeito antimicrobiano de filmes de quitosana empregados como embalagens comestíveis para carne assada, do tipo pronta para o consumo. O crescimento da bactéria *Listeria monocytogenes* foi inibido, corroborando com a premissa de que a quitosana apresenta propriedades antimicrobianas. Os autores sugerem que o caráter antimicrobiano está relacionado com a característica policatiónica da quitosana, em decorrência da presença dos grupamentos  $\text{NH}_3^+$ , que por interação eletrostática com as cargas presentes na parede celular dos microrganismos, modificam a sua estrutura. O número de grupamentos  $\text{NH}_3^+$  presente está fortemente relacionado com o GD.

Atualmente, diversos trabalhos que avaliam o uso da quitosana, como material base, como blenda com outros polímeros e também como aditivo, para o desenvolvimento de embalagens são encontrados na literatura. A relação entre a estrutura dos filmes formados e as suas propriedades, como características físicas, mecânicas, reológicas, permeabilidade ao vapor de água e propriedades antimicrobianas, é amplamente avaliada. Os resultados mostram que a quitosana é um material extremamente promissor para a preparação de filmes e revestimentos ativos e com grande potencial para a preservação e aumento da vida de prateleira dos alimentos.

Entretanto, conforme foi mencionado anteriormente, a quitosana é um material com potencialidades para fabricação de embalagens, porém os filmes são frágeis e necessitam de um agente plastificante na sua composição para reduzir as forças de ligação entre as cadeias poliméricas, como as ligações de hidrogênio ou forças iônicas, melhorando, assim, as propriedades mecânicas do material. Os plastificantes agem como um lubrificante,

enfraquecendo as interações intra e intermoleculares e aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas (LECETA et al., 2013).

Em sua pesquisa, Elsabee & Abdou (2013) mostraram que a quitosana tem sido utilizada numa variedade de aplicações na indústria de alimentos como um novo material comestível e capaz de controlar a qualidade dos alimentos embalados; possui a capacidade de formação de filmes transparentes e quando misturada com outros polímeros naturais dá origem a filmes e revestimentos com boas propriedades mecânicas.

Com o intuito de superar as limitações que os filmes de quitosana apresentam em relação às propriedades mecânicas e à baixa resistência à água algumas pesquisas estão sendo realizadas envolvendo a adição de diferentes compostos, para, desta forma, melhorar as características dos filmes de quitosana. Tripathi, Mehrotra & Dutta (2010) prepararam filmes de quitosana, poli(álcool vinílico) (PVA) e pectina para aplicação como embalagens. Neste estudo, os autores avaliaram as propriedades físico-químicas dos filmes, assim como a atividade antimicrobiana devido à presença da quitosana. Como principais resultados, obtiveram a formação de um filme com estrutura cristalina, devido às fortes interações intermoleculares como pontes de hidrogênio e interações iônicas entre as moléculas da quitosana, do PVA e da pectina. Em relação à atividade antimicrobiana dos filmes, não observaram a formação de zonas de inibição (halos) nos testes, indicando que, por estar no estado sólido, a ação da quitosana se dá apenas sobre os organismos diretamente em contato com seus sítios ativos (grupos amino protonados). Entretanto, não foi observado crescimento de bactérias patogênicas na superfície dos filmes, mostrando o potencial deste material para a aplicação em embalagens de alimentos. Estes mesmos autores (Tripathi, Mehrotra & Dutta, 2009) ainda estudaram filmes de quitosana/PVA e reticulados com glutaraldeído, encontrando também resultados positivos para inibição de crescimento microbiano, indicando que esta modificação química não interfere nesta propriedade da quitosana.

Uma outra alternativa estudada para melhorar as características mecânicas e de inchamento com água é a utilização de um solvente adequado que modifique essas propriedades. Niamsa & Baimark (2009) produziram filmes de quitosana utilizando o ácido láctico como solvente e avaliaram suas características para aplicação como embalagens. O emprego do ácido láctico conferiu um efeito plastificante aos filmes, tornando-os mais

flexíveis. Além disso, a utilização do ácido láctico, em substituição ao ácido acético, não interferiu na transparência dos filmes. Os autores sugerem a utilização destes filmes como embalagens para alimentos e para produtos da indústria farmacêutica.

Outro fator a se considerar no uso da quitosana como matéria-prima para a produção de embalagens é o elevado grau de inchamento dos filmes na presença de água. Reações de reticulação do polímero tendem a diminuir essa propriedade por efeito irreversível do entrelaçamento entre as cadeias. Alguns trabalhos na literatura, como por exemplo o realizado por Li et al. (2013), compararam filmes de amido/quitosana reticulados e não reticulados com glutaraldeído. Análises de FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e grau de inchamento mostraram que o glutaraldeído reage em soluções de misturas de quitosana e amido. A reticulação influencia nas propriedades mecânicas dos filmes, tornando-os estruturas mais frágeis e com menor alongação. Sugerem que a reticulação pode danificar parcialmente a estrutura ordenada dos filmes, o que é crucial para sua resistência à tração. Além disso, a interligação entre o amido e a quitosana restringe o movimento molecular das macromoléculas, provavelmente sendo a principal razão para a redução da alongação dos filmes. Não foram observadas alterações nas propriedades de barreira ao vapor de água, mas houve uma diminuição do grau de inchamento dos filmes em mais de 90 % em relação ao não-reticulado, provavelmente relacionada com uma maior interação química entre as moléculas da quitosana e do amido. Os autores também avaliaram a concentração de agente reticulante empregada e concluíram que quantidades mínimas podem ser utilizadas, de modo a prevenir a citotoxicidade dos filmes, expandindo, dessa forma, a sua área de aplicação.

### **2.2.2 Questões de pesquisa**

Conforme abordado neste item da revisão bibliográfica, o crescimento populacional levou a um aumento da utilização e descarte de embalagens e, aliado à escassez dos recursos fósseis, impulsionou a busca por matérias-primas biodegradáveis para o desenvolvimento destes materiais.

A partir da pesquisa realizada observou-se que há uma nova tendência para a fabricação de embalagens diferenciadas, chamadas ativas e inteligentes, e a quitosana é um material com grande potencial para aplicação nesta área. Neste contexto, surgiram as questões de estudo descritas a seguir.

- Qual o melhor solvente a ser utilizado no desenvolvimento de filmes e embalagens à base de quitosana? Qual a relação entre a estrutura e as propriedades dos filmes formados quando se utilizam diferentes solventes?

- Após a fabricação, os filmes de quitosana realmente mantêm as propriedades antimicrobianas para serem utilizados no desenvolvimento de embalagens ativas?

- Qual a influência da reticulação e do pós-tratamento com NaOH nas propriedades mecânicas e de barreira desses filmes?

- Em relação à toxicidade do agente reticulante glutaraldeído, existe uma concentração máxima a ser utilizada para evitar a migração do reticulante para o alimento? A natureza do ácido empregado na solubilização da quitosana e/ou o pós-tratamento com NaOH dos filmes influenciam no processo de migração?

### **2.3 Processos de Separação com Membranas**

Uma área com grandes possibilidades para utilização da quitosana é a de desenvolvimento de membranas para as mais diversas aplicações. Devido às suas características como capacidade de formação de filme, propriedades antimicrobianas e hidrofiliabilidade, a quitosana vem sendo estudada como aditivo, material base e também agente de modificação na fabricação de novas membranas. Nesse capítulo, primeiramente será feita uma abordagem sobre os conceitos básicos dos PSM e membranas densas, apresentando, posteriormente, as pesquisas envolvendo a quitosana como matéria-prima no desenvolvimento de membranas. Na fundamentação teórica sobre os PSM, duas bibliografias clássicas serviram de base para a elaboração do texto: Mulder (1996) e Baker (2004).

Os PSM podem ser definidos como processos de separação, concentração e/ou purificação de solutos presentes em uma corrente de alimentação que são transportados através de uma membrana semipermeável, a qual atua como uma barreira física, gerando duas correntes: a de permeado e a de concentrado, conforme demonstrado na Figura 9.

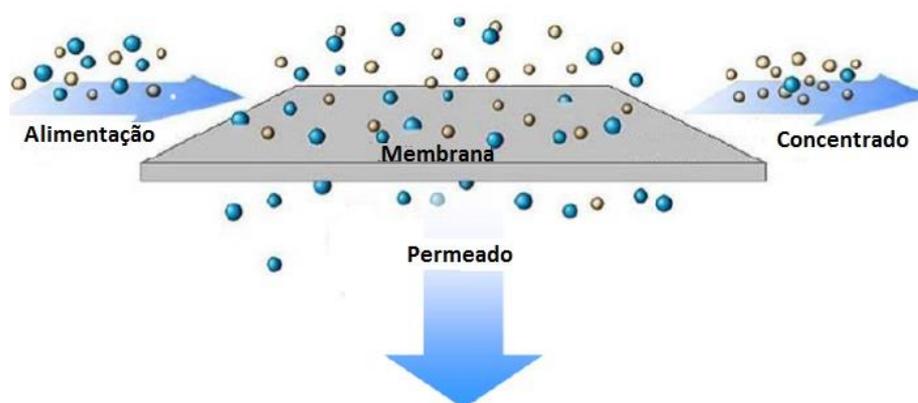


Figura 9. Representação simplificada de um processo de separação por membranas, com escoamento tangencial.  
Adaptado de (SCHMELING et al., 2010).

Para que ocorra o transporte através da membrana é necessário a existência de uma força motriz, podendo ser o gradiente de potencial químico ou o gradiente de potencial elétrico. Considerando-se que o potencial químico é função da pressão, concentração e temperatura, e que a maioria dos processos ocorre em condições isotérmicas, a força motriz pode ser expressa em termos da diferença de pressão, concentração ou pressão parcial através da membrana.

Os processos que utilizam a pressão como força motriz são a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). Os processos que utilizam o gradiente de concentração são a diálise (D), a osmose direta (OD), a permeação de gases (PG) e a pervaporação (PV), e ainda os processos com membranas líquidas (ML). O processo de eletrodialise (ED) ocorre por diferença de potencial elétrico.

Os PSM apresentam diversas vantagens quando comparados aos processos convencionais, como, por exemplo: economia de energia, por não ocorrer mudança de fase; elevada seletividade; possibilidade de operação em temperatura ambiente; simplicidade de operação e facilidade de escalonamento.

As membranas apresentam diferentes morfologias, sendo que, de um modo geral, podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas e, de acordo com a morfologia ao longo da sua espessura ainda podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas isotrópicas possuem a mesma estrutura ao longo da sua espessura, enquanto que as membranas anisotrópicas apresentam um aumento da porosidade no sentido camada

seletiva para o suporte. As membranas anisotrópicas podem ser classificadas em integrais, quando a camada de topo e o suporte são feitos do mesmo material, ou compostas quando um material diferente é usado para a formação da camada de topo. Na Figura 10 estão apresentadas as diferentes configurações para membranas porosas e densas.

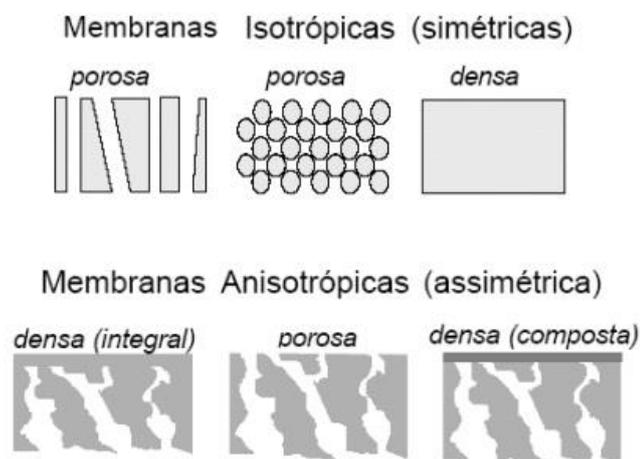


Figura 10. Morfologia das membranas densas e porosas, simétricas e assimétricas.  
Fonte: (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

As características da solução de alimentação em contato com a superfície da membrana e da qualidade do produto que se deseja obter são os principais parâmetros para a definição do tipo de membrana a ser empregado.

Nas membranas porosas, o fator preponderante para a separação é a diferença de tamanho entre os poros e as moléculas presentes na solução e o transporte das espécies é difusivo e/ou convectivo. Nos processos que utilizam membranas densas, a separação ocorre devido à afinidade entre o permeante e a membrana, e a separação ocorre pelo mecanismo de solução-difusão, que depende das interações físico-químicas entre os componentes da solução de alimentação e o material da membrana. Esse mecanismo de transporte se dá em três etapas: 1) sorção do componente permeante na interface alimentação-membrana, 2) difusão do componente com sorção preferencial através da membrana e 3) desorção do componente no estado de vapor na interface membrana-permeado. Na Figura 11 estão apresentados de forma esquemática os mecanismos de separação em membranas densas (a) e em membranas porosas (b).

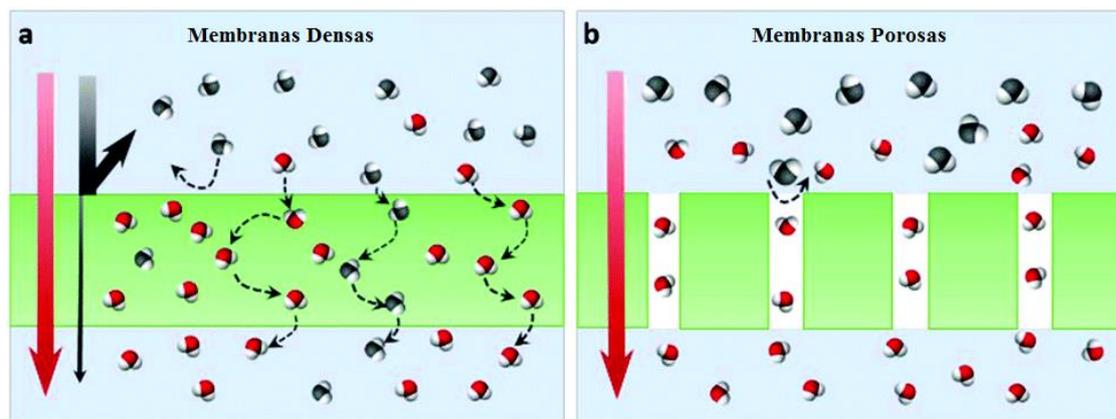


Figura 11. Mecanismo de separação em membranas densas e porosas. (a) Para as membranas densas, as moléculas vermelhas e cinzas passam através da membrana em diferentes taxas e quantidades, devido à afinidade com o material da membrana e suas diferentes solubilidades e difusividades. (b) Para as membranas porosas, a separação ocorre devido à diferença de tamanho entre as moléculas e o diâmetro dos poros (as moléculas de menor tamanho passam através dos poros enquanto as maiores são retidas). Adaptado de (WANG et al., 2017).

No caso das membranas densas, o uso de materiais poliméricos no seu desenvolvimento maximiza os fenômenos de rejeição, podendo-se considerar que o transporte e o mecanismo de separação é principalmente o de solução-difusão. Estudos mostram que membranas com estrutura composta, constituída por camada seletiva e suporte, possuem melhor desempenho. A camada de topo é responsável pela seletividade, enquanto que a camada suporte proporciona a resistência mecânica necessária para preservar a membrana durante o processo, lavagem, limpezas e vibração envolvidas ao longo da operação (WASIM et al., 2017).

As pesquisas no desenvolvimento de membranas que utilizam quitosana são muito vastas e com aplicações diversas: no tratamento de águas e efluentes para a remoção de corantes e metais pesados por adsorção (LI et al., 2018; OSIFO et al., 2017; SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016), desenvolvimento de membranas com características anti-incrustação (BAGHERIPOUR et al., 2018; GHIGGI et al., 2017), modificação e desenvolvimento de membranas com maior hidrofiliabilidade e desempenho para processos de OI (ELIZALDE et al., 2018; SHAKERI; SALEHI; RASTGAR, 2017), UF (KUMAR et al., 2013), PV (URAGAMI; SAITO; MIYATA, 2015), NF (AKBARI; DERIKVANDI; MOJALLALI ROSTAMI, 2015), entre outros. Dentre estas pesquisas destacam-se as relacionadas às membranas para os processos de PV e NF. Esses dois processos serão discutidos de forma mais detalhada a seguir.

### 2.3.1 Pervaporação

A PV é um processo utilizado para a separação de componentes em misturas líquidas, sendo adequado que o componente em menor concentração apresente sorção preferencial. A força motriz para o transporte é a diferença de pressão parcial do permeante e é obtida pela redução da pressão parcial do componente no lado do permeado. Essa diferença de pressão parcial pode ser estabelecida de diferentes maneiras, aplicando-se vácuo, empregando-se um fluxo de gás inerte não condensável no lado do permeado ou mantendo-se um gradiente de temperatura entre a alimentação e o permeado. O componente da mistura líquida com maior afinidade pela membrana se difunde através da mesma, passando ao estado vapor no outro lado. Esse é o único processo com membranas, onde ocorre uma mudança de fase e, conseqüentemente, o calor latente de vaporização deve ser fornecido. A PV se mostra competitiva com os processos clássicos de separação de misturas líquidas em algumas condições específicas, como na quebra de azeótropos e no fracionamento de misturas relativamente diluídas, sendo considerada uma técnica mais vantajosa em relação aos processos convencionais de destilação.

Como a membrana utilizada no processo de PV tem morfologia densa assimétrica, o mecanismo de transporte ocorre por solução-difusão e a eficiência de separação do processo depende da solubilidade e da difusividade dos componentes que se deseja remover (WIJMANS; BAKER, 1995). Moléculas mais condensáveis e/ou as que possuem maior interação com o material da membrana apresentam maior solubilidade, favorecendo o transporte.

O uso do processo de PV para desidratação de solventes é uma das principais aplicações, pois o componente a separar (água) está em menor concentração. Polímeros hidrofílicos como PVA, celulose, quitosana, são utilizados na fabricação de tais membranas, os quais aumentam a seletividade à água, devido às interações por ligações de hidrogênio (CHAPMAN et al., 2008). Entretanto, esses materiais possuem alto grau de inchamento, o que prejudica a seletividade do processo, necessitando geralmente modificações químicas, como por exemplo reações de reticulação, para estabilização das membranas e aumento da sua eficiência de separação. Tendo em vista essa limitação, as perspectivas para a técnica são o desenvolvimento de novas membranas, de modo a

aprimorar a sua permeabilidade, mantendo uma adequada seletividade (CHENG et al., 2017b; ONG et al., 2016a).

### 2.3.2 Nanofiltração

A NF é um dos PSM que tem como força motriz o gradiente de potencial químico expresso em termos do gradiente de pressão. É um processo utilizado para concentrar, fracionar e/ou purificar soluções diluídas e é caracterizado em função da natureza e do tipo de soluto, se diferindo pelas massas molares e tamanhos das substâncias de interesse e/ou contaminantes a serem separados da solução. Em relação à faixa de tamanhos de solutos a separar e pressão hidráulica aplicada, a NF se situa entre a OI e a UF (BAKER, 2004; ROY; WARSINGER; LIENHARD, 2017). As membranas de NF são comercializadas pela rejeição a íons divalentes (entre 90 e 99 %) ou pela massa molar de corte (MMC) definida como a massa molar para a qual a membrana apresenta retenção igual a 95 %.

Comparada aos processos de OI e UF, as membranas de NF oferecem baixa rejeição a íons monovalentes, alta rejeição de íons multivalentes e moléculas orgânicas, devido à sua característica de possuir carga iônica e poros da ordem de 1 nm, o que corresponde a uma MMC em um intervalo de aproximadamente 100-5000 Da (MOHAMMAD et al., 2015; OATLEY-RADCLIFFE et al., 2017). Além disso, altos fluxos são alcançados com baixas pressões de operação (5 a 10 bar), o que favorece o seu uso em relação à OI, se as características do produto final atendem às especificações (BAKER, 2004; WASIM et al., 2017). A NF tem sido amplamente utilizada no tratamento de água e efluentes, remoção de matéria orgânica, na indústria bioquímica, farmacêutica, de alimentos, tingimento, entre outros (CHENG et al., 2017a).

Grandes avanços na tecnologia da NF geralmente estão relacionados ao desenvolvimento de membranas através de métodos como a polimerização interfacial, incorporação de nanopartículas, tratamentos com raios ultravioleta, entre outros, com o objetivo de separar substâncias inorgânicas e orgânicas de uma solução. Todos esses métodos visam o desenvolvimento de membranas com maior seletividade, rejeição e menor potencial de incrustação (MOHAMMAD et al., 2015). Assim como para a OI, as membranas compostas de filme fino (TFC) tornaram-se dominantes no mercado de membranas de NF, devido ao seu alto fluxo e desempenho de separação (CHENG et al., 2017a).

### 2.3.3 Caracterização de membranas densas

Os PSM podem ser caracterizados em função de dois parâmetros: o fluxo permeado, que representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana; e a capacidade seletiva da membrana, a qual, dependendo do tipo de processo em questão, pode ser definida de diferentes formas. Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, como no caso da NF, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do coeficiente de rejeição observada ( $R$ ), definido como a relação entre a concentração da espécie na corrente de concentrado ou retido ( $C_o - C_p$ ) e a concentração da espécie na alimentação ( $C_o$ ) (Equação 1).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (1)$$

No caso da PV, a capacidade seletiva da membrana é medida através do fator de seletividade ( $\alpha$ ) ou através do fator de enriquecimento ( $\beta$ ). O fator de seletividade, no caso de misturas binárias, é definido através do quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado ( $Y_A/Y_B$ ) e sua relação na corrente de alimentação ( $X_A/X_B$ ) (Equação 2). Já o fator de enriquecimento é definido pela relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação (Equação 3).

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (2)$$

$$\beta_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad (3)$$

### 2.3.4 Membranas densas de quitosana

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza membranas densas de quitosana para aplicação em sistemas de PV, principalmente para a desidratação de solventes (THAKUR; VOICU, 2016). Em estudos relacionados com as tecnologias de OI e NF na fabricação de novas membranas, o uso da quitosana é na forma de aditivo ou blendas com outros polímeros, com o objetivo de aumentar a hidrofiliabilidade das membranas e, conseqüentemente, o fluxo de permeado, tendo como principal aplicação a purificação de águas (LI; YAN; WANG, 2016). Também foram encontrados trabalhos envolvendo blendas de diferentes polímeros/quitosana para modificações de membranas já existentes. Alguns desses estudos serão discutidos a seguir.

Um trabalho em que foi utilizada a quitosana para a modificação de uma membrana já existente foi o de Akbari, Derikvandi & Rostami (2015). Os autores avaliaram o recobrimento de membranas de NF de poliamida com soluções de quitosana com o intuito de melhorar o desempenho, aumentando o fluxo de água e conferindo características *antifouling*. Os autores observaram um aumento de 52 % para o fluxo de água na membrana, sem diminuição da seletividade, quando comparado à membrana sem o recobrimento. Ainda, em relação às características *antifouling*, constataram que as membranas modificadas mostraram melhor desempenho, pois a quitosana aumentou o grau de hidrofiliabilidade e diminuiu a rugosidade das membranas, características que diminuem a afinidade, a aderência e a proliferação de microrganismos na sua superfície.

Outro exemplo é o trabalho de Waheed et al. (2014), que fabricaram e avaliaram o uso de membranas de acetato de celulose/poli(etilenoglicol) e modificadas com quitosana para aplicação em sistemas de OI. Segundo os autores, a quitosana melhorou significativamente a rejeição salina, aumentando em 11 % o valor em relação ao inicial, também aumentando a resistência hidráulica das membranas. Segundo os autores, a presença do grupo  $\text{NH}_2$  na quitosana promoveu ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, causando uma mudança na hidrofiliabilidade das membranas modificadas. Devido ao aumento das interações eletrostáticas, pode ter ocasionado um maior entrecruzamento entre as cadeias poliméricas, colaborando para a rejeição dos íons salinos. Além disso, tendo em vista a propriedade antimicrobiana da quitosana, conforme já relatado no capítulo de embalagens, as membranas modificadas exibiram boas propriedades antibacterianas, inibindo o crescimento da bactéria *Escherichia coli*.

Shenvi et al. (2013) avaliaram o recobrimento de membranas de UF de poli(1,4-fenileno éter éter sulfona), com quitosana de modo a obter membranas compostas de NF. Avaliaram a influência da reticulação com glutaraldeído na hidrofiliabilidade e na rejeição salina das membranas fabricadas. Observaram que as membranas recobertas com quitosana apresentaram maior hidrofiliabilidade em relação às membranas de UF. Em relação à reticulação, observaram que o aumento da concentração de glutaraldeído levou a um aumento no caráter hidrofóbico, mas também aumentou a seletividade das membranas, encontrando valores de rejeição para os sais  $\text{NaCl}$  e  $\text{MgSO}_4$  nos intervalos de 7-34 % e 8-53 %, respectivamente, sendo que os menores valores foram obtidos para as membranas não reticuladas.

Membranas compostas de NF utilizando um suporte de polissulfona e quitosana (com a incorporação de estruturas organo-metálicas contendo grupos  $\text{NH}_3^+$ ) para a formação da camada seletiva foram estudadas por Ma et al. (2017), com o objetivo de obter membranas carregadas positivamente. Os autores avaliaram a retenção salina das membranas com sais monovalentes e divalentes, encontrando a seguinte ordem de rejeição:  $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ . A presença dos grupos funcionais  $\text{NH}_3^+$  na membrana de NF aumentam a rejeição dos cátions com maior densidade de carga, resultando em uma maior rejeição aos cátions divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ). A importância dessa interação de cargas é também confirmada pela menor rejeição dos ânions divalentes ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), como resultado da atração eletrostática mais forte em comparação aos íons monovalentes ( $\text{Cl}^-$ ).

Conforme comentado anteriormente, a quitosana na maioria das vezes necessita de modificações ou uso de aditivos para melhorar suas características e desempenho. Na literatura, são diversos os trabalhos envolvendo o desenvolvimento de membranas de quitosana para processos de PV, principalmente para a separação de misturas contendo etanol-água. Na sua maioria, modificações químicas e o uso de aditivos foram empregados com o objetivo de diminuir o grau de inchamento e melhorar a seletividade das membranas (MOULIK et al., 2018). Dentro desse contexto, alguns trabalhos serão abordados a seguir.

Zhang et al. (2010) avaliaram a modificação de uma membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído por imersão em um banho de acetona contendo anidrido maleico, para adição de grupos carboxila em sua superfície. Os resultados mostraram que a combinação da modificação da estrutura, pela reação de reticulação, juntamente com a carboxilação, levou a um aumento significativo tanto do fluxo de permeado quanto da seletividade, para a separação de uma mistura de 90 % etanol/água, aumentando em 1,6 vezes o fluxo de permeado ( $400 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ ) e alcançando um fator de separação de 500, 5 vezes maior em comparação às membranas de quitosana não-carboxiladas. Acredita-se que a adição dos grupos carboxila aumentou a hidrofiliabilidade das membranas, ocasionando em uma maior permeabilidade à água, como também aumentou a capacidade de sorção preferencial para a água, aumentando a seletividade.

Han et al. (2014) modificaram a superfície de membranas de polibenzimidazol (PBI) com quitosana, com o intuito de aumentar a hidrofiliabilidade e melhorar o desempenho da PV para separação de uma mistura isopropanol/água. A adição da camada de quitosana

resultou no aumento da permeabilidade à água e da seletividade da membrana. A adição da quitosana aumentou 1,6 vezes o fluxo de água para a separação de uma mistura 30 % isopropanol/água em comparação com a membrana não-modificada, enquanto que, para uma mistura 90 % isopropanol/água, esse aumento foi de 5 vezes, alcançando valores de fluxo mássico de 247 g/m<sup>2</sup> h e 133 g/m<sup>2</sup> h, respectivamente. Os autores atribuem este aumento à característica hidrofílica da quitosana.

Zheng et al. (2016) fabricaram membranas de quitosana com poli(vinil sulfonato de sódio) (PVS) modificadas por N-sulfonação e avaliaram seu desempenho na desidratação de misturas água-etanol, água-isopropanol e água- butanol por PV. A hidroflicidade das membranas foi reforçada pela presença dos grupos sulfato, com fluxos de permeado de 2 a 3 vezes maiores em comparação às membranas de quitosana não modificadas. Ainda, apresentaram alta seletividade à água nos experimentos de desidratação das misturas, chegando a uma concentração de 99,53% de água no permeado, mesmo para a mistura etanol-água. Os autores chamam a atenção para a maior dificuldade de separação desta mistura, devido à semelhança no tamanho das moléculas de água e etanol, além da forte interação entre elas.

Chen et al. (2007a) fabricaram membranas híbridas de quitosana-sílica utilizando como agente reticulante 3-aminopropiltriétoxisilano, e avaliaram a sua aplicação para desidratação de soluções etanol-água por PV. Os autores observaram que aumentou a proporção de regiões amorfas com o aumento do conteúdo de reticulante utilizado, como também a hidroflicidade, atingindo seu máximo com a concentração de 10 % de reticulante. Nos experimentos de PV, observaram que a concentração da solução de alimentação, a temperatura e o conteúdo de agente reticulante influenciaram no processo. O fluxo de permeado e a seletividade à água aumentaram com o aumento da temperatura e da concentração de reticulante. Ainda, com o aumento da proporção de etanol na alimentação, tanto o fluxo de permeado como a quantidade de etanol no permeado diminuíram, provavelmente devido a uma redução no inchamento do material, diminuindo o volume livre das membranas.

Li et al. (2006) fabricaram e avaliaram membranas de quitosana, poli(álcool vinílico)/poli(acrilonitrila) (PVA/PAN) e quitosana/PVA/PAN para a separação de soluções 50, 80 e 95% etanol-água por PV. Além da concentração de etanol na alimentação, também estudaram os efeitos da concentração do polímero PVA na solução de revestimento

e a temperatura da solução de alimentação. Observaram que o fator de separação aumentou com o aumento da concentração de PVA na membrana de 20 para 40 %. Além disso, a seletividade foi maior para a maior concentração de etanol. Geralmente, materiais hidrofílicos possuem maior afinidade pela água do que pelo etanol. Tendo em vista a forte interação entre o etanol e a água, o menor tamanho molecular da água facilitaria a sua passagem pela membrana, aumentando, desta forma, a seletividade. Os autores também observaram que o fluxo de permeado aumentou com o aumento da temperatura da solução de alimentação.

Dudek et al. (2014) fabricaram membranas compostas de quitosana reticuladas com dois diferentes agentes, glutaraldeído e ácido sulfúrico, e com a adição de diferentes quantidades de nanopartículas de ferro e avaliaram a sua utilização em um processo de PV para a remoção de água da mistura etanol-água. Observaram que a adição das partículas de ferro na matriz das membranas melhoraram os parâmetros relacionados com a separação. Com o aumento dessas partículas, aumentou o fluxo de água e a passagem de etanol para o permeado diminuiu ou manteve-se constante. Adicionalmente, foi observado que as membranas reticuladas com glutaraldeído apresentaram melhores resultados em relação ao fluxo permeado e à seletividade.

A utilização da quitosana na área de membranas está relacionada com a sua característica hidrofílica. Ainda, nos processos de PV, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura pesquisada aborda o uso de membranas de quitosana para desidratação de misturas álcoois-água. Entretanto, como já comentado, os processos de reticulação e neutralização com NaOH modificam a característica hidrofílica da quitosana, aumentando o seu caráter hidrofóbico. Com isso, surge o interesse em avaliar a influência desses processos nas características das membranas desenvolvidas nesse trabalho, além de buscar outras aplicações de interesse para a indústria.

### **2.3.5 Questões de pesquisa**

Levando-se em consideração a importância e as vantagens dos PSM, atrelados à problemática ambiental, e ainda as pesquisas que vêm sendo realizadas na área de fabricação de membranas utilizando a quitosana, algumas questões de estudo surgiram, conforme apresentado a seguir.

- O desenvolvimento de membranas biodegradáveis à base de quitosana para utilização em sistemas de NF e PV é tecnicamente viável? Quais as características das membranas obtidas?

- A reação de reticulação e/ou o tratamento alcalino têm influência na eficiência e seletividade das membranas desenvolvidas?

- Além do uso amplamente apresentado na literatura, a desidratação de soluções aquosas etanol-água, é possível desenvolver uma membrana densa de quitosana para outra aplicação?

## **2.4 Aspectos ambientais relacionados com a pesquisa**

Nos PSM, o tempo de vida útil das membranas é um fator a se considerar, uma vez que as membranas apresentam uma diminuição da sua eficiência com o tempo de operação, devido principalmente a problemas de incrustação e degradação do material. Quando os protocolos de limpeza mecânica e/ou química não conseguem restabelecer a sua eficiência, as mesmas devem ser substituídas.

Como exemplo, destacam-se os sistemas de desmineralização e dessalinização de águas que utilizam a OI, que após 5 a 7 anos de operação em condições adequadas as membranas perdem a sua eficiência, não mais fornecendo água nas características desejadas, sendo necessário substituí-las. Com isso, uma grande quantidade de membranas são descartadas, gerando um problema ambiental (RODRÍGUEZ et al., 2002).

Com o intuito de reduzir o impacto ambiental, as indústrias vêm constantemente buscando práticas operacionais e de manutenção mais sustentáveis. Com base no aumento do número de grandes plantas de dessalinização utilizando a tecnologia de membranas, a disposição do elevado número de módulos de OI a serem descartados se tornará um grande desafio. Com isso, uma vasta gama de possibilidades pode ser considerada para a reutilização e reciclagem dessas membranas, como a aplicação direta em sistemas que exigem rendimentos mais baixos, reciclagem dos diferentes componentes do módulo, recuperação de energia através da incineração, e ainda modificações químicas da membrana e utilização em outros processos como UF e MF (LAWLER et al., 2012, 2015). Os autores apontam o reuso como a opção de menor impacto ao meio ambiente; contudo,

ressalta-se que após esse uso o descarte é inevitável, sendo que uma das outras alternativas deverá ser utilizada.

Assim, uma alternativa mais sustentável seria investir em novas tecnologias de desenvolvimento de materiais com características mais amigáveis ao meio ambiente, como por exemplo, utilizar polímeros biodegradáveis, reduzindo o impacto ambiental relacionado com a disposição final dessas membranas após sua utilização.

No que diz respeito às embalagens, devido ao crescimento populacional e os novos hábitos da população, tem aumentado o consumo de alimentos industrializados e, conseqüentemente, aumentado o descarte de embalagens (Brasil Pack Trends 2020). A maioria dos polímeros sintéticos utilizados atualmente é obtida a partir de fontes petroquímicas e não biodegradáveis, gerando grande impacto ambiental (MALATHI; SANTHOSH; UDAYKUMAR, 2014).

Segundo dados da ABIPLAST (2015), em 2014 foram consumidas aproximadamente 2,7 milhões de toneladas de embalagens plásticas, sendo que 93 % desse total são relativas às embalagens pós-consumo. Ainda, estima-se que foram enviados para reciclagem apenas 681 mil toneladas de resíduos plásticos pós-consumo, sendo que este valor é em relação a todo material plástico, e não apenas às embalagens.

Levando em consideração o cenário atual, percebe-se a importância cada vez maior de práticas sustentáveis, como o reuso, e também o desenvolvimento de novos produtos a partir de fontes renováveis e materiais biodegradáveis.

Neste contexto, a quitosana surge como uma alternativa promissora, uma vez que pode ser obtida a partir de um resíduo, reduzindo o seu descarte, e, além de ser biodegradável, apresenta características desejáveis para o desenvolvimento de membranas e embalagens, como capacidade de formação de filme, biocompatibilidade e atividade antimicrobiana. Entretanto, modificações químicas são necessárias com o intuito de melhorar as propriedades dos filmes.

## 2.5 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

Nesse capítulo, evidenciou-se a existência de pesquisas relacionadas com a quitosana, demonstrando que esse é um material muito versátil que pode ser utilizado nas mais diversas aplicações. Especificamente, buscou-se relatar aspectos relacionados à fabricação de filmes densos à base de quitosana e seu uso como membranas ou embalagens.

Também foram abordados aspectos clássicos sobre os PSM, enfatizando-se o uso de quitosana combinada com outros materiais (polímeros e blendas, aditivos e agentes reticulantes) para fabricação de membranas densas nos processos de NF e PV. Adicionalmente, alguns aspectos relevantes sobre embalagens de quitosana também foram destacados, principalmente em relação à sua ação antimicrobiana e o desenvolvimento de embalagens ativas.

Para ambas as aplicações, verificou-se a necessidade de modificações químicas e/ou pós-tratamentos aos filmes e membranas de quitosana, de modo a melhorar suas propriedades e viabilizar sua aplicação. Entretanto, diversas características da quitosana são alteradas com essas modificações, como suas propriedades mecânicas, hidrofiliabilidade, resistência química e térmica, entre outras.

Neste contexto, esse trabalho que trata do desenvolvimento de membranas e embalagens à base de quitosana pretende contribuir no entendimento do processo de formação dos filmes e avaliar a influência da reação de reticulação juntamente com o pós-tratamento alcalino nas características desse filmes. Paralelamente, pretende-se contribuir para o desenvolvimento de membranas e embalagens biodegradáveis a fim de minimizar os problemas ambientais gerados pelo descarte desses materiais.

## **Capítulo 3 - Materiais e Métodos**

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados e as metodologias aplicadas para a preparação e caracterização dos filmes densos e das membranas de quitosana. Para os filmes de quitosana foram realizados testes de reticulação com glutaraldeído, pós-tratamento alcalino, testes de biodegradabilidade e ensaios de aplicabilidade como embalagens e/ou membranas. Para uma melhor compreensão da metodologia empregada, será apresentado um fluxograma com as etapas desenvolvidas ao longo do trabalho.

### **3.1 Materiais**

#### **3.1.1 Quitosana**

Para a preparação dos filmes foi utilizada a quitosana comercial da Sigma-Aldrich, proveniente da casca de caranguejo, de alta viscosidade, com grau de desacetilação superior a 76,5 %, conforme resultado obtido na análise de caracterização.

#### **3.1.2 Reagentes**

O ácido láctico P.A. (Synth) e o ácido acético glacial P.A. (Vetec) foram utilizados para a solubilização da quitosana. O agente reticulante foi o glutaraldeído P.S. 25 % (v/v) em água (Vetec).

Na preparação das soluções para os testes de neutralização dos filmes foi utilizado o reagente hidróxido de sódio 97,5 % P.A. (Fmaia).

Para a realização dos testes de aplicabilidade dos filmes como membranas de NF a retenção salina foi determinada para soluções aquosas de cloreto de sódio 99,5 % P.A. (Química Moderna), cloreto de magnésio hexahidratado (Synth) e sulfato de magnésio heptahidratado (Vetec). Para os testes de PV foi utilizado álcool etílico absoluto 99,5 % P.A. (Dinâmica) no preparo das misturas etanol-água.

### 3.1.3 Suportes

Como suporte para as membranas, foi utilizado o não-tecido retirado de membranas de poliamida provenientes de módulos descartados de OI. O suporte não foi submetido a nenhum procedimento de limpeza nem tratamento químico. A camada seletiva de poliamida foi removida manualmente e o suporte foi lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente para posterior utilização.

## 3.2 Fluxograma de trabalho

Para melhor visualização e entendimento da metodologia adotada nesse trabalho, um fluxograma contendo as etapas do trabalho está apresentado na Figura 12. Primeiramente foram realizados estudos com a quitosana, avaliando a capacidade de formação de filme utilizando dois diferentes ácidos e a subsequente caracterização dos filmes formados. Em uma próxima etapa, os filmes de quitosana foram avaliados quanto à influência da reticulação com glutaraldeído e ao efeito do tratamento de neutralização com NaOH, assim como a combinação dessas modificações nas características dos filmes fabricados.

De acordo com as características encontradas, foram propostas aplicações para os diferentes filmes de quitosana desenvolvidos, tais como embalagens e/ou membranas. Para a aplicação como embalagens, as propriedades para serem utilizadas como embalagem ativa foram avaliadas. Na aplicação como membranas, foi avaliada a adição de um suporte e dois processos de separação com membranas foram testados: a NF e a PV.

Além disso, também foram realizados testes de biodegradabilidade para os diversos filmes fabricados, avaliando-se a influência das modificações aplicadas.

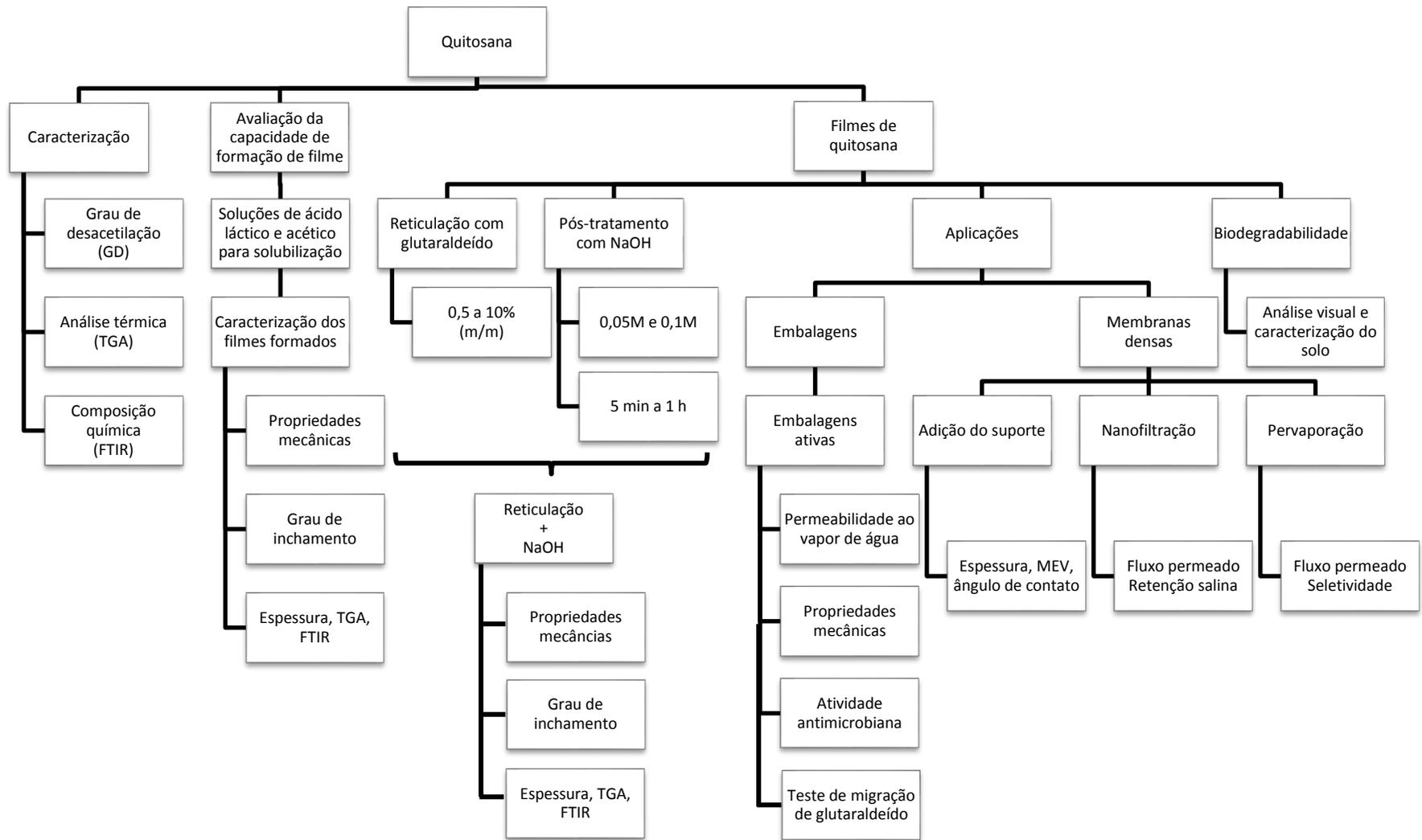


Figura 12. Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho: desenvolvimento, caracterização e aplicabilidade dos filmes de quitosana.

### 3.3 Caracterização da quitosana

#### 3.3.1 Grau de desacetilação

Para a determinação do GD da quitosana foi utilizado o método da titulação condutimétrica (DENARI, 2014), no qual a quitosana (0,2 g) é solubilizada em ácido clorídrico em excesso (0,05 M) e, então, titulada com uma solução de NaOH (0,1 M).

Os valores de condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) em relação ao volume de titulante correspondente foram medidos com condutivímetro da marca Digimed (modelo DM-31, Brasil) e graficados para identificar a variação linear antes e após o ponto de equivalência. O GD foi calculado através da Equação (4), onde GD é o grau de desacetilação médio,  $[\text{NaOH}]$  é a concentração da base utilizada ( $\text{M} = \text{mol L}^{-1}$ ),  $V_2$  (L) o volume de NaOH correspondente à neutralização dos grupos  $\text{NH}_3^+$ ,  $V_1$  (L) o volume de NaOH correspondente à neutralização do HCl em excesso,  $m$  (mg) é a massa de quitosana utilizada e o valor  $161 \text{ mg mol}^{-1}$  corresponde à massa molar equivalente a um monômero do polímero.

$$\% \overline{GD} = \frac{[\text{NaOH}] * (V_2 - V_1) * 161}{m} * 100 \quad (4)$$

#### 3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A composição química da quitosana foi avaliada por FTIR no equipamento IRAffinity-1S da marca Shimadzu (Japão), no modo reflexão atenuada (UATR) utilizando 16 varreduras por amostra e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise da estabilidade térmica da quitosana foi realizada por termogravimetria (TGA). As amostras foram aquecidas de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) utilizando o equipamento TA *Instrument*, modelo SDT Q600 (EUA).

### **3.4 Preparação e caracterização dos filmes densos e das membranas de quitosana**

#### **3.4.1 Preparação dos filmes de quitosana**

##### **Solubilização**

As soluções foram preparadas utilizando-se 1,0 g de quitosana em 100 mL de solução de ácido acético (1 % v/v) e ácido láctico (1 % v/v) e deixadas sob agitação por 24 h até completa solubilização da quitosana. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por 4 a 5 h para a remoção de bolhas.

As soluções foram pesadas em placas de Petri de poliestireno cristal, método denominado de *casting*, utilizando-se uma gramatura de 0,34 g cm<sup>-2</sup>. Para a secagem, as placas foram colocadas em estufa com circulação de ar forçada (DeLeo A5AFD/0915, Brasil) na temperatura de 35 °C por 24 h. Após, os filmes foram armazenados em temperatura ambiente em uma câmara com umidade controlada (60 %), até a sua utilização ou realização de análises.

##### **Reticulação com glutaraldeído**

A reticulação da quitosana foi feita diretamente na solução polimérica, evitando-se a geração de grandes volumes de efluente com os banhos de imersão. Após a preparação da solução e a completa solubilização da quitosana, foram adicionadas alíquotas do agente reticulante em concentrações de 0,5 a 10 % (em massa) em relação à massa de quitosana, sob forte agitação, que foi mantida por 15 minutos para garantir a completa mistura dos reagentes. Em seguida, as soluções foram pesadas em placas de Petri, utilizando-se a gramatura de 0,34 g cm<sup>-2</sup>, e colocadas em estufa para a secagem (35 °C por 24 h).

##### **Tratamento alcalino**

Com o objetivo de reduzir o inchamento foi avaliada a influência da neutralização dos filmes de quitosana após a secagem. Foram testadas diferentes concentrações de solução de NaOH, 0,05 e 0,1 M, e diferentes tempos de tratamento, no intervalo de 5 min a 1 h (5, 10, 15, 30 e 60 min).

Após a secagem na estufa a 35 °C, os filmes foram imersos nas soluções de NaOH nas diferentes concentrações e períodos de tempo pré-estabelecidos. Posteriormente, foram lavados com água destilada e colocados novamente na estufa para secagem (35 °C por 24 h).

### Nomenclatura

Para facilitar o entendimento dos resultados, foi adotada uma nomenclatura para todos os filmes fabricados ao longo do presente trabalho, de modo a diferenciar os ácidos utilizados para a solubilização, os diferentes graus de reticulação empregados e o tratamento com NaOH.

#### Filmes fabricados com o ácido láctico

Para os filmes não reticulados, foi adotada a sigla LAC. Para os filmes reticulados, a sigla é seguida pelo valor referente ao percentual de glutaraldeído utilizado.

- LAC → filme fabricado com ácido láctico não-reticulado
  - LAC-0,5
  - LAC-1
  - LAC-2
  - LAC-5
  - LAC-10
- } → filmes reticulados com 0,5, 1, 2, 5 e 10 % (m/m) de glutaraldeído

#### Filmes fabricados com o ácido acético

Do mesmo modo, para os filmes não reticulados, foi adotada a sigla AC. Para os filmes reticulados, a sigla é seguida pelo valor referente ao percentual de glutaraldeído utilizado. Para identificar os filmes tratados com NaOH, a sigla é seguida de /N.

- AC → filme fabricado com ácido acético não-reticulado
  - AC-0,5
  - AC-1
  - AC-2
  - AC-5
  - AC-10
- } → filmes reticulados com 0,5, 1, 2, 5 e 10 % (m/m) de glutaraldeído

### Filmes fabricados com o ácido acético e tratados com NaOH

Para identificar os filmes tratados com NaOH (0,05 M e 15 min), a sigla é seguida de /N.

- AC/N → filme fabricado com ácido acético não-reticulado e tratado com NaOH
  - AC-0,5/N
  - AC-1/N
  - AC-2/N
  - AC-5/N
  - AC-10/N
- } → filmes reticulados com 0,5, 1, 2, 5 e 10 % (m/m) de glutaraldeído e tratados com NaOH

Cabe salientar que os filmes fabricados com ácido láctico não foram avaliados após o pós-tratamento com NaOH, pois os filmes sofriam deformação após contato com a solução alcalina.

#### **3.4.2 Preparação das membranas densas**

Para a preparação das membranas densas foi avaliada a adição de um suporte com o intuito de conferir maior resistência mecânica para as mesmas. Para as membranas, apenas o ácido acético foi utilizado.

Com o objetivo de obter uma membrana com a menor espessura possível e consequentemente aumentar o fluxo permeado, foram avaliadas menores concentrações de quitosana e menores gramaturas. Para o preparo das soluções poliméricas foram solubilizados 0,5 g e 1,0 g de quitosana em 100 mL de solução de ácido acético 1 % (v/v), seguidos ou não da etapa de reticulação (1, 2 e 5 % em massa). O espalhamento foi realizado em placa de Petri na gramatura de 0,34 g cm<sup>-2</sup>. Outras duas gramaturas, 0,1 e 0,17 g cm<sup>-2</sup>, também foram avaliadas, com o objetivo de reduzir a espessura da camada de topo das membranas. Após a pesagem nas placas, o suporte foi cuidadosamente adicionado, de modo que apenas um dos lados ficasse em contato com a solução. Em seguida, o conjunto foi submetido à secagem em estufa (35 °C por 24 h) e ao tratamento com solução 0,05 M de NaOH por 15 min, condições estas determinadas experimentalmente nos testes de tratamento alcalino.

### Nomenclatura

Para a etapa de preparação das membranas novas siglas foram definidas, inclusive para os filmes de quitosana, no caso do estudo da avaliação das menores gramaturas, de modo a diferenciar dos filmes produzidos anteriormente. Para os filmes de quitosana, a sigla FQ será utilizada; para os filmes reticulados, a sigla será seguida do percentual mássico de glutaraldeído utilizado. As membranas, serão identificadas pela sigla MQ e a identificação do pós-tratamento com NaOH utilizando o símbolo /N. Cabe salientar que estes filmes e membranas foram preparados na gramatura de  $0,17 \text{ g cm}^{-2}$ , determinada nos experimentos para avaliação da espessura da camada de topo.

#### Filmes de quitosana

- FQ → filme de quitosana não-reticulado
  - FQ-1
  - FQ-2
  - FQ-5
- } → filmes reticulados com 1, 2 e 5 % (m/m) de glutaraldeído

#### Membranas de quitosana

- MQ → membrana de quitosana não-reticulada
  - MQ-1
  - MQ-2
  - MQ-5
- } → membranas reticuladas com 1, 2 e 5 % (m/m) de glutaraldeído

#### Membranas de quitosana não-reticuladas e reticuladas com glutaraldeído e tratadas com NaOH (0,05 M - 15 min)

- MQ/N
- MQ-1/N
- MQ-2/N
- MQ-5/N

### **3.4.3 Caracterização dos filmes e das membranas**

#### Espessura

As análises de espessura foram realizadas utilizando-se um micrômetro digital da marca Mitutoyo (Japão), tomando-se 6 pontos aleatórios para cada amostra, sendo realizada

a média para três amostras. Foram feitas análises de espessura dos filmes, das membranas (filmes + suporte) e também do suporte separadamente.

### **Grau de inchamento**

Para a análise do grau de inchamento utilizaram-se os métodos gravimétrico e dimensional. O método gravimétrico considera a massa inicial seca de uma amostra de filme (2 x 2 cm) e a massa após 24 h de imersão em água destilada. Primeiramente pesou-se o filme seco ( $m_i$ ; g) e, em seguida, fez-se a imersão em um béquer com aproximadamente 50 mL de água destilada. Após 24 h de imersão, o filme foi retirado, o excesso de água removido com papel absorvente, e pesado novamente ( $m_f$ ; g). O percentual de inchamento foi calculado através da Equação (2).

$$\text{Grau de Inchamento (\%)} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

No método dimensional são comparadas as dimensões inicial e final das amostras de filme após a imersão em água destilada durante 24 h. A dimensão inicial das amostras analisadas foi de 2 x 2 cm.

### **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

A composição química dos filmes foi analisada por FTIR no equipamento IRAffinity-1S da marca Shimadzu (Japão), no modo reflexão atenuada (UATR), utilizando-se 16 varreduras por amostra e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Análise termogravimétrica (TGA)**

Os filmes foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA), no intervalo de temperatura de 25 °C até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio (50  $\text{mL min}^{-1}$ ) utilizando-se o equipamento TA Instrument, modelo SDT Q600 (EUA).

### **Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas dos filmes de quitosana foram avaliadas usando um equipamento analisador de textura TA.XT Plus da marca Stable Micro Systems

(Inglaterra), de acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), método D882-12 (ASTM, 2012), o qual se aplica à determinação das propriedades de tração de filmes com espessuras inferiores a 1 mm. Os filmes de quitosana foram recortados (70 mm de comprimento e 25 mm de largura) e colocados no equipamento com uma separação inicial das garras de 50 mm e velocidade de operação de  $0,8 \text{ mm s}^{-1}$ . A partir dos dados fornecidos pelo equipamento obtêm-se as curvas de tensão *versus* deformação, utilizadas para as medidas das propriedades mecânicas, como a resistência máxima à ruptura [TS; MPa], a alongação ou deformação [E; %] e o módulo de Young ou módulo de elasticidade [MY; MPa].

### **Permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

De modo a avaliar a possível aplicação dos filmes desenvolvidos como embalagens, foi realizada a comparação das suas características mecânicas e de barreira ao vapor de água com dois filmes comerciais: o filme de PVC (marca Conserv) e o filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) (marca Theoto). Para avaliar a propriedade de barreira, fez-se a análise de permeabilidade ao vapor de água.

Amostras de filmes foram colocadas em células de permeação (diâmetro interno de 63 mm e altura 22 mm) preenchidas com sílica (UR = 0 %). Essas células foram colocadas em uma câmara de vidro, contendo solução saturada de cloreto de sódio - NaCl (UR = 65 % na  $T = 25 \text{ °C}$ ). O ganho de massa foi determinado medindo-se a massa das cápsulas de permeação em uma balança analítica (ATY224, Shimadzu, Japão), antes e após um período de 48 h. A análise foi realizada em triplicada para cada amostra. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada usando a Equação (3):

$$PVA = \frac{w}{tA} \frac{e}{\Delta p} \quad (3)$$

onde  $w$  é a massa de água que permeou através do filme (g);  $e$  representa a espessura dos filmes (m);  $A$  é a área de permeação ( $\text{m}^2$ );  $t$  representa o tempo de permeação (h); e  $\Delta p$  a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme (Pa).

### **Propriedades antimicrobianas**

Para avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes de quitosana foram utilizados os microrganismos naturalmente presentes em presunto cozido comercial. As amostras da

superfície da fatia de presunto cozido foram coletadas utilizando-se *swabs* de algodão esterilizados a 121 °C por 15 min em autoclave vertical (Primatec). Para a coleta, o *swab* foi umedecido em água peptonada 0,1 % (Peptona Bacteriológica – BD), friccionado formando-se um ângulo de 30° com a superfície do presunto, na forma “zigue-zague”, nos sentidos das diagonais, na área de coleta com dimensões de 5 cm x 5 cm e transferido para tubo de ensaio contendo 10 mL de água peptonada 0,1 %. Em seguida, 100 µL do inóculo (suspensão de água peptonada 0,1% e microrganismos coletados) foi plaqueado por espalhamento em superfície em ágar padrão para contagem (PCA, Merck). Discos de filmes com diâmetro de 2,5 cm, previamente esterilizados por UV durante 30 min, nas diferentes formulações estudadas, foram dispostos em placas de Petri contendo ágar e inóculo e incubados a 30 °C por 48 h. O controle foi realizado utilizando-se placas contendo somente a solução de ágar e inóculo, sem amostra de filme, e incubados nas mesmas condições. Os ensaios foram realizados em duplicata, com adição de 3 amostras de filme por placa. Após o período de incubação, a avaliação do efeito antimicrobiano dos filmes foi baseada na análise visual do crescimento microbiano e observação da formação de halo de inibição.

#### **Difração de Raios X (DRX)**

Utilizou-se um difratômetro de raios-X marca Philips, modelo X’Pert MPD equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 30 mA, com o objetivo de avaliar possíveis alterações na cristalinidade dos filmes após os tratamentos e modificações químicas realizadas.

#### **Caráter hidrofílico**

Todas as membranas fabricadas foram analisadas em relação ao seu caráter hidrofílico e organofílico, através de medidas de ângulo de contato, utilizando-se o método da gota sésil. Gotas de água destilada ou etanol (~ 3 µL) foram gotejadas na superfície das membranas com o auxílio de uma microseringa e fotografias foram registradas. Os valores dos ângulos de contato foram obtidos com o auxílio do software analisador de imagens *ImageJ*.

#### **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A superfície e a seção transversal (fraturadas com N<sub>2</sub> líquido) das membranas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (marca Jeol, modelo JSM 6060,

Japão) operando em uma voltagem de 15 kV, utilizando-se diferentes escalas de aproximação (50x a 20000x). As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade elétrica.

### Análise estatística

Os resultados obtidos nas análises de caracterização dos filmes para espessura, propriedades mecânicas, ângulo de contato, PVA e grau de inchamento foram avaliados através da análise de variância e teste de comparação de médias, utilizando-se o *software Statística*® 8.0 (Statsoft Inc., USA). As comparações foram determinadas pelo teste de Tukey com o nível de significância de 95 % ( $p \leq 0,05$ ).

#### **3.4.4 Testes de migração de glutaraldeído**

Para avaliar a utilização dos filmes como embalagens, foi realizado o teste de migração de glutaraldeído dos filmes em solução simulante de alimento, segundo a norma UE N° 10/2011. Amostras dos filmes produzidos com ambos os ácidos e reticulados com glutaraldeído, como também dos filmes reticulados produzidos com ácido acético e tratados com NaOH (0,05 M - 15 min), foram submersas em solução de etanol 10 % (v/v) e incubadas durante 10 dias a 40 °C (incubadora marca Tecnal, modelo BOD TE381, Brasil). Após este período, as soluções foram enviadas para análise em laboratório externo (Pró-Ambiente/Porto Alegre). Utilizou-se uma adaptação do método OSHA (n° 64) e cromatografia líquida de alta performance com detector de ultravioleta (HPLC-UV) e coluna Zorbax Eclipse Plus C18 (Agilent Technologies) para obtenção dos resultados, com limite de detecção de 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

#### **3.4.5 Testes de biodegradabilidade**

Os testes de biodegradabilidade foram realizados com base em metodologias apresentadas na literatura (CERRUTI et al., 2011; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017), com o intuito de verificar se as modificações químicas e/ou o tratamento alcalino influenciariam esta propriedade dos filmes. Amostras dos filmes fabricados (25 mm x 25 mm) foram enterradas individualmente em recipientes de polipropileno contendo aproximadamente 40 g de composto orgânico adquirido em comércio local (Porto Alegre, Brasil). As amostras foram envoltas por uma malha fina de plástico para facilitar a sua remoção sem causar maiores danos ou perda de amostra. Os recipientes foram mantidos

em temperatura ambiente sob condições aeróbicas e regados com spray de água (1 vez ao dia) de modo a manter a umidade. O processo de biodegradação foi monitorado visualmente no período de 1 mês, através de fotografias das amostras retiradas da terra a cada 7 dias.

O composto orgânico utilizado foi avaliado em laboratório externo (Química Pura/Porto Alegre) em relação ao pH (EMBRAPA-CNPS, 1997), umidade (EMBRAPA-CNPS, 1997), sólidos totais (SMEWW 2540-G), matéria orgânica (EMBRAPA-CNPS, 1997) e teor de fósforo (EPA 200.2).

### 3.4.6 Testes nos sistemas de separação por membranas

Para testar a utilização dos filmes de quitosana como membranas densas, foram realizados experimentos de permeação em unidades de bancada de NF e de PV. Para esses experimentos, foram testadas as membranas preparadas utilizando solução de ácido acético 1 % (v/v) para a solubilização da quitosana, não-reticuladas e reticuladas com glutaraldeído nas concentrações de 1, 2 e 5 % (m/m<sub>quitosana</sub>), tratadas com NaOH na concentração 0,05 M e no tempo de 15 min, com gramatura 0,17 g cm<sup>-2</sup>. Todas as membranas foram suportadas. Na Tabela 1 estão apresentadas as membranas e os respectivos testes realizados para cada amostra.

Tabela 1. Membranas utilizadas nos experimentos de nanofiltração e pervaporação.

Membranas	Nanofiltração	Pervaporação
MQ/N	x	x
MQ-1/N		x
MQ-2/N		x
MQ-5/N	x	x

#### Experimentos de nanofiltração

Para os testes de NF as membranas foram caracterizadas em relação à permeância hidráulica e à retenção salina. O equipamento experimental é constituído por um tanque de vidro de alimentação encamisado de 2,0 L, um controlador de temperatura, manômetros na entrada (1) e saída do módulo (2) para as medidas de pressão, um módulo para membrana plana, válvulas para controle da vazão de concentrado e do reciclo, uma bomba de engrenagens e um banho termostático, conforme fotografia apresentada na Figura 13.

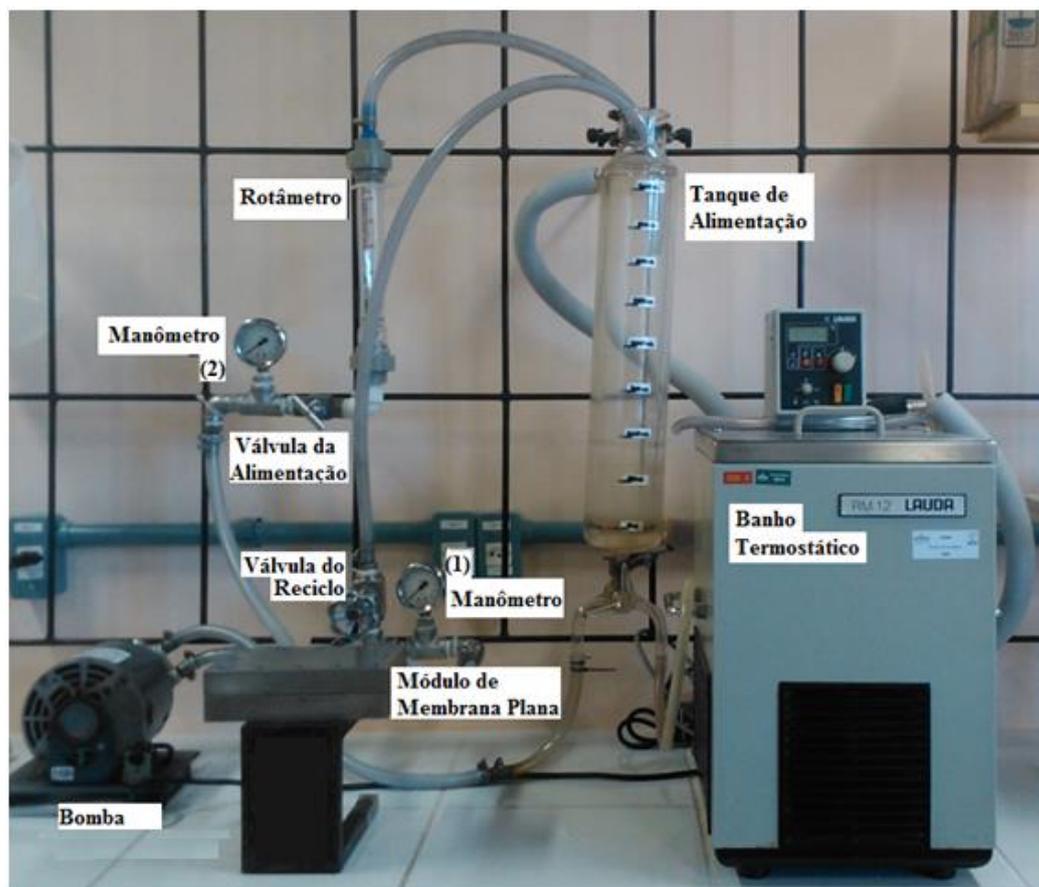


Figura 13. Fotografia do sistema de bancada de nanofiltração.

As medidas de permeância hidráulica foram realizadas com água destilada, variando-se a pressão de 7,5 até 6,0 bar, em intervalos de 0,5 bar. O tempo de 15 min foi utilizado para estabilização do sistema em cada pressão de operação e foram realizadas três medidas consecutivas de tempo para recolher um volume pré-determinado de permeado (3 ou 5 mL).

Para os testes de retenção salina, 2 L de soluções aquosas de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dos sais avaliados ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{MgSO}_4$ ) foram utilizados como alimentação do sistema. Após 20 min de operação a 7,0 bar, a condutividade elétrica do permeado e do concentrado foram medidas. Fez-se, também, medidas de retenção salina em experimentos de 7 h de duração para avaliar o desempenho das membranas em um maior tempo de operação.

### **Experimentos de pervaporação**

No sistema de PV, 1,3 L de solução etanol-água nas concentrações de 5 e 10% (v/v) foram utilizados como alimentação. O sistema utilizado está representado na Figura 14, no qual tem-se um módulo de membrana plana, um Erlenmeyer de vidro com capacidade para

2 L para armazenamento da solução de alimentação, uma bomba diafragma para circulação da solução de alimentação no módulo, uma fonte de aquecimento e termômetro para controle da temperatura. O sistema é ligado a uma bomba de alto vácuo para redução da pressão do lado permeado. O permeado foi recolhido em um condensador, utilizando-se nitrogênio líquido. A duração dos experimentos variou de 2 h até 2 h e 30 min.

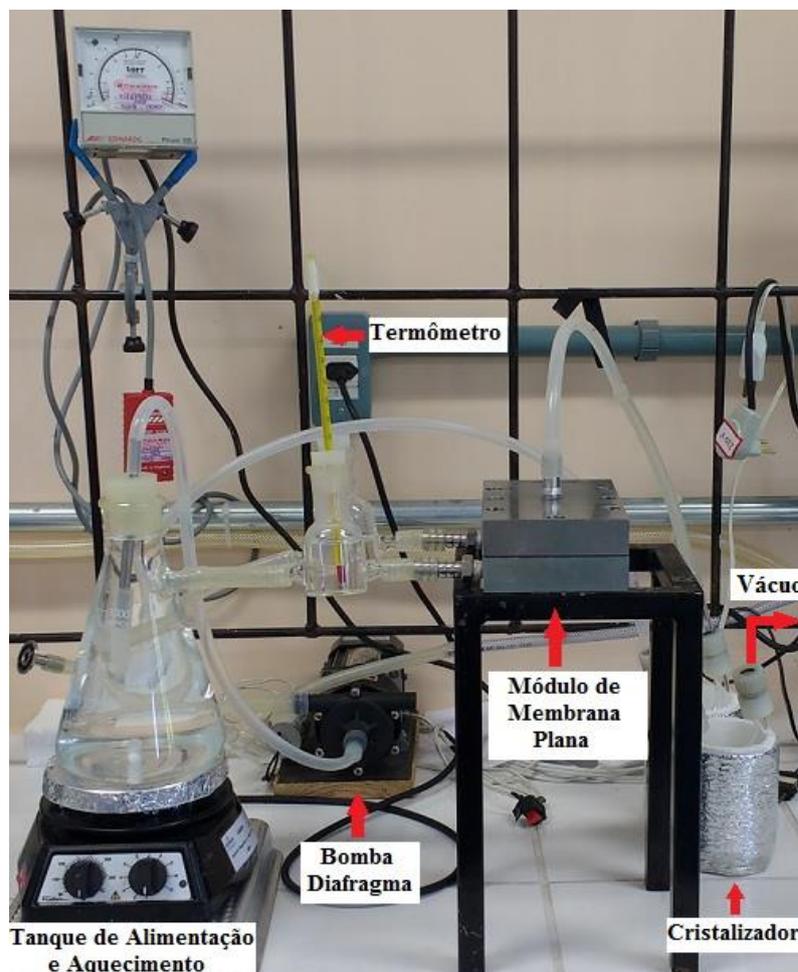


Figura 14. Fotografia do sistema de bancada de Pervaporação.

Para a avaliação da eficiência do processo de PV foram recolhidas amostras de permeado ao longo do experimento, em intervalos de 20 min, avaliando-se também os fluxos mássico e volumétrico do permeado. Para a análise de seletividade, também foram coletadas amostras da alimentação no início e ao final de cada experimento.

As concentrações de etanol em cada amostra foram medidas por cromatografia líquida de alta eficiência, em equipamento HPLC-Series 200 da marca Perkin Elmer, com

detector de índice de refração, água Mili-Q como fase móvel a uma vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ , temperatura de  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e coluna Rezex RHM Monosaccharide. A partir desses resultados foi possível calcular a seletividade das membranas testadas no processo de pervaporação.

## Capítulo 4 - Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na preparação dos filmes e das membranas de quitosana utilizando as diferentes estratégias definidas na metodologia. A apresentação dos resultados está dividida em 6 partes, de acordo com a evolução do trabalho, conforme apresentado no fluxograma da Figura 12, Capítulo 3, e listadas a seguir.

- Parte 1 - Caracterização inicial da quitosana e dos filmes obtidos a partir da solubilização com os solventes ácido láctico e ácido acético.
- Parte 2 - Influência da concentração do agente reticulante no grau de inchamento e nas propriedades mecânicas dos filmes.
- Parte 3 - Influência do tratamento de neutralização com NaOH e da combinação reticulação-neutralização nas características dos filmes densos de quitosana.
- Parte 4 - Avaliação dos filmes densos de quitosana para a aplicação como embalagem para alimentos.
- Parte 5 - Preparação, caracterização e testes de aplicação das membranas compostas de quitosana.
- Parte 6 - Avaliação da biodegradabilidade dos filmes de quitosana.

## Nomenclatura

Para facilitar o entendimento dos resultados apresentados nas partes 1 a 4, foi adotada uma nomenclatura para todos os filmes fabricados ao longo do presente trabalho, Tabela 2, de modo a diferenciar os ácidos utilizados para a solubilização da quitosana, os diferentes graus de reticulação empregados e o tratamento com NaOH, conforme apresentado no Capítulo 3.

Tabela 2. Nomenclatura para os filmes produzidos utilizando os ácidos láctico e acético, com os diferentes graus de reticulação e tratamento alcalino.

Ácido	Não reticulado	% (m/m) de Glutaraldeído				
		0,5	1	2	5	10
Láctico	LAC	LAC-0,5	LAC-1	LAC-2	LAC-5	LAC-10
Acético	AC	AC-0,5	AC-1	AC-2	AC-5	AC-10
Acético + NaOH	AC/N	AC-0,5/N	AC-1/N	AC-2/N	AC-5/N	AC-10/N

## Parte 1 – Caracterização inicial da quitosana e dos filmes obtidos a partir da solubilização com ácido láctico e ácido acético

### 4.1.1 Grau de desacetilação

A quitosana comercial foi caracterizada em relação ao grau de desacetilação médio (GD). A curva de titulação condutimétrica da amostra de quitosana solubilizada em solução aquosa de ácido clorídrico 0,05 M e titulada com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 M está apresentada na Figura 15. O primeiro segmento linear, corresponde à neutralização do HCl presente em excesso na solução; o segundo representa a neutralização dos grupamentos amino-protonados da quitosana e o terceiro, refere-se ao excesso de base, passado o ponto final da titulação.

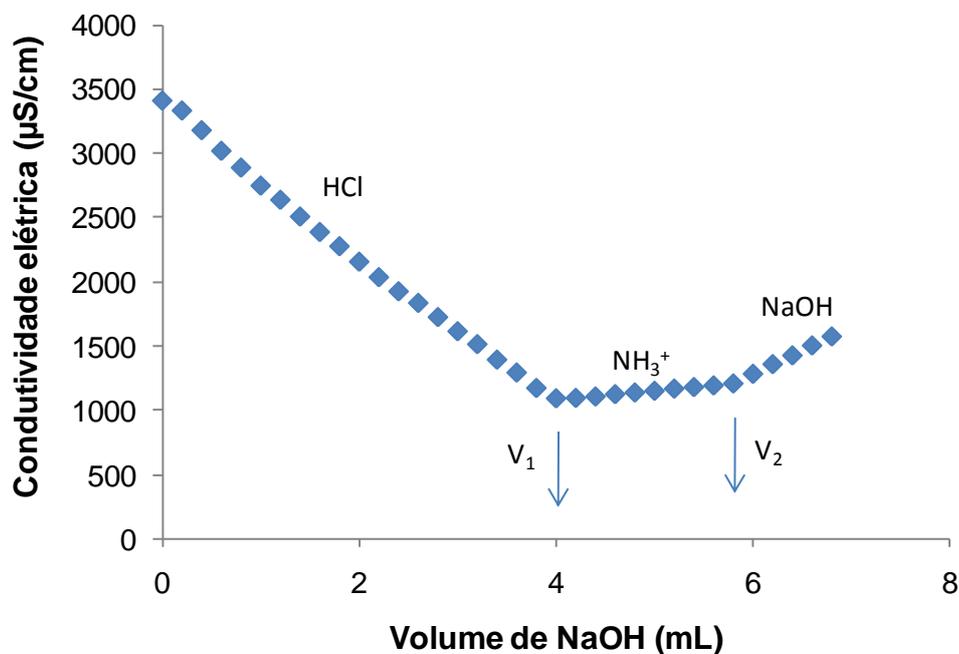


Figura 15. Curva de titulação condutimétrica para determinação do grau de desacetilação médio da quitosana comercial utilizada.

Por extrapolação, foram determinados os pontos de inflexão da curva ( $V_1$  e  $V_2$ ), os quais representam o volume de solução de NaOH necessário para a neutralização dos grupos  $\text{NH}_3^+$  da quitosana. O grau de desacetilação médio obtido foi de  $76,5 \pm 5 \%$ , estando dentro da faixa comercial normalmente encontrada, que é de 60 – 90 % (SANTOS, 2006).

### 4.1.2 Espessura

Os filmes de quitosana obtidos utilizando os ácidos láctico e acético apresentaram espessuras diferentes para a mesma gramatura, os resultados estão apresentados na Tabela 3. Conforme pode ser observado na tabela, os filmes preparados com o ácido láctico ficaram mais espessos do que aqueles com o ácido acético. O ácido láctico pode estar agindo como um agente plastificante na solução, o que pode ser observado visualmente (Apêndice A) e confirmado na avaliação das propriedades mecânicas que será apresentada no decorrer dos resultados (NIAMSA; BAIMARK, 2009). Os plastificantes possuem baixa massa molar, ocupando os espaços intermoleculares entre as cadeias do polímero, afastando-as umas das outras, diminuindo a retração das cadeias e aumentando o volume livre, podendo aumentar a espessura dos filmes (DE OLIVEIRA, 2013; DENARI, 2014). O ácido láctico apresenta massa molar semelhante ao do glicerol, um dos plastificantes mais utilizados na fabricação de filmes (GÓMEZ-GUILLEN et al., 2009), sendo 90 e 92 g mol<sup>-1</sup>, respectivamente, o que também indica a possibilidade do ácido láctico estar atuando de forma semelhante ao glicerol na estrutura dos filmes. Cabe salientar que a espessura é um parâmetro muito importante, pois está relacionada com outras propriedades e características do material, como permeabilidade e propriedades mecânicas.

Tabela 3. Espessura dos filmes de quitosana fabricados com os ácidos acético e láctico, na gramatura de 0,34 g cm<sup>-2</sup>.

Filmes	Espessura (µm)
AC	24 ± 5 <sup>b</sup>
LAC	38 ± 8 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas entre as amostras pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Esta ação plastificante dos filmes fabricados com o ácido láctico também pode estar relacionado com a presença de um grupo hidroxila (OH) a mais em relação ao ácido acético, aumentando não só os espaços intermoleculares entre as cadeias do polímero, mas também a sua mobilidade (CRUZ et al., 2016). Uma outra explicação pode estar relacionada com o pKa dos ácidos; o ácido acético apresenta um maior valor de pKa, de 4,75, enquanto que o ácido láctico apresenta pKa de 3,85, indicando ser um ácido mais forte e com maior tendência para ionizar-se. Assim, quando a quitosana é solubilizada com o ácido láctico, ocorre a presença de um maior número de grupos NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, os quais podem permanecer em maior quantidade após a secagem, gerando uma maior repulsão entre as cadeias poliméricas

(GHASEMI et al., 2015), acarretando numa maior espessura final dos filmes. Cabe salientar que o pH das soluções formadoras de filme para o ácido acético e para o ácido láctico foi de 3,6 e 2,8, respectivamente.

#### 4.1.3 Análise termogravimétrica

Na Figura 16 está apresentado o termograma e o DTG para a quitosana (em pó). Observa-se que a quitosana apresenta dois estágios de perda de massa sob atmosfera de  $N_2$ , como pode ser visualizado nas curvas de perda de massa (TG) e da derivada da perda de massa (DTG). A primeira, entre 25 - 200 °C, correspondente à perda de água adsorvida e fracamente ligada ao material; a segunda, entre 250 - 350 °C correspondente à desidratação dos anéis sacarídeos, despolimerização e decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas do polímero (DE BRITTO; CAMPANA-FILHO, 2007; TRIPATHI; MEHROTRA; DUTTA, 2010b). Essa segunda degradação está associada com a pirólise da matriz polimérica da quitosana (MA et al., 2013). A temperatura de máxima degradação, obtida pela curva DTG, foi de aproximadamente 305 °C, estando de acordo com resultados já citados na literatura, que apresentam valores variando entre 305,5 °C e 311 °C (FIORI et al., 2014; MA et al., 2013; MATET et al., 2013). Os valores podem ser um pouco diferentes devido à variabilidade nas características da quitosana, por exemplo, em relação ao GD.

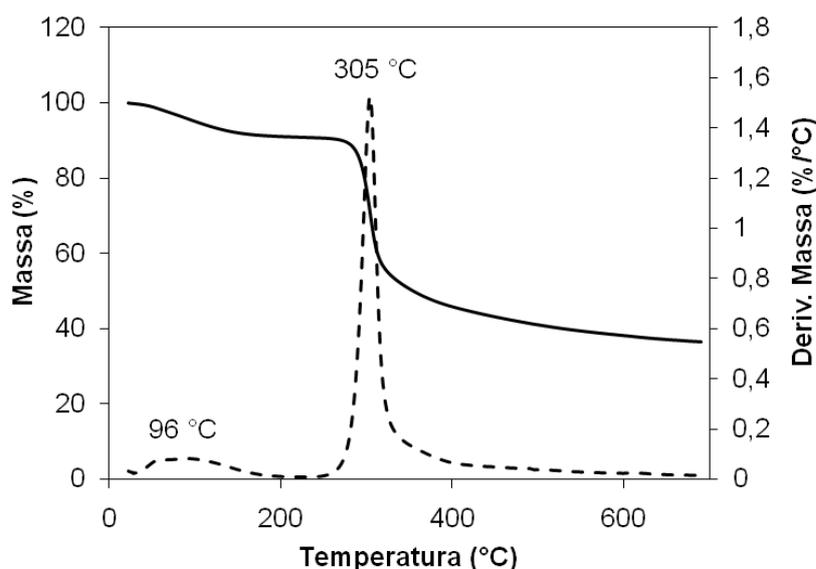


Figura 16. Curvas de TG e DTG para a quitosana em pó (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de  $N_2$  = 50 mL/min).

O resultado da análise de TG para os filmes produzidos com ácido lático e ácido acético está apresentado na Figura 17 e na Figura 18, respectivamente. Para ambos os filmes são observados três estágios de degradação. A maior perda de massa ocorre nas temperaturas de aproximadamente 280 °C para os filmes produzidos com ácido lático e 286 °C para os filmes produzidos com ácido acético. Em comparação com a quitosana em pó, observa-se que os filmes solubilizados com os diferentes ácidos apresentaram menor estabilidade térmica, principalmente quando se avalia a temperatura de máxima taxa de degradação. Também pode-se observar que o filme produzido com o ácido acético (Figura 18) apresentou maior estabilidade térmica na máxima degradação, com perda de massa de aproximadamente 35 % se comparado com o filme produzido com o ácido lático (Figura 17), o qual apresentou uma perda de massa de aproximadamente 55 %. Vale ressaltar que o percentual de resíduo para os filmes foi menor daquele encontrado para a quitosana em pó, a qual apresentou um residual próximo a 40 % a 700 °C. Para os filmes preparados com ácido lático e acético, o percentual de resíduo ficou em 20 % e 30 % respectivamente, o que também indica uma menor estabilidade térmica dos filmes em comparação com a quitosana em pó, na qual o resíduo foi de aproximadamente 40 % (HU; WANG; WANG, 2016).

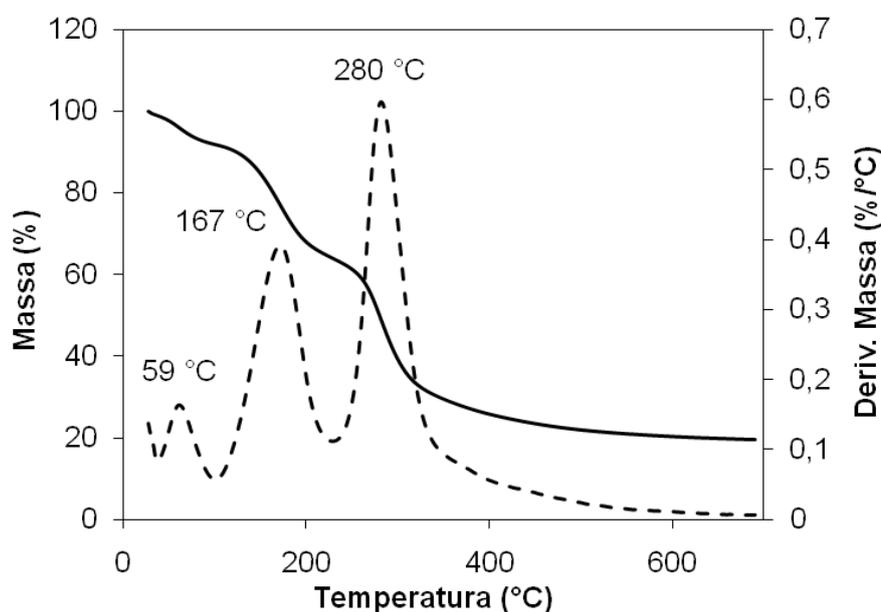


Figura 17. Curvas de TG e DTG para o filme à base de quitosana fabricado com o ácido lático (LAC) (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N<sub>2</sub> = 50 mL/min).

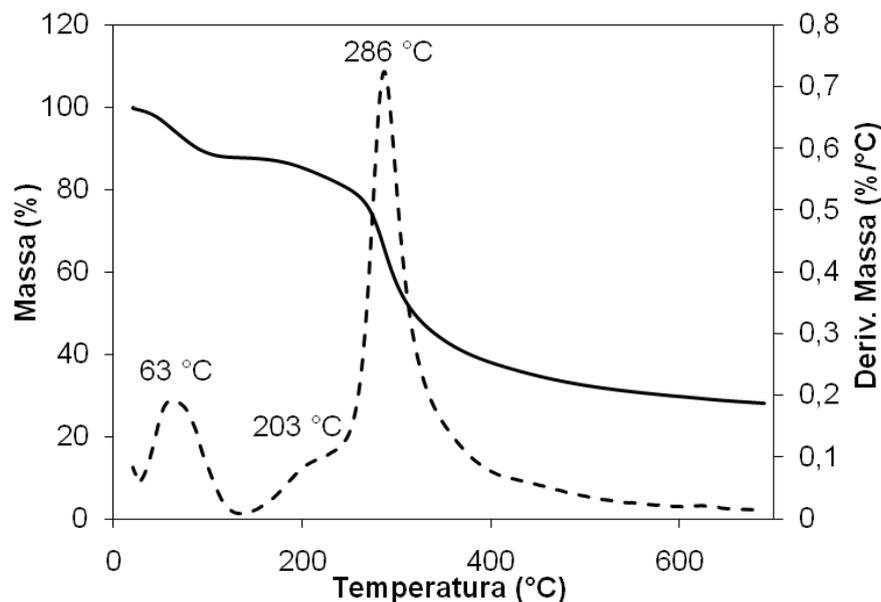


Figura 18. Curvas de TG e DTG para o filme à base de quitosana fabricado com o ácido acético (AC) (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N<sub>2</sub> = 50 mL/min).

Para o filme utilizando como solvente o ácido láctico, Figura 17, observam-se duas etapas de perda de massa dentro da faixa de 25 – 200 °C, a primeira relativa à perda de umidade e a segunda possivelmente referente ao ácido remanescente, uma vez que o lactato inicia sua degradação em aproximadamente 122 °C (DENARI, 2014). Quinayá et al. (2009) estudaram a degradação térmica do ácido L-láctico, encontrando a região de 127 – 185 °C como a de máxima taxa de degradação. No termograma do filme preparado com ácido acético (Figura 18), também percebe-se a primeira etapa referente à perda da umidade, e ainda uma segunda etapa, em aproximadamente 203 °C, a qual pode ser atribuída à perda de água adsorvida ou ligada ou também a um residual de ácido acético, que vaporiza em temperaturas inferiores a 250 °C (MATET et al., 2013). Esse resultado é semelhante ao encontrado por Lewandowska (2009), que também estudou filmes de quitosana preparados com ácido acético.

Além de possuir um grupo OH a mais, o ácido láctico também apresenta baixa volatilidade (CASTILLO MARTINEZ et al., 2013), permanecendo em maior quantidade na estrutura do filme mesmo após a secagem, podendo também ser uma explicação para o seu efeito plastificante, diminuindo também a estabilidade térmica do material formado.

#### 4.1.4 Propriedades mecânicas

Pela análise das propriedades mecânicas, comparando os diferentes ácidos, percebe-se que a natureza do solvente utilizado influenciou nas características dos filmes produzidos, como pode-se observar através das curvas tensão *versus* deformação apresentadas nas Figuras 19 e 20.

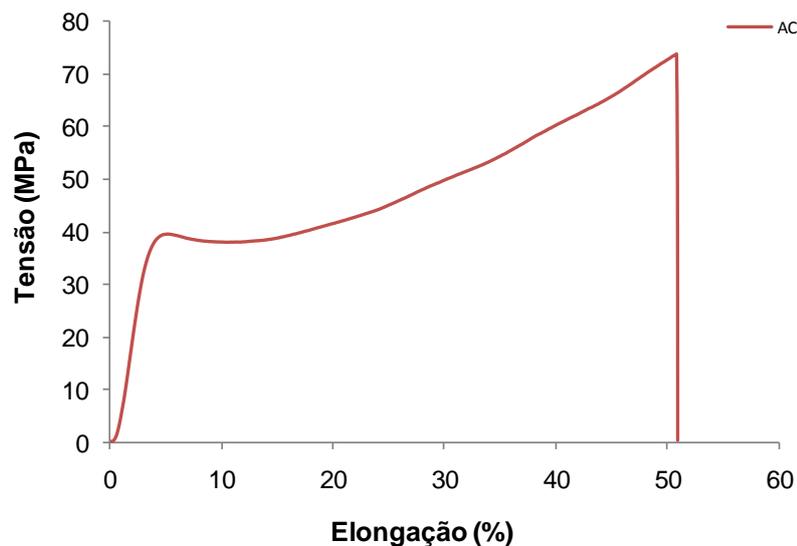


Figura 19. Gráfico de tensão *versus* deformação para o filme fabricado utilizando como solvente o ácido acético (AC).

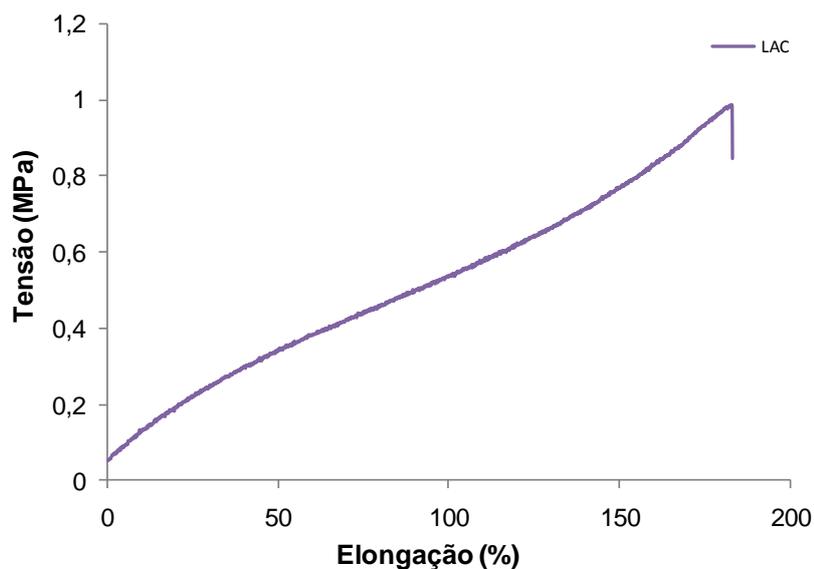


Figura 20. Gráfico de tensão *versus* deformação para o filme fabricado utilizando como solvente o ácido láctico (LAC).

Conforme demonstrado nos resultados da Tabela 4, os filmes de quitosana fabricados com o ácido acético apresentaram maior tensão de ruptura, maior módulo de Young e menor percentual de deformação, o que demonstra maior resistência à deformação e à ruptura, comportamento característico de um material mais rígido. Para os filmes preparados com o ácido láctico, houve um alto percentual de alongação, resultando em um material mais dúctil e com maior elasticidade, quando se compara com os filmes preparados com ácido acético, comprovando este efeito plastificante.

Tabela 4. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana preparados com os ácidos acético e láctico, na gramatura de 0,34 g cm<sup>-2</sup>.

Filmes	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
AC	45 ± 3	1133 ± 187	67 ± 10
LAC	202 ± 27	0,83 ± 0,05	1,05 ± 0,1

Peh, Khan & Ch'ng (2000) também avaliaram as propriedades mecânicas de filmes de quitosana, encontrando maior percentual de alongação, menor rigidez e menor tensão de ruptura quando o ácido láctico foi utilizado como solvente, em comparação aos filmes preparados com o ácido acético.

Esses resultados de propriedades mecânicas corroboram com os encontrados nos trabalhos de Velásquez-Cock et al. (2014) e Ma et al. (2013a), que obtiveram valores de tensão de ruptura e MY inferiores a 2,0 MPa para filmes de quitosana fabricados com ácido láctico e 64,6 MPa e 2,1 GPa para filmes com ácido acético, respectivamente.

#### 4.1.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FTIR da quitosana em pó e dos filmes fabricados com o ácido láctico e o ácido acético, Figura 21, indicaram que o processo de solubilização com diferentes ácidos modificou a estrutura química da quitosana. No espectro da quitosana em pó, pode-se observar a banda referente ao OH, entre 3000 e 3500 cm<sup>-1</sup>, C=O de amidas em 1650 cm<sup>-1</sup>, aminas e amidas secundárias em 1560 cm<sup>-1</sup>, a ligação C-O-C do anel sacarídeo em 1150 cm<sup>-1</sup> e, na região de 900 a 1100 cm<sup>-1</sup>, estruturas de polissacarídeos, característicos da estrutura química da quitosana (NEGRETA et al., 2015).

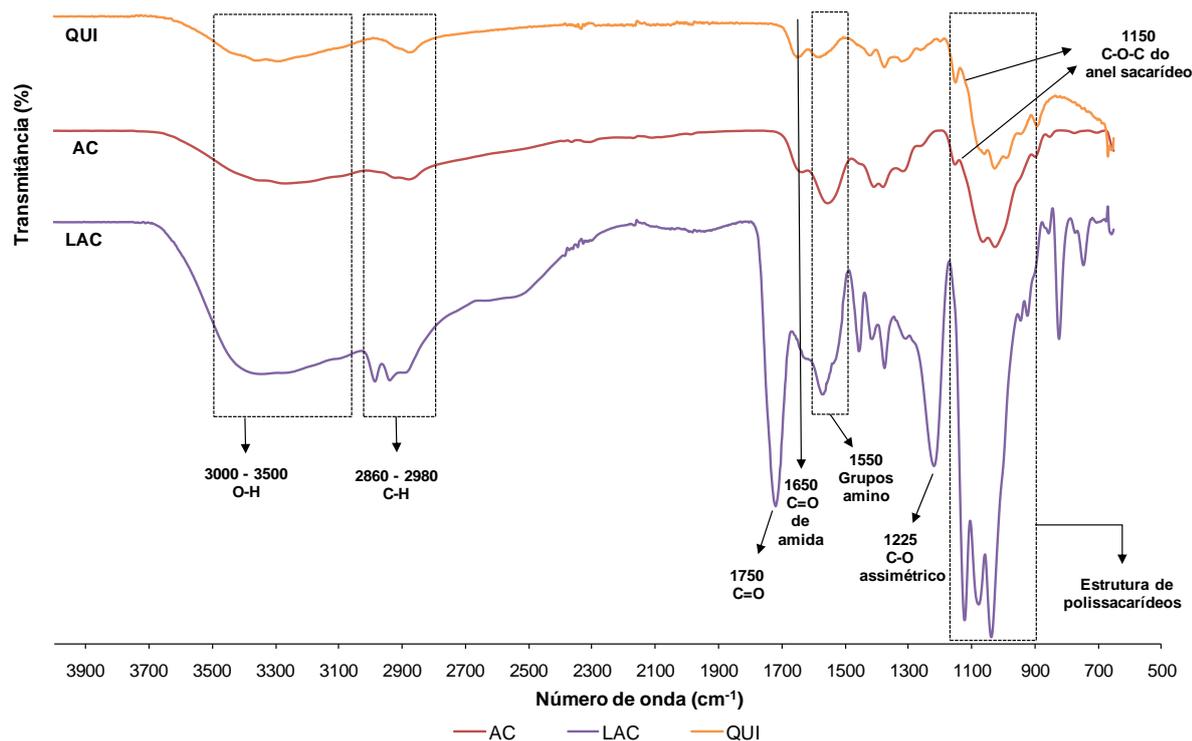


Figura 21. Espectros de FTIR da quitosana em pó (QUI) e dos filmes produzidos com os solventes ácido acético (AC) e ácido láctico (LAC).

De acordo com o espectro de FTIR dos filmes fabricados com o ácido láctico, houve uma maior modificação da estrutura em relação ao polímero base. Observou-se, além das bandas referentes à quitosana, também algumas específicas do ácido, como C=O em  $1725\text{ cm}^{-1}$ , referente ao lactato, e C-O assimétrico em  $1225\text{ cm}^{-1}$ . Ainda, foi possível observar uma maior intensidade das bandas na região de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a protonação dos grupos amino para ambos os filmes (TAKARA; MARCHESI; OCHOA, 2015). A interação dos ácidos com a quitosana pode ser observada pelo deslocamento destas bandas correspondentes ao grupamento amina. Niamsa & Baimark (2009) reportam que este deslocamento pode ocorrer devido às ligações de hidrogênio entre o grupo amina da quitosana e as carbonilas dos ácidos.

#### 4.1.6 Cristalinidade

Foram realizadas análises de DRX da quitosana e dos filmes fabricados com ambos os ácidos para avaliar a cristalinidade dos materiais formados. Na Figura 22 estão apresentados os difratogramas obtidos para as amostras em questão.

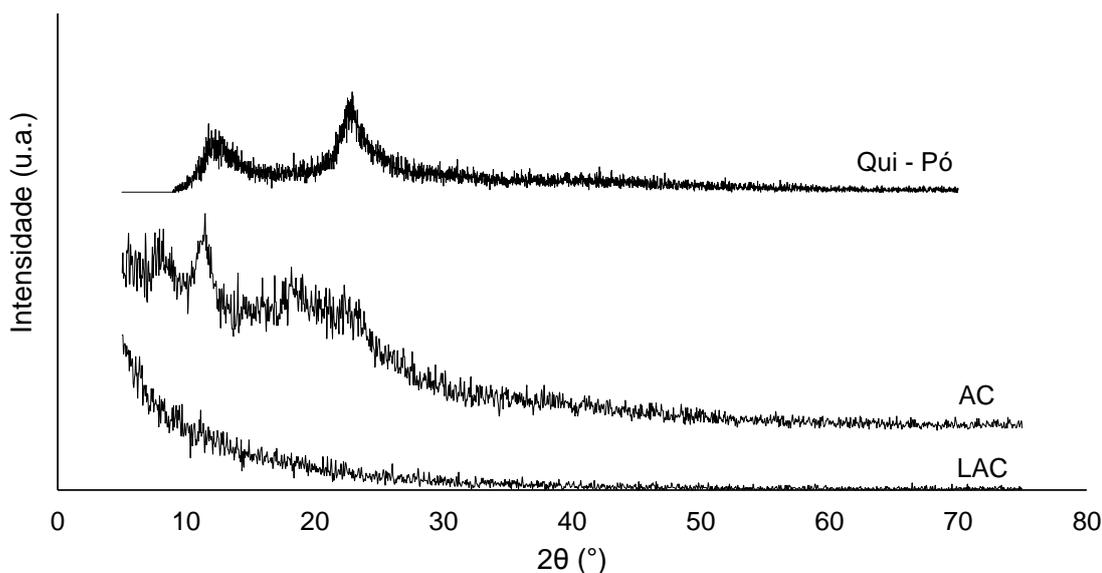


Figura 22. Difratograma de DRX para a quitosana em pó e para os filmes fabricados com o ácido acético (AC) e com o ácido láctico (LAC).

Observa-se que o difratograma da quitosana em pó mostrou a presença de duas regiões cristalinas, com picos próximos a  $10^\circ$  e  $20^\circ$ . O filme AC também apresentou pico referente à região cristalina, próximo dos  $10^\circ$ . Este pico em  $10^\circ$  representa cristais hidratados devido à integração de moléculas de água na rede polimérica; a presença dos grupos acetamido permite a formação de ligações de hidrogênio, o que faz com que as moléculas de água possam ser facilmente integradas, formando cristais hidratados (EPURE et al., 2011; KITTUR; VISHU KUMAR; THARANATHAN, 2003). Já o filme LAC apresentou um difratograma referente a um material amorfo, o que pode estar relacionado com a característica plastificante do ácido láctico, corroborando com os resultados encontrados anteriormente, uma vez que a incorporação de plastificantes em filmes resulta em materiais amorfos (MATET et al., 2013).

#### 4.1.7 Grau de inchamento

Os filmes de quitosana produzidos com os diferentes ácidos foram submetidos a testes de inchamento com água. Essa caracterização é importante tendo em vista a aplicação desses filmes em processos com membranas para a separação de solutos presentes em soluções aquosas, onde o alto grau de inchamento da membrana diminui a estabilidade de forma e, como consequência, diminui o seu desempenho, uma vez que esse inchamento pode favorecer a passagem de solutos. Considerando outra possível aplicação desses filmes

como embalagens de alimentos, esse inchamento também inviabilizaria a sua utilização, uma vez que a grande maioria dos alimentos apresentam elevada atividade de água.

Todos os filmes produzidos à base de quitosana, sem reticulação, solubilizaram após 24 h de imersão, não sendo possível a sua pesagem. A partir desse resultado, buscou-se como alternativa o uso de um agente reticulante para a quitosana, uma vez que a reticulação promove, além de novas ligações, a interligação das cadeias poliméricas da quitosana, deixando as cadeias poliméricas com menor mobilidade, além de reduzir a quantidade de grupos  $\text{NH}_2$  livres, também melhorando a resistência à solubilidade em água e a capacidade de inchamento (LI et al., 2013; MARQUES et al., 2016; TASSELLI et al., 2013; VAN DEN BROEK et al., 2015).

## Parte 2 - Influência da concentração do agente reticulante no grau de inchamento e nas propriedades mecânicas dos filmes de quitosana

### 4.2.1 Caracterização dos filmes reticulados

#### Espessura

Primeiramente, foram avaliadas as espessuras dos filmes obtidos utilizando diferentes concentrações do agente reticulante, conforme os resultados apresentados na Tabela 5. A reação de reticulação não influenciou na espessura dos filmes formados, não sendo observadas diferenças significativas entre os valores das espessuras dos filmes com as diferentes concentrações de glutaraldeído, para ambos os ácidos testados. Este resultado é positivo para a aplicação destes filmes como membranas para separação, pois estas apresentam relação inversa entre o fluxo permeado e sua espessura.

Tabela 5. Espessura dos filmes de quitosana fabricados com ácido acético e ácido láctico, na gramatura 0,34 g cm<sup>-2</sup> e reticulados com diferentes concentrações de glutaraldeído.

Glutaraldeído (% m <sub>g</sub> /m <sub>q</sub> )	Espessura (µm)	
	Ácido Acético	Ácido Láctico
0	29 ± 5 <sup>a</sup>	38 ± 8 <sup>a</sup>
0,5	28 ± 8 <sup>a</sup>	39 ± 6 <sup>a</sup>
1	29 ± 7 <sup>a</sup>	37 ± 8 <sup>a</sup>
2	30 ± 8 <sup>a</sup>	37 ± 6 <sup>a</sup>
5	34 ± 4 <sup>a</sup>	36 ± 5 <sup>a</sup>
10	35 ± 12 <sup>a</sup>	-

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

m<sub>g</sub>/m<sub>q</sub>: massa de glutaraldeído adicionada em relação à massa de quitosana em solução.

#### Aspecto visual dos filmes reticulados

Fotografias do aspecto visual dos filmes obtidos estão apresentadas na Figura 23 e na Figura 24. A coloração dos filmes varia de transparente para amarelo para ambos os filmes (AC – acético; LAC – láctico). A cor vai ficando mais intensa com o aumento do percentual de agente reticulante adicionado, o qual apresenta coloração amarelo claro; esse comportamento também foi observado por outros autores (LI et al., 2013; ZIELIŃSKA; KUJAWSKI; CHOSTENKO, 2011). Além da coloração, também nota-se uma maior fragilidade das amostras com o aumento do grau de reticulação, percebida ao se remover

os filmes das placas de Petri. Observa-se também uma maior intensidade de cor para os filmes produzidos com o ácido láctico.

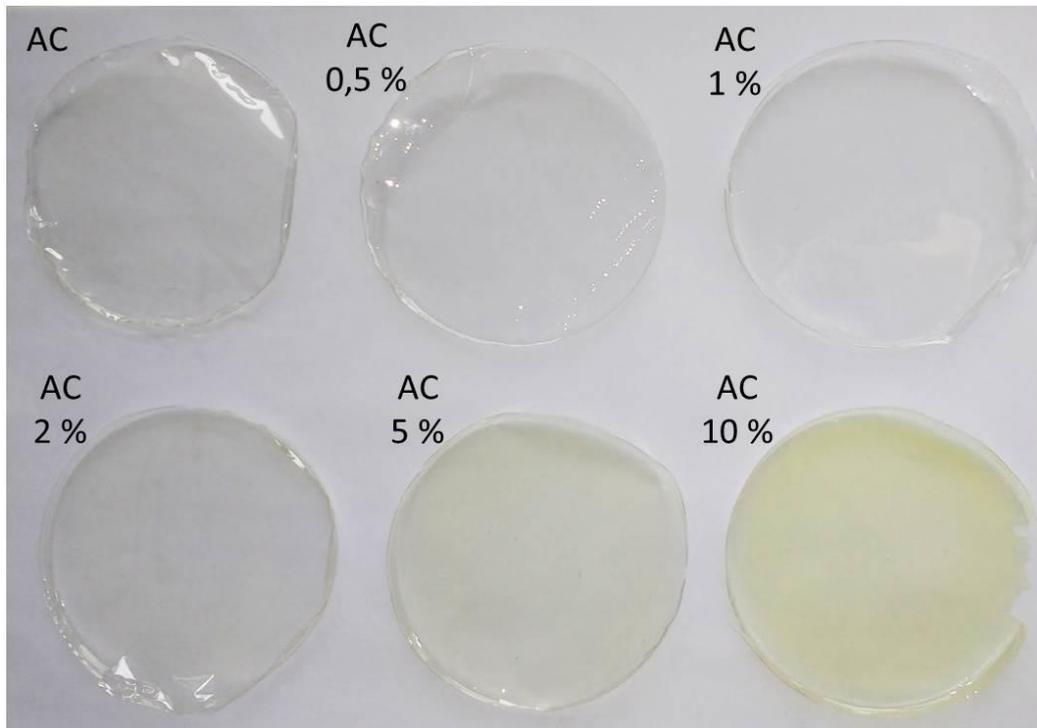


Figura 23. Fotografias dos filmes de quitosana produzidos com o ácido acético e reticulados com glutaraldeído nas concentrações de 0 % a 10 % (m/m); gramatura  $0,34 \text{ g cm}^{-2}$ .

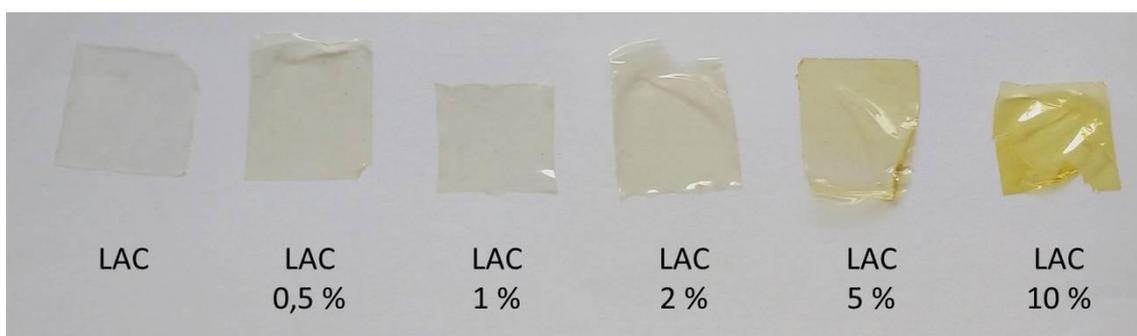


Figura 24. Fotografia dos filmes de quitosana produzidos com o ácido láctico e reticulados com glutaraldeído nas concentrações de 0 % a 10 % (m/m); gramatura  $0,34 \text{ g cm}^{-2}$ .

### **Grau de inchamento**

A influência da concentração do agente reticulante no grau de inchamento dos filmes de quitosana produzidos com ácido acético pode ser observada na Tabela 6. Para os filmes fabricados com o ácido láctico e reticulados com glutaraldeído não foi possível realizar a pesagem e medição final dos filmes, uma vez que as amostras “enrugaram”, isto é, apresentaram um comportamento muito semelhante ao filme de PVC utilizado para embalar alimentos. Vale ressaltar que ambos os filmes não reticulados solubilizam após 24 h de imersão em água destilada.

Tabela 6. Grau de inchamento dos filmes de quitosana produzidos com ácido acético reticulados e não reticulados com glutaraldeído: método gravimétrico (%) e dimensional (cm). Dimensão inicial dos filmes igual a 2 cm.

Filmes	Grau de Inchamento	
	Aumento de massa (%)	Variação na dimensão (cm)
AC	-	-
AC-0,5	1617 ± 268 <sup>a</sup>	4,0
AC-1	1122 ± 126 <sup>b</sup>	3,4
AC-2	920 ± 43 <sup>c</sup>	2,9
AC-5	571 ± 105 <sup>c,d</sup>	2,4
AC-10	235 ± 19 <sup>d</sup>	2,3

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

m<sub>g</sub>/m<sub>q</sub>: massa de glutaraldeído adicionada em relação à massa de quitosana em solução.

Com o aumento da concentração do agente reticulante o grau de inchamento dos filmes produzidos com ácido acético diminui. Esse comportamento deve-se ao fato de que a reticulação promove, além de novas ligações, a interligação das cadeias poliméricas da quitosana, reduzindo a mobilidade e, conseqüentemente, diminuindo o percentual de inchamento. Observa-se, principalmente para as amostras reticuladas com 5 e 10 % de glutaraldeído, que os valores de aumento de massa tiveram uma redução de mais de 50 % com a reticulação, obtendo-se valores das dimensões finais das amostras muito próximas ao inicial, de 2 cm.

De acordo com Tasselli et al. (2013), na reação de reticulação, os grupos NH<sub>2</sub> livres são consumidos, desta forma, a quitosana possui menor capacidade de formar ligações de

hidrogênio com moléculas de água, resultando em uma diminuição no grau de inchamento do material.

Resultado semelhante foi encontrado por Sencadas et al. (2012), que observaram que as membranas de quitosana não reticuladas com glutaraldeído solubilizaram na solução salina utilizada para a análise, enquanto as membranas reticuladas, mesmo apresentando valores próximos de 1000 % para o grau de inchamento, não foram solubilizadas.

### **Cristalinidade**

A influência da reticulação na cristalinidade dos filmes fabricados com os diferentes ácidos também foi avaliada. Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados os difratogramas para os filmes reticulados fabricados com o ácido acético e com o ácido láctico, respectivamente.

Para os filmes fabricados com o ácido acético, observa-se que o processo de reticulação tornou os filmes amorfos (Figura 25), comportamento já observado na literatura (BEPPU et al., 2007; MONTEIRO; AIROLDI, 1999). Conforme já comentado, a presença dos grupos  $\text{NH}_2$  na cadeia polimérica provoca a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, o que resulta na cristalinidade do material (EPURE et al., 2011). Na reticulação ocorre a ligação entre os grupos  $\text{NH}_2$  da quitosana e a carbonila do glutaraldeído, diminuindo estas ligações de hidrogênio, aumentando o empacotamento das cadeias e, conseqüentemente, diminuindo a cristalinidade e até mesmo deformando a rede cristalina do material (COSTA-JÚNIOR et al., 2009). Para os filmes fabricados com o ácido láctico, a reticulação não modificou o caráter amorfo dos materiais, como pode-se visualizar nos difratogramas da Figura 26.

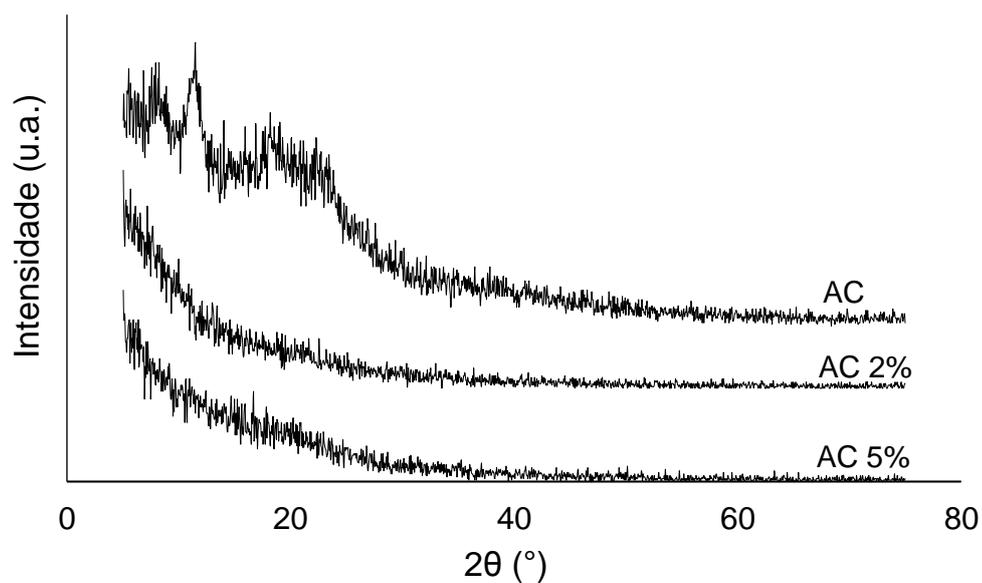


Figura 25. Difratogramas de DRX para os filmes de quitosana fabricados com o ácido acético; filme não-reticulado (AC) e filmes reticulados com 2 (AC-2 %) e 5 % (m/m) de glutaraldeído (AC-5 %).

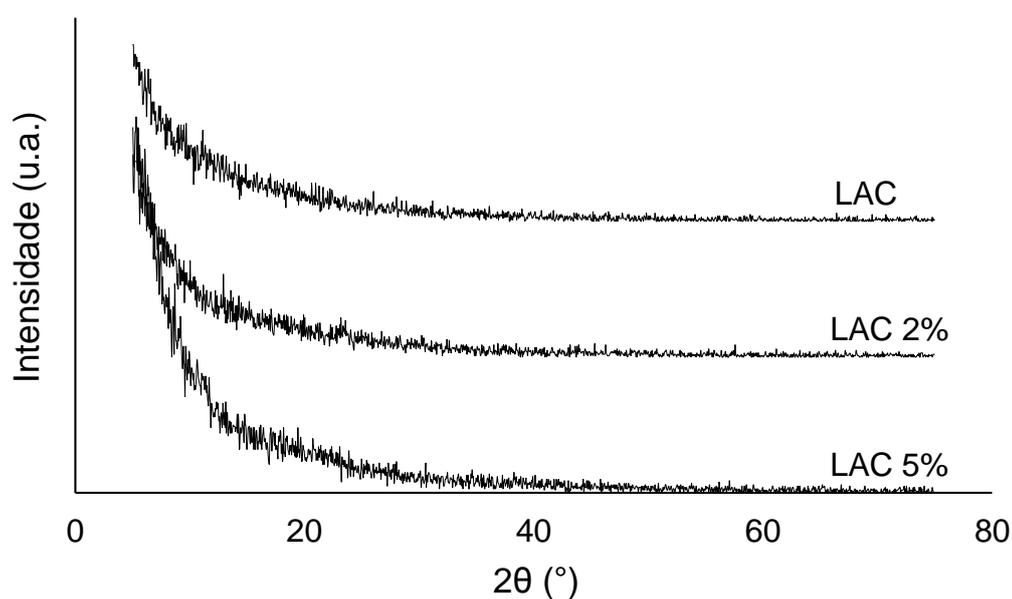


Figura 26. Difratogramas de DRX para os filmes de quitosana fabricados com o ácido láctico; filme não-reticulado (LAC) e filmes reticulados com 2 (LAC-2 %) e 5 % (m/m) de glutaraldeído (LAC-5 %).

### Propriedades mecânicas

Na Tabela 7 e na Tabela 8 estão apresentados os resultados das análises das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana preparados com ácido acético e ácido láctico reticulados com glutaraldeído, respectivamente. Para os filmes de quitosana preparados com ácido acético, o aumento da concentração do agente reticulante resultou em menor percentual de deformação, uma vez que a reação de reticulação promove ligações cruzadas, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas. Esse efeito também foi observado no Módulo de Young para concentrações de glutaraldeído acima de 2 % (m/m), representando o aumento da rigidez com o aumento do grau de reticulação.

Para as concentrações de 0,5 e 1 % (m/m) de agente reticulante, ocorreu uma diminuição na rigidez do material verificada pelo valor do Módulo de Young (Tabela 7). Silva et. al. (2004) encontraram resultados semelhantes para as propriedades mecânicas de filmes de quitosana reticulados, onde os filmes produzidos com adição de 1 % (m/m) de glutaraldeído apresentaram redução do módulo de elasticidade quando comparados com o filme não reticulado. Observaram, também, um aumento da rigidez do polímero com o aumento da concentração de agente reticulante para 10 e 20 % (m/m). Os autores comentam que a relação entre a variação da cristalinidade e o grau de reticulação pode também ter um efeito sobre este comportamento. Sabe-se que com a reticulação, o módulo de elasticidade aumenta, entretanto, as mudanças na cristalinidade e na estrutura química dos materiais, dificultam estabelecer uma correlação de forma direta; conforme observado na análise de DRX, a reticulação diminuiu a cristalinidade do material.

Tabela 7. Propriedades mecânicas dos filmes produzidos com o ácido acético como solvente e reticulados com glutaraldeído; gramatura 0,34 g.cm<sup>-2</sup>.

Filmes	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
AC	45 ± 3 <sup>a</sup>	1133 ± 187 <sup>c,d</sup>	67 ± 10 <sup>a</sup>
AC-0,5	23 ± 9 <sup>b</sup>	1442 ± 261 <sup>b,c</sup>	41 ± 15 <sup>b</sup>
AC-1	19 ± 3 <sup>b</sup>	808 ± 76 <sup>d</sup>	34 ± 4 <sup>b</sup>
AC-2	21 ± 11 <sup>b</sup>	1988 ± 482 <sup>a,b</sup>	41 ± 8 <sup>b</sup>
AC-5	7 ± 2 <sup>b,c</sup>	1912 ± 75 <sup>a,b</sup>	38 ± 3 <sup>b</sup>
AC-10	3 ± 1 <sup>c</sup>	2088 ± 85 <sup>a</sup>	30 ± 9 <sup>b</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

m<sub>g</sub>/m<sub>q</sub>: massa de glutaraldeído adicionada em relação à massa de quitosana em solução.

A tensão de ruptura diminuiu com o grau de reticulação, mas não apresentou diferenças estatisticamente significativas para a faixa de concentrações de reticulante adicionado. Ainda, pela curva de tensão *versus* deformação (Figura 27) observa-se a mudança no comportamento do filme. A reticulação torna a estrutura do material mais frágil, uma vez que a amostra rompeu antes mesmo de atingir a região plástica, mostrando uma baixa capacidade de absorver deformações permanentes (HIBBELER, 2004).

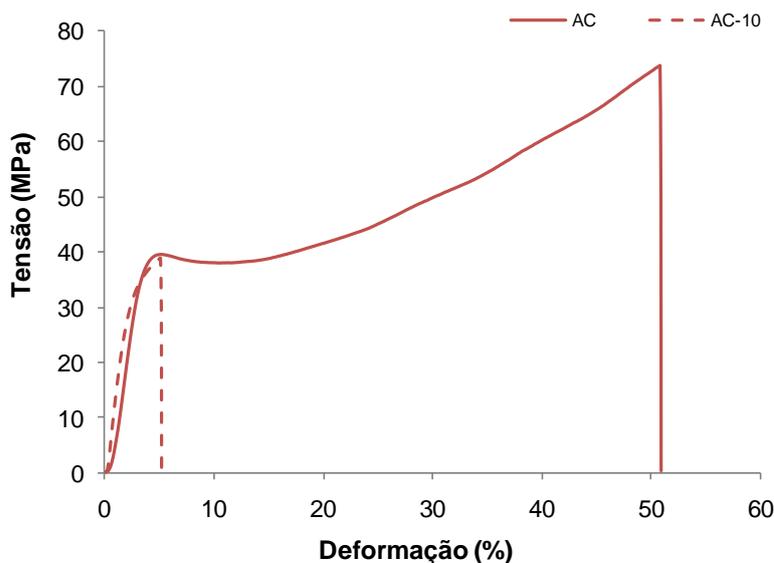


Figura 27. Tensão *versus* deformação para o filme de quitosana produzido com ácido acético não-reticulado e reticulado com 10 % (m/m) de glutaraldeído.

Para os filmes de quitosana produzidos com o ácido láctico, Tabela 8, percebe-se o mesmo comportamento apresentado pelos filmes com o ácido acético: a diminuição da alongação com o aumento da concentração de agente reticulante e o aumento da rigidez para maiores concentrações de glutaraldeído. Esse aumento é significativo quando a concentração de glutaraldeído passa de 2 para 5 % (m/m), embora já se observe um indício de aumento da rigidez do material mesmo não apresentando diferença estatística em relação às concentrações de 0,5 e 1 % (m/m). Também para os filmes preparados com o ácido láctico não foi observada alteração na tensão de ruptura para as concentrações de agente reticulante testadas.

Tabela 8. Resultados das análises de propriedades mecânicas dos filmes de quitosana fabricados utilizando como solvente solução de ácido láctico 1 % (v/v) e reticulados com glutaraldeído (gramatura 0,34 g.cm<sup>-2</sup>).

Filme	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
LAC	202 ± 27 <sup>a</sup>	0,83 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,05 ± 0,1 <sup>a,b</sup>
LAC-0,5	77 ± 10 <sup>b</sup>	0,95 ± 0,19 <sup>b</sup>	1,5 ± 0,6 <sup>a</sup>
LAC-1	53 ± 6 <sup>b,c</sup>	0,89 ± 0,29 <sup>b</sup>	1,0 ± 0,4 <sup>a,b</sup>
LAC-2	25 ± 2 <sup>c,d</sup>	3,5 ± 0,8 <sup>b</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>a,b</sup>
LAC-5	6 ± 1 <sup>d</sup>	13 ± 2,3 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,2 <sup>b</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

m<sub>g</sub>/m<sub>q</sub>: massa de glutaraldeído adicionada em relação à massa de quitosana em solução.

Cabe salientar que nos filmes produzidos com o ácido láctico e reticulados com 10 % (m/m) de glutaraldeído, ocorreu um enrugamento dos filmes, indicando que houve uma retração das cadeias poliméricas, tornando as amostras muito frágeis, impossibilitando a análise de propriedades mecânicas, como pode ser visualizado na Figura 28.



Figura 28. Aspecto visual dos filmes fabricados com ácido láctico não reticulado (a) e reticulado com 10 % (m/m) de glutaraldeído (b).

### **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho dos filmes produzidos com ácido acético e ácido láctico não reticulados e reticulados com 10 % (AC-10) e 5 % (LAC-5) (m/m) de glutaraldeído estão apresentados na Figura 29. Foram analisados os filmes produzidos com as maiores concentrações de agente reticulante para cada ácido, com o objetivo de facilitar a visualização das modificações químicas.

Como discutido no Capítulo 2, um possível mecanismo de reticulação da quitosana ocorre em seus grupos amina. Desta forma, era esperada a formação de uma banda referente à ligação C=N (entre os grupamentos amina da quitosana e da carbonila presente no glutaraldeído), em  $1650\text{ cm}^{-1}$  (DE OLIVEIRA, 2013). Nesta região, percebe-se um leve aumento na intensidade das bandas para os filmes reticulados, sendo um indício de que ocorreu a reticulação através desse mecanismo. Para uma melhor visualização, na Figura 29 (a) e (b) está apresentado um aumento dessa região.

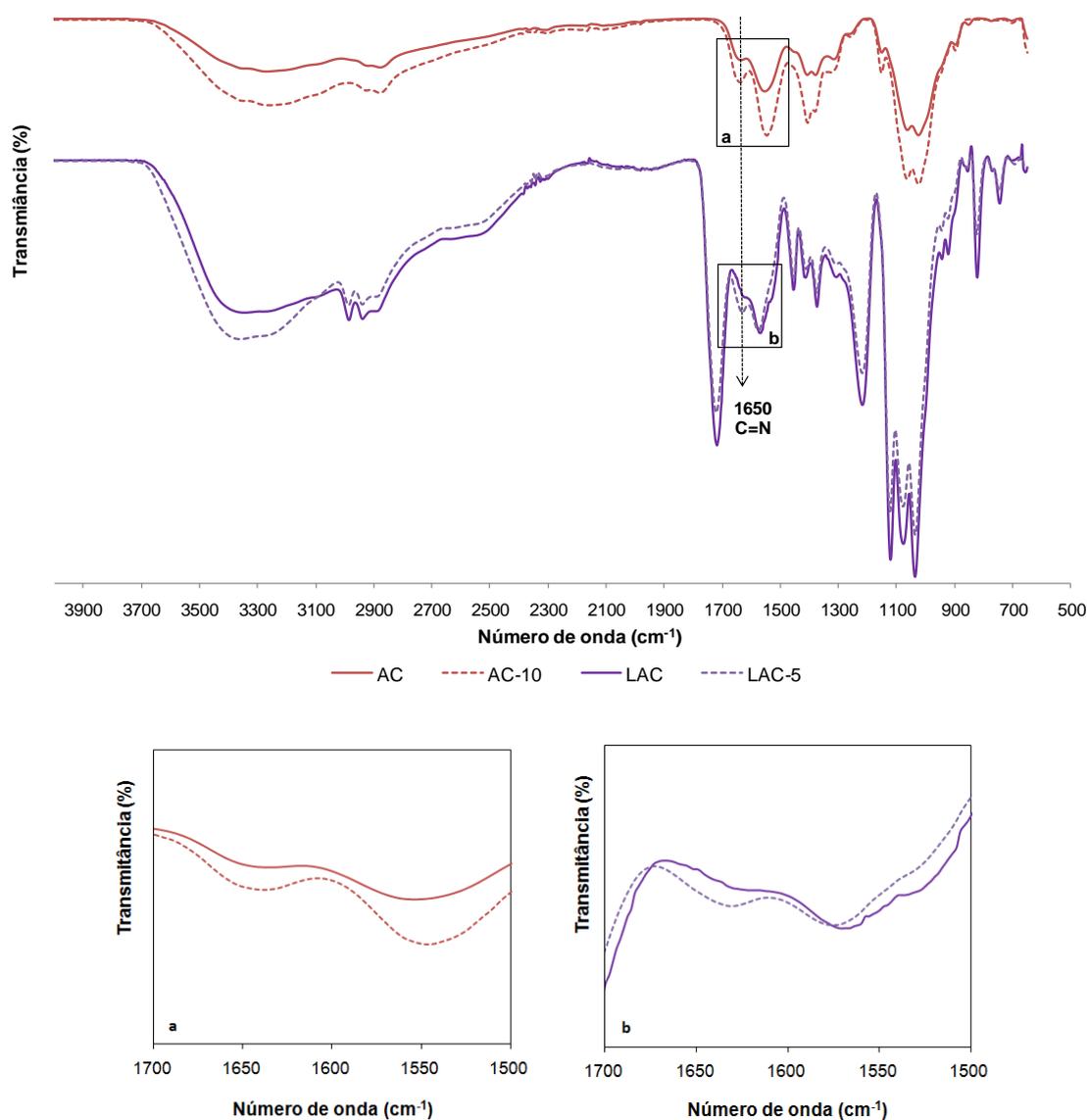


Figura 29. Espectros de infravermelho para os filmes de quitosana produzidos com (a) ácido acético com e sem reticulação (10% (m/m)) e (b) ácido lático com e sem reticulação (5 % (m/m)); Os espectros (a) e (b) correspondem ao aumento da região próxima às bandas em  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C=N).

### Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de perda de massa (TG) e da primeira derivada da perda de massa (DTG) (Figura 30) para os filmes de quitosana produzido com o ácido acético não-reticulados (AC) e reticulados com 5 % ( $m_g/m_q$ ) de glutaraldeído (AC-5) apresentam dois eventos térmicos. Foram avaliados os maiores percentuais de reticulação para melhor visualizar possíveis modificações; como a concentração de 5 % (m/m) foi a maior utilizada para os filmes com ácido láctico, esta também foi a utilizada na análise dos filmes com ácido acético. O primeiro evento térmico, como discutido anteriormente, refere-se à perda de água (TRIPATHI; MEHROTRA; DUTTA, 2010b) e o segundo, onde ocorre a máxima perda de massa, apresenta um pequeno aumento no valor da temperatura, de 286 °C para 288 °C, o que pode estar relacionado com a reticulação da quitosana, aumentando a sua estabilidade térmica (JAWAD; NAWI, 2012; NETO et al., 2005).

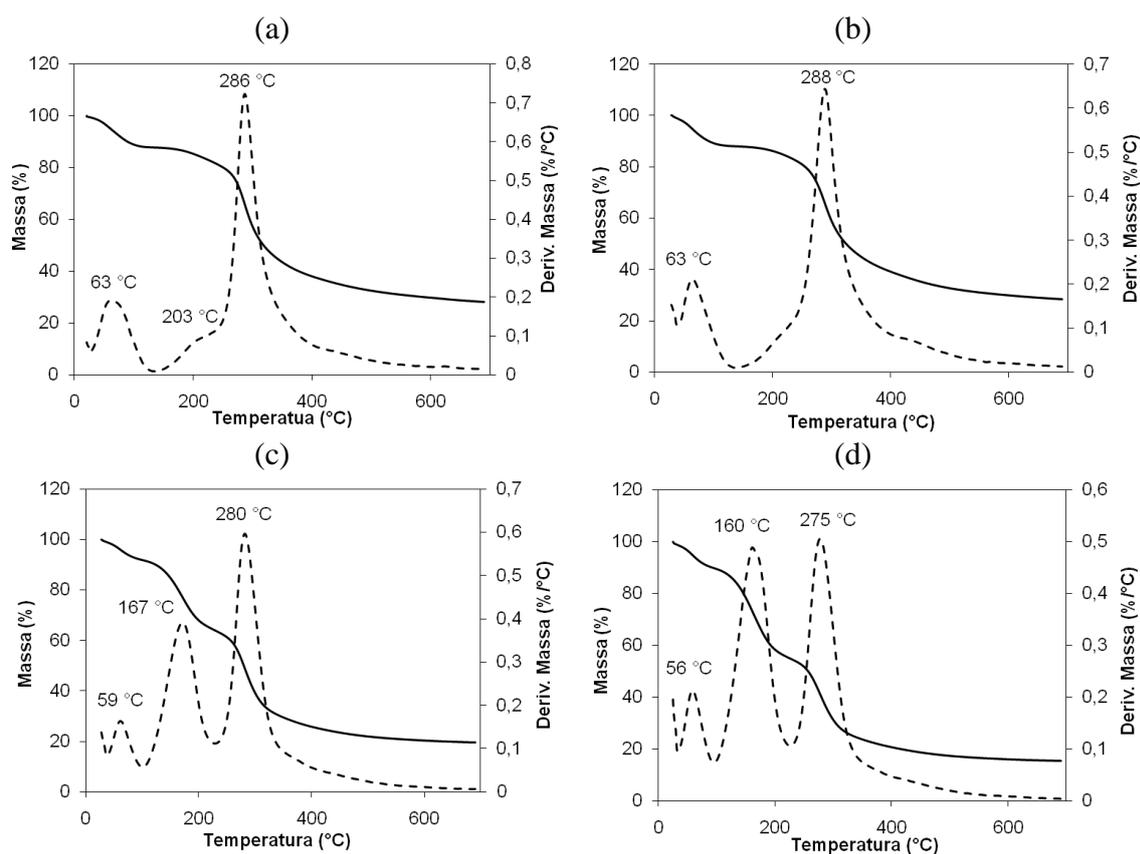


Figura 30. Curvas de TG e DTG dos filmes de quitosana produzidos com ácido acético não-reticulado (a) e reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído (b) e dos filmes produzidos com ácido láctico não-reticulado (c) e reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído (d); (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de  $N_2$  = 50 mL/min).

Também em relação aos filmes fabricados com o ácido acético, pode-se observar uma redução no pico de 203 °C, que provavelmente está relacionado ao ácido remanescente. Isto pode ser devido à diminuição dos grupos amino livres e do maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas, diminuindo a afinidade do filme com a água e também a quantidade de ácido residual na sua estrutura.

Para os filmes produzidos com ácido láctico (LAC) e reticulado (LAC-5), ocorrem três eventos térmicos, sendo que, para o filme reticulado, os últimos dois eventos apresentaram perdas de massa acentuadas e bem semelhantes. Ocorreu uma diminuição da temperatura de máxima degradação, de 280 °C para 275 °C. Ainda, ao contrário do ocorrido com o ácido acético, permanece o pico referente ao ácido residual e em uma proporção semelhante ao pico de máxima perda de massa. Esse resultado pode ser um indício de que, para o filme reticulado, o ácido láctico permanece presente na estrutura do filme mesmo após a secagem, agindo provavelmente como um agente plastificante, ocupando os espaços vazios entre as cadeias poliméricas, diminuindo a estabilidade térmica do filme, corroborando com os resultados obtidos para as propriedades mecânicas. Matet e colaboradores (2013) avaliaram filmes de quitosana produzidos com a adição de glicerol, sorbitol e xiliol, e observaram que os filmes com a adição dos plastificantes iniciavam sua degradação em temperaturas mais baixas em relação ao filme original.

### **Caráter hidrofílico**

A hidrofiliabilidade dos filmes de quitosana com e sem agente reticulante foi avaliada pela análise do ângulo de contato utilizando o método da gota séssil. Como observado na Figura 31, os filmes de quitosana preparados com ácido acético apresentaram caráter hidrofóbico, independentemente da etapa de reticulação, apresentando ângulos de contato superiores a 90°.

No entanto, os filmes fabricados com o ácido láctico apresentaram caráter hidrofílico, com valores de ângulos de contato inferiores a 90° e, da mesma forma, não mudam a sua característica após a reticulação.

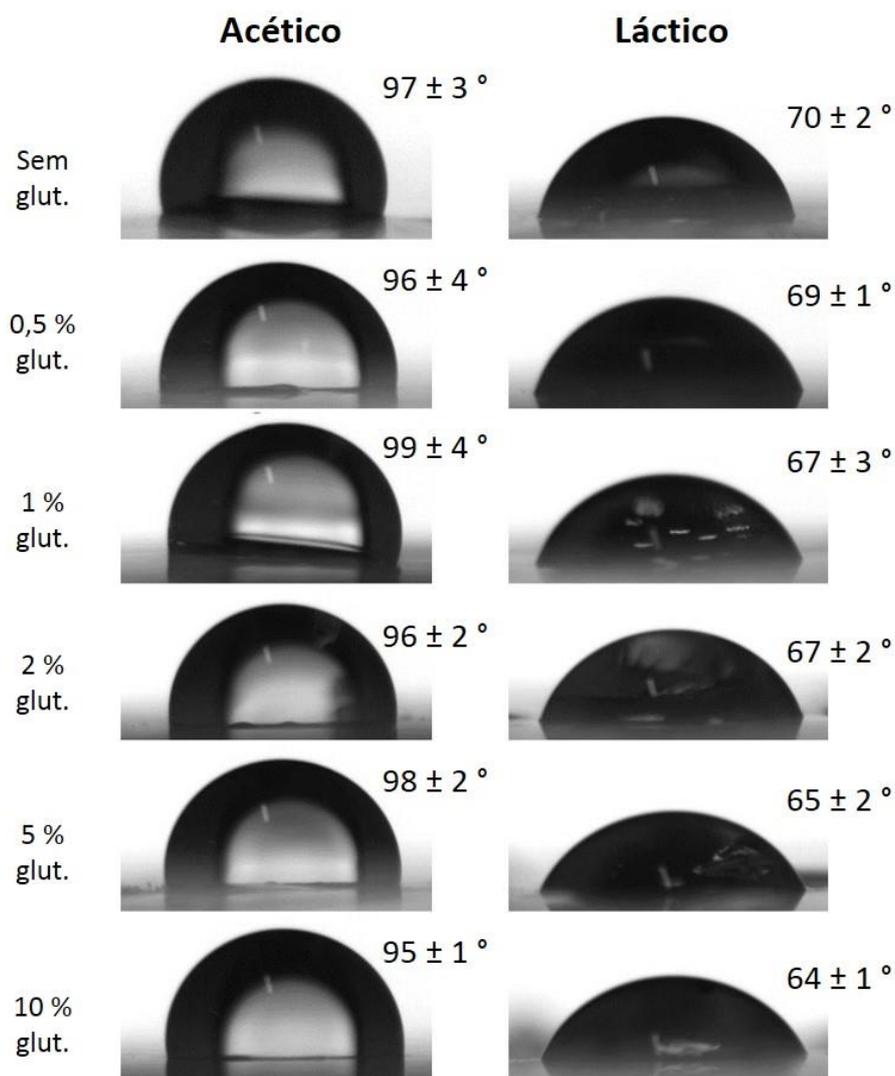


Figura 31. Fotografias da análise de ângulo de contato para os filmes de quitosana não reticulados e reticulados com glutaraldeído ( $m_g/m_q$ ), fabricados com os ácidos acético e láctico. (Fluido = água; método da gota séssil)

Para avaliar a evolução do ângulo de contato nos filmes não reticulados preparados com ambos os ácidos, acompanhou-se a análise durante o período de 1 min (Figura 32). Observou-se a alta absorção da gota de água em ambos os filmes, corroborando com os resultados da análise de inchamento, onde estes filmes solubilizaram após 24 h submersos em água destilada. Aparentemente, os filmes produzidos com o ácido láctico apresentaram maior deformação quando em contato com a água no tempo transcorrido.

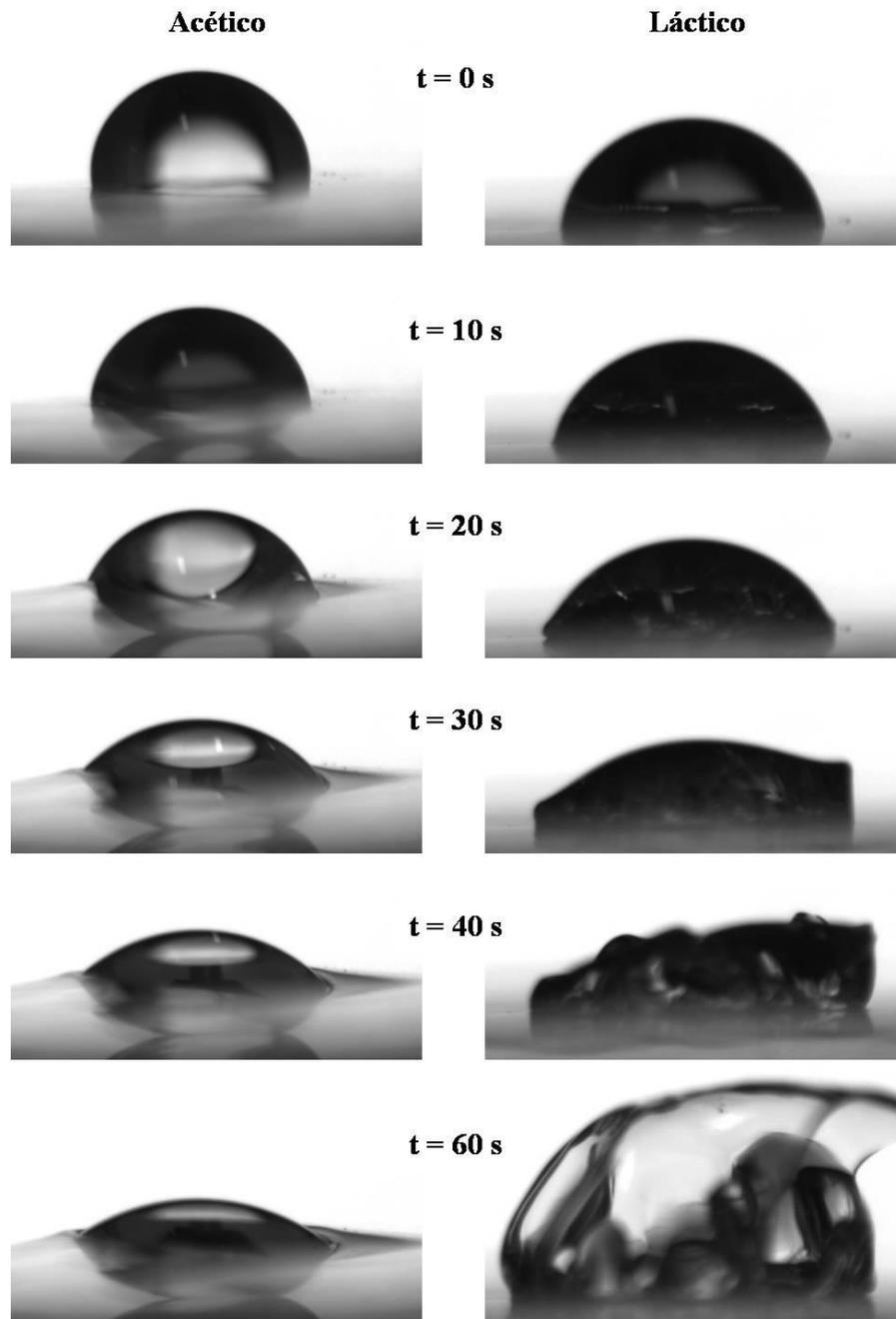


Figura 32. Fotografias da análise de ângulo de contato para os filmes de quitosana não reticulados, fabricados com os ácidos acético e láctico, ao longo de 1 min de análise.

Fluido = água destilada, método da gota séssil.



### **Parte 3 - Influência do pós-tratamento com NaOH nos filmes de quitosana produzidos com ácido acético**

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tratamento alcalino nas propriedades dos filmes, após secagem, utilizando soluções diluídas de NaOH. As concentrações de NaOH utilizadas foram de 0,05 M e 0,1 M e os intervalos de tempos de contato variaram de 5 a 60 min. Nesta etapa do trabalho apenas os filmes fabricados com o ácido acético foram avaliados, pois os filmes com ácido láctico enrugavam ao entrar em contato com a solução alcalina, modificando a sua estrutura e dificultando o seu manuseio sem causar danos. As características físico-químicas destes filmes foram avaliadas através das análises de grau de inchamento, propriedades mecânicas, FTIR, TGA e ângulo de contato e os resultados estão discutidos a seguir.

#### **4.3.1 Caracterização dos filmes pós-tratados com NaOH**

##### **Grau de inchamento**

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados do grau de inchamento para os filmes de quitosana preparados com ácido acético e tratados com soluções diluídas de NaOH. Pela análise dos resultados, pode-se observar que, independente da concentração de NaOH e do tempo de tratamento, os filmes não apresentaram alteração na sua dimensão, indicando a diminuição do grau de inchamento. Como mencionado anteriormente, para os filmes de quitosana produzidos com ácido acético e não-reticulados, houve a completa solubilização após 24 h de imersão. Em relação ao aumento de massa percentual, há uma limitação da técnica, uma vez que, mesmo após a remoção do excesso de água com papel absorvente, qualquer gotícula remanescente na superfície do filme contribui para um ganho expressivo de massa, prejudicando a avaliação do real percentual de água absorvido pela amostra.

A análise estatística mostra que apenas as amostras tratadas com a concentração de 0,05 M por 5 min e 0,1 M por 60 min apresentaram diferenças significativas no grau de inchamento; a primeira apresentou o maior ganho percentual (341 %) e a segunda apresentou o menor inchamento (181 %). Além disso, pode-se observar que entre os tratamentos com a mesma concentração de NaOH, as amostras não foram estatisticamente diferentes.

Tabela 9. Grau de inchamento dos filmes de quitosana produzidos com ácido acético e tratados com NaOH: método gravimétrico (%) e dimensional (cm).

Concentração de NaOH (M)	Tempo de Tratamento (min)	Grau de Inchamento	
		Aumento de Massa (%)	Varição na Dimensão (cm)
0,05	5	341 ± 15 <sup>a</sup>	2 x 2
0,10	5	306 ± 13 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,05	10	257 ± 28 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,10	10	288 ± 88 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,05	15	231 ± 18 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,10	15	256 ± 35 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,05	30	249 ± 60 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,10	30	215 ± 3 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,05	60	279 ± 58 <sup>a,b</sup>	2 x 2
0,10	60	181 ± 17 <sup>b</sup>	2 x 2

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Como observado, o tratamento dos filmes com NaOH tem grande influência no grau de inchamento dos filmes, visto que, mesmo na menor concentração utilizada e também para os menores tempos de tratamento, o grau de inchamento foi comparável apenas ao filme reticulado com maior percentual de glutaraldeído (235 %; 2,3 x 2,3 cm; Tabela 6). Este comportamento demonstra a importância deste pós-tratamento para a estabilidade de forma dos filmes de quitosana.

Takara, Marchese & Ochoa (2015) relataram resultados semelhantes para filmes de quitosana com e sem tratamento básico, também variando a concentração de NaOH (0,25 M, 0,5 M e 1,0 M), e observaram que os filmes não tratados solubilizaram em água. No entanto, o tratamento com NaOH reduziu o grau de inchamento dos filmes, e não foram encontradas diferenças significativas entre os filmes tratados com as soluções 0,5 M e 1,0 M de NaOH. Outros autores utilizando uma solução de 0,1 M de NaOH e um tempo de 10 min para o tratamento dos filmes de quitosana, encontraram um grau de inchamento próximo a 130 % após 24 h de imersão em uma solução salina (NaCl, 0.154 M, pH = 7.4) (Silva et al., 2004).

Uma possível explicação para este comportamento dos filmes de quitosana tratados com soluções alcalinas é o fato de a quitosana ser solúvel em meio ácido e um residual do

solvente pode ainda permanecer na estrutura dos filmes, conforme sugerido pela análise de TGA. Desta forma, ao mergulhá-los na água destilada para a análise do grau de inchamento, o meio é levemente acidificado, favorecendo a solubilização dos filmes. Possivelmente, o pós-tratamento com NaOH neutraliza o ácido residual presente nos filmes, impedindo a sua solubilização e, conseqüentemente, reduzindo o grau de inchamento (SILVA et al., 2004; TRIPATHI; MEHROTRA; DUTTA, 2009).

Com esta neutralização dos grupos  $\text{NH}_3^+$ , diminui a repulsão iônica entre as cadeias do polímero, favorecendo as interações intra-cadeia, aumentando a estabilidade do filme (LADET; DAVID; DOMARD, 2008). Com base nesses resultados, evidencia-se que o pós-tratamento com NaOH é uma etapa necessária e importante para o processo de fabricação dos filmes.

### **Propriedades mecânicas**

Na Tabela 10 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana após o tratamento com NaOH em diferentes concentrações e tempos de contato. Observa-se que o pós-tratamento alcalino reduziu a alongação e aumentou a rigidez (MY) dos filmes de quitosana em comparação ao filme sem tratamento, modificações similares às promovidas pela reticulação com glutaraldeído (Tabela 7). Esse comportamento pode estar relacionado à redução do ácido residual presente nas estruturas dos filmes, que pode atuar como plastificante, aumentando a maleabilidade e, desta forma, facilitando a deformação dos filmes. Esta redução no teor de ácido residual também aumenta o número de grupos amino não carregados, fortalecendo as ligações de hidrogênio intra-cadeia, conduzindo à formação de filmes com estrutura mais compacta e menos deformável (TAKARA; MARCHESE; OCHOA, 2015). Não foram observadas diferenças estatísticas nas propriedades mecânicas para as diferentes concentrações de NaOH e tempos de tratamento avaliados. Isto indica que o teor de ácido ainda presente nos filmes, após a secagem, é rapidamente neutralizado com NaOH em baixa concentração. Além disso, diferentemente do processo de reticulação, a tensão de ruptura após o tratamento alcalino aumentou, o que indica que esse tratamento torna os filmes menos frágeis, resistindo a maiores tensões até romper, provavelmente devido às maiores interações intra-cadeia, o que é um resultado promissor para futuras aplicações.

Tabela 10. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana não-reticulados e tratados com diferentes concentrações de NaOH (0,05 M e 0,1 M) e por diferentes tempos (5 min – 60 min).

Tratamento com NaOH	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
Sem tratamento	45 ± 3 <sup>a</sup>	1133 ± 187 <sup>d</sup>	67 ± 10 <sup>c</sup>
0,05 – 5 min	19 ± 3 <sup>b</sup>	3137 ± 170 <sup>a,b</sup>	87 ± 4 <sup>b</sup>
0,05 – 15 min	16 ± 2 <sup>b</sup>	2607 ± 142 <sup>b</sup>	80 ± 4 <sup>b,c</sup>
0,05 – 30 min	18 ± 1 <sup>b</sup>	2776 ± 112 <sup>a,b</sup>	94 ± 5 <sup>a,b</sup>
0,05 – 60 min	14 ± 3 <sup>b</sup>	3452 ± 365 <sup>a</sup>	95 ± 3 <sup>a,b</sup>
0,1 – 5 min	14 ± 4 <sup>b</sup>	2469 ± 141 <sup>b,c</sup>	90 ± 8 <sup>a,b</sup>
0,1 – 15 min	16 ± 2 <sup>b</sup>	3108 ± 612 <sup>a,b</sup>	96 ± 6 <sup>a,b</sup>
0,1 – 30 min	13 ± 5 <sup>b</sup>	3462 ± 230 <sup>a</sup>	93 ± 8 <sup>a,b</sup>
0,1 – 60 min	20 ± 4 <sup>b</sup>	1809 ± 247 <sup>c,d</sup>	106 ± 10 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

### **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Pela análise dos resultados de FTIR, apresentados na Figura 33, observa-se que, após o tratamento básico, os espectros dos filmes pós-tratados ficaram muito semelhantes entre si, ocorrendo para todos uma diminuição da intensidade das bandas na região do íon carboxilato, em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , referente aos grupamentos amino protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ), e também em  $1420\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OOCH}^-$ ), indicando a remoção do ácido residual presente no filme e, conseqüentemente, a sua neutralização (FERNÁNDEZ-DE CASTRO et al., 2016). Também observa-se alteração na região de  $1080\text{ cm}^{-1}$  no filme AC em comparação à quitosana em pó, região referente às vibrações do anel sacarídeo (BLANQUICET MACEA et al., 2015; RAMIREZ et al., 2016). Esta região, após o tratamento alcalino, volta a ficar semelhante ao espectro da quitosana, podendo estar relacionado com a posição dos grupos  $-\text{OH}$  ligados ao anel.

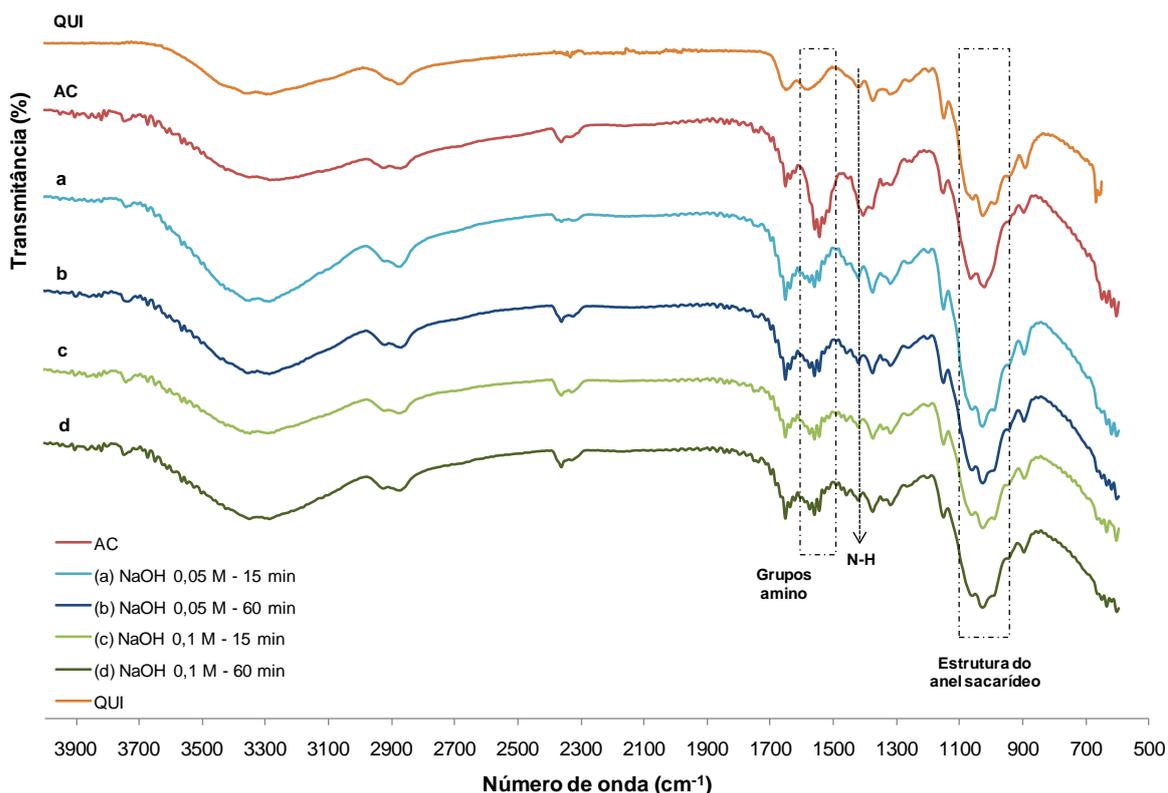


Figura 33. Espectros de infravermelho da quitosana em pó (QUI), do filme de quitosana (AC) sem tratamento alcalino e dos filmes tratados com NaOH nas concentrações 0,05 M e 0,1 M nos tempos 15 min e 60 min (a-d).

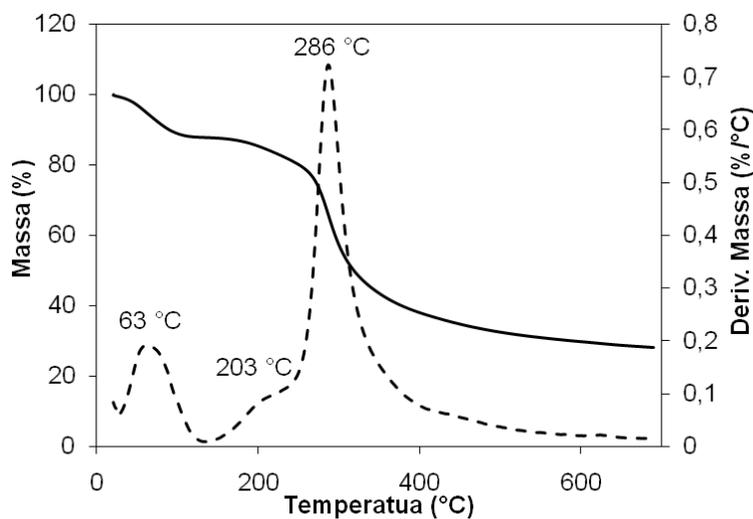
A partir dos resultados obtidos e levando em consideração o grande erro experimental envolvido na análise de grau de inchamento, optou-se por utilizar o tratamento com a menor concentração de solução de NaOH, 0,05 M, e no tempo intermediário de 15 min para a continuidade do trabalho.

#### *Análise termogravimétrica (TGA)*

As curvas de TG e DTG dos filmes de quitosana sem (AC) e com o pós-tratamento com o NaOH (AC/N) estão mostradas na Figura 34. Como visto anteriormente, o primeiro evento térmico é correspondente à perda de umidade e o segundo provavelmente devido ao residual de ácido acético no filme. Observa-se que, após o tratamento com NaOH, não ocorre a segunda etapa de degradação (203 °C), comprovando que houve a neutralização do ácido remanescente e confirmando, desta forma, que esta etapa de degradação é decorrente do ácido acético residual.

Também se observa que não ocorreu mudança na temperatura de máxima degradação, mantendo-se em 286 °C, sugerindo que o pós-tratamento básico não alterou a estabilidade térmica do filme.

(a)



(b)

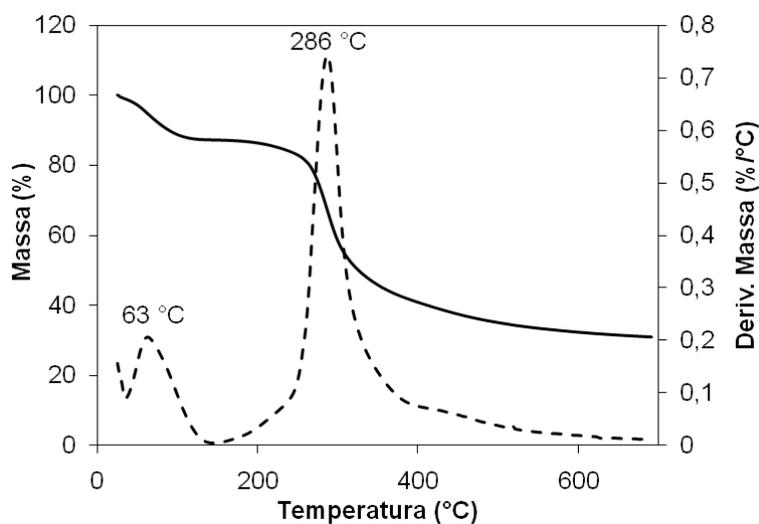


Figura 34. Curva de TGA (contínua) e DTG (pontilhada) do filme de quitosana produzido com ácido acético não-tratado (a) e pós-tratado com NaOH (0,05 M; 15 min) (b); taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N<sub>2</sub> = 50 mL/min.

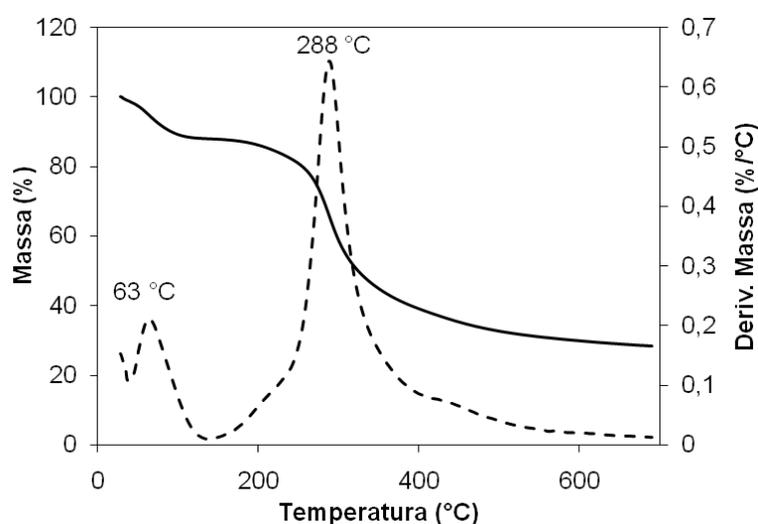
#### 4.3.2 Caracterização dos filmes reticulados e pós-tratados com NaOH

A partir dos resultados observados após o tratamento de neutralização e com base em algumas metodologias encontradas na literatura, em que é aplicada uma etapa de

tratamento alcalino após a fabricação de filmes de quitosana, optou-se por estudar o efeito deste tratamento também em conjunto com a reticulação. Deste modo, é possível identificar os efeitos de cada modificação nas propriedades finais dos filmes obtidos separadamente.

A estabilidade térmica dos filmes reticulados com (AC-5/N) e sem pós-tratamento alcalino (AC-5) foi avaliada e as curvas de TG e DTG estão apresentadas na Figura 35. Observa-se a diminuição da temperatura de degradação máxima para 285 °C, indicando uma pequena diminuição da estabilidade térmica do filme reticulado após o tratamento alcalino.

(a)



(b)

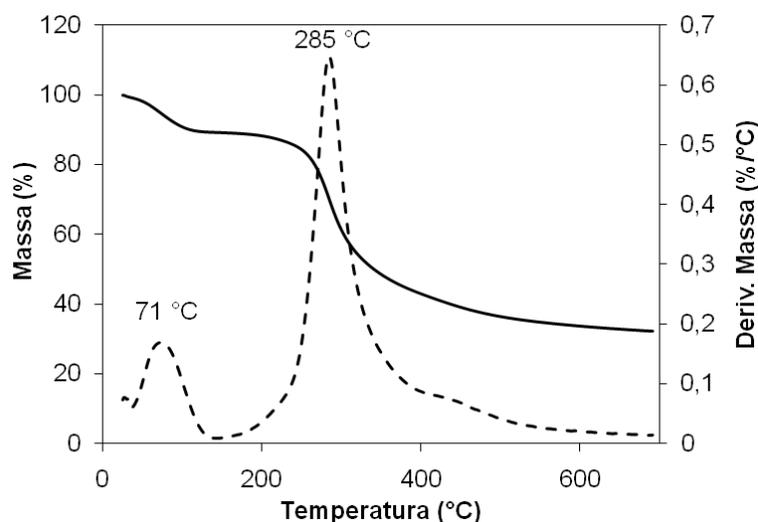


Figura 35. Curva de TG (contínua) e DTG (pontilhada) dos filmes de quitosana reticulados com 5 % de glutaraldeído não-tratado (a) e pós-tratado com NaOH (0,05 M; 15 min) (b); taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N<sub>2</sub> = 50 mL/min.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados para o grau de inchamento dos filmes reticulados com as diferentes concentrações de glutaraldeído e pós-tratados com NaOH. Para os filmes reticulados e pós-tratados com NaOH, os valores do grau de inchamento foram semelhantes ao filme sem reticulação e apenas neutralizado. Ainda, comparando-se com os resultados dos filmes apenas reticulados (Tabela 6), pode-se dizer que o pós-tratamento alcalino é mais eficiente na redução do inchamento dos filmes. A aplicação do pós-tratamento com NaOH é necessário quando se deseja utilizar esses filmes em aplicações que impliquem o contato com água ou em materiais com alta atividade de água. Esses resultados demonstram a importância desse pós-tratamento alcalino, mesmo para processos que envolvam a reticulação da quitosana.

Tabela 11. Grau de inchamento dos filmes de quitosana reticulados com diferentes concentrações de glutaraldeído e pós-tratados com NaOH (0,05 M e 15 min).

Filme	Grau de Inchamento (%)
AC/N	231 ± 18 <sup>a,b</sup>
AC-0,5/N	255 ± 20 <sup>a,b</sup>
AC-1/N	244 ± 26 <sup>a,b</sup>
AC-2/N	280 ± 4 <sup>a</sup>
AC-5/N	211 ± 10 <sup>b</sup>
AC-10/N	219 ± 20 <sup>b</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Conforme já comentado, a reticulação e o tratamento com NaOH têm efeitos semelhantes nas propriedades mecânicas dos filmes (aumento da rigidez e diminuição da elongação). Quando analisadas essas propriedades para os filmes reticulados e tratados com NaOH, Tabela 12, observa-se que a utilização dessas duas modificações intensificou estes efeitos. A rigidez (Módulo de Young) aumenta e a elongação é ainda menor em comparação com os valores para os filmes apenas reticulados (Tabela 7) ou pós-tratados (Tabela 10). Para os filmes apenas reticulados com glutaraldeído, o menor valor de elongação encontrado foi de 3 % para o filme com o maior conteúdo de agente reticulante utilizado, o qual apresentou um valor de MY de 2088 MPa. Comparando-se com os resultados após o tratamento com NaOH, observa-se que a mesma elongação foi obtida para o filme reticulado com apenas 2 % de glutaraldeído, sendo que os valores de Módulo de Young foram superiores, mesmo para o filme não-reticulado.

Tabela 12. Propriedades mecânicas dos filmes reticulados e pós-tratados com NaOH (0,05 M e 15 min).

Glutaraldeído (%)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
0	16 ± 2 <sup>a</sup>	2607 ± 142 <sup>d</sup>	80 ± 4 <sup>a</sup>
0,5	6 ± 3 <sup>b</sup>	3589 ± 233 <sup>c</sup>	97 ± 4 <sup>a</sup>
1,0	2 ± 0.5 <sup>b,c</sup>	4863 ± 161 <sup>a,b</sup>	94 ± 5 <sup>a</sup>
2,0	3 ± 0.5 <sup>b,c</sup>	3761 ± 389 <sup>c</sup>	91 ± 8 <sup>a</sup>
5,0	1,8 ± 0.8 <sup>b,c</sup>	4501 ± 197 <sup>b,c</sup>	83 ± 1 <sup>a</sup>
10	1 ± 0.5 <sup>c</sup>	5745 ± 465 <sup>a</sup>	59 ± 7 <sup>b</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Além disso, o tratamento com NaOH aumenta a resistência à tração dos filmes tornando-os menos frágeis, com maiores tensões de ruptura em relação aos filmes reticulados, exceto para o filme reticulado a 10 % (m/m), no qual os efeitos da reticulação se sobressaem, resultando em uma estrutura mais quebradiça e frágil. Uma possível explicação pode estar relacionada com o fato de que as moléculas do ácido residual presente nos filmes estariam envolvidas nas interações entre as cadeias do polímero. Após a neutralização, ocorre um aumento no número de grupos amino não carregados, fortalecendo as ligações de hidrogênio intra-cadeia, gerando estruturas mais compactas e menos deformáveis (TAKARA; MARCHESE; OCHOA, 2015).

Os espectros de FTIR para o filme de quitosana não reticulado, filme de quitosana reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído e para os filmes pós-tratados com NaOH estão apresentados na Figura 36. Observa-se que, conforme já comentado, o pós-tratamento não altera a estrutura dos filmes, mas diminui a intensidade das bandas na região das aminas, indicando a sua neutralização.

Analisando os espectros dos filmes reticulados, observa-se que após o tratamento com NaOH (AC-5/N) a intensidade de todas as bandas foi reduzida; no entanto, quando se analisa apenas o efeito da reticulação, observa-se o aumento da intensidade das bandas (Figura 29). Além disso, observa-se que os espectros dos filmes tratados com NaOH, AC/N e AC-5/N, ficaram bastante semelhantes, corroborando com os resultados das propriedades mecânicas obtidas, sugerindo que a reticulação e o pós-tratamento com NaOH causam o mesmo efeito sobre as propriedades dos filmes de quitosana. Além disso, através da análise

de DRX, Figura 37, observa-se que o tratamento alcalino não altera a cristalinidade dos filmes, comparando-se com os difratogramas dos filmes apenas reticulados (Figura 25).

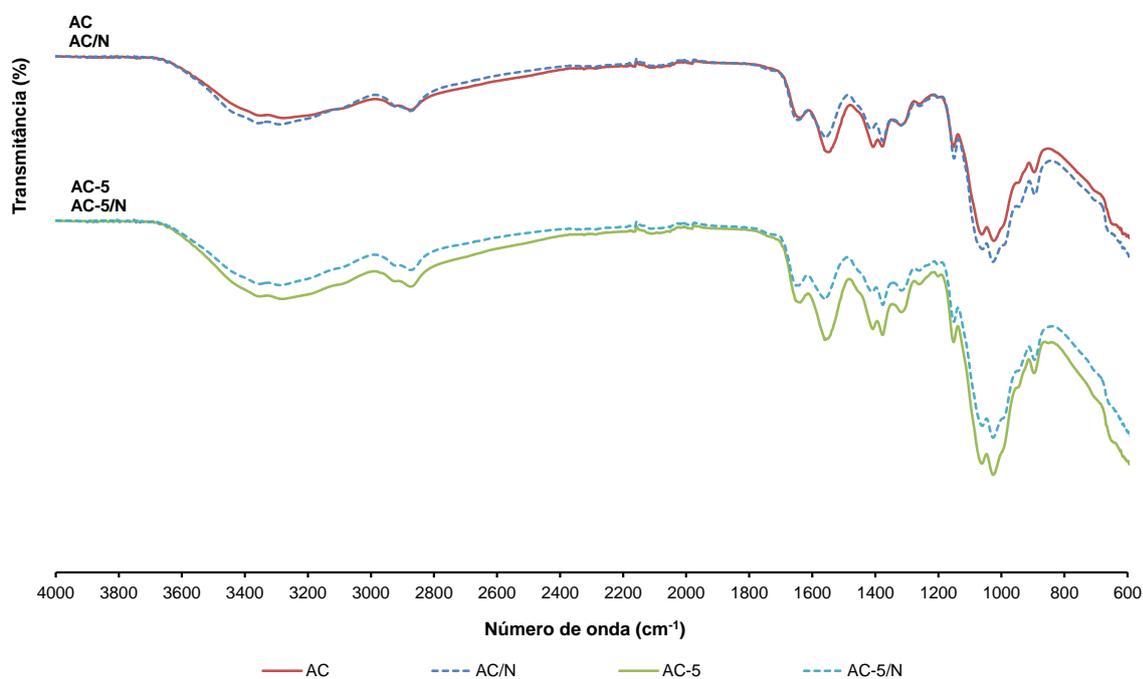


Figura 36. Espectros de infravermelho dos filmes de quitosana reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído (AC-5) e não reticulado (AC), e pós-tratados com NaOH (0,05 M e 15 min) (AC/N e AC-5/N - linhas tracejadas).

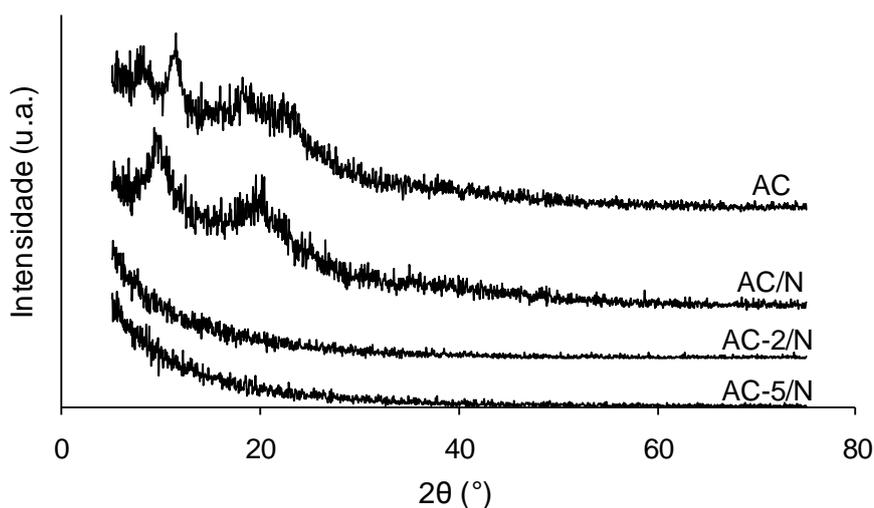


Figura 37. Difratogramas de DRX para os filmes de quitosana fabricados com o ácido acético e pós-tratados com NaOH; filme não-reticulado (AC), filme não-reticulado e tratado com NaOH (AC/N) e filmes reticulados com 2 e 5 % (m/m) de glutaraldeído e tratados com NaOH (AC-2/N e AC-5/N).

## **Parte 4 – Avaliação dos filmes densos de quitosana para aplicação como embalagem para alimentos**

Tendo em vista os resultados de caracterização obtidos para os filmes de quitosana fabricados com os diferentes ácidos e modificados, foi possível propor algumas aplicações para esses materiais e avaliar a viabilidade de utilização.

Visualmente, os filmes produzidos com o ácido láctico apresentaram semelhanças ao filme comercial de PVC. Os filmes de quitosana, após o tratamento básico, também apresentaram características potenciais para o uso como embalagens, tendo em vista a alta atividade de água presente na maioria dos alimentos; logo, esses filmes também foram avaliados.

Em relação aos filmes reticulados com glutaraldeído, foi observada uma melhora no grau de inchamento, entretanto, também aumentaram a fragilidade e a rigidez e diminuiu a elongação, principalmente com o aumento da concentração do agente reticulante. Os filmes mais indicados para a aplicação como embalagens são aqueles com concentração de glutaraldeído inferior a 2 % (m/m), pois acima desta concentração o percentual de elongação foi muito baixo.

Foram realizadas análises de permeabilidade ao vapor de água e determinação das propriedades mecânicas tanto para os filmes desenvolvidos nesse trabalho, como também para dois tipos de filmes comerciais: um à base de PVC e o outro de PEBD. Também foram avaliadas a ação antimicrobiana dos filmes e a migração de glutaraldeído dos filmes reticulados em uma solução simulante de alimento (10 % etanol-água).

### **4.4.1 Caracterização dos filmes para aplicação como embalagem**

#### **Propriedades mecânicas**

Como pode ser observado na Tabela 13, os filmes produzidos e as embalagens comerciais avaliadas apresentaram semelhanças em algumas das propriedades mecânicas. Analisando o filme produzido com o ácido láctico (LAC) a tensão de ruptura se mostrou da mesma ordem de grandeza do filme de PEBD. No entanto, pela análise do módulo de Young, observa-se uma rigidez inferior para ambos os filmes comerciais, em torno de 50 e 100x menor, comparado ao filme de PVC e PEBD, respectivamente. Além disso, observa-

se que o filme LAC apresentou um maior percentual de deformação, se mostrando um filme mais flexível. O filme produzido com ácido acético (AC) apresenta rigidez e resistência à ruptura superiores aos filmes comerciais, com uma elongação mais próxima do filme de PEBD.

Tabela 13. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana fabricados com ácido láctico e dos filmes comerciais de PVC e PEBD.

Filme	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
LAC	202 ± 27	0,83 ± 0,05	1,05 ± 0,1
AC	45 ± 3	1133 ± 187	67 ± 10
AC/N	16 ± 2	2607 ± 142	80 ± 4
PVC	81 ± 2	45 ± 6	17,1 ± 0,7
PEBD	71 ± 7	99 ± 50	3,9 ± 0,4
LAC-0,5	77 ± 10	0,95 ± 0,19	1,5 ± 0,6
LAC-1	53 ± 6	0,89 ± 0,29	1,0 ± 0,4
AC-0,5	23 ± 9	1442 ± 261	41 ± 15
AC-0,5/N	6 ± 3	3589 ± 233	97 ± 4
AC-1	19 ± 3	808 ± 76	34 ± 4
AC-1/N	2 ± 0,5	4863 ± 161	94 ± 5

O filme pós-tratado com NaOH (AC/N) apresentou baixa elongação, não sendo indicado para aplicações semelhantes ao filme de PVC, por exemplo.

Devido à elevada atividade de água dos alimentos e ao alto percentual de inchamento dos filmes de quitosana, os filmes reticulados e tratados com NaOH podem representar uma boa alternativa para a aplicação como embalagens.

O filme de ácido láctico reticulado com 0,5 % (LAC-0,5) apresentou valor de elongação semelhante para ambos os filmes comerciais e, para o filme com 1 % de glutaraldeído (LAC-1), valor apenas 25 % menor em relação ao filme de PEBD. Entretanto, de modo semelhante ao filme não-reticulado, apresentaram rigidez e valores de tensão de ruptura inferiores.

Da mesma forma, avaliando os filmes produzidos com ácido acético, reticulados e/ou tratados com NaOH, observam-se características mecânicas inferiores, sendo muito

frágeis e com pouca capacidade de deformação, inviabilizando a sua utilização para este tipo de aplicação.

### **Permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

Para avaliar a capacidade de transporte de água dos filmes candidatos a embalagens, foram realizados testes de permeabilidade ao vapor de água, análise usual na área de embalagens. Para esses testes, os filmes reticulados não foram avaliados, tendo em vista os resultados obtidos para as propriedades mecânicas.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados para a espessura e permeabilidade ao vapor de água dos filmes desenvolvidos nesse trabalho, em comparação aos filmes comerciais. A espessura dos filmes de quitosana fabricados com o ácido láctico foi superior, o que pode estar relacionado com a técnica utilizada para a fabricação (*casting*) em comparação aos filmes comerciais, os quais são fabricados por extrusão. Para os filmes fabricados com o ácido acético, mesmo com menor espessura em relação ao filme com ácido láctico, ainda são mais espessos que os comerciais, provavelmente também devido ao método de fabricação.

Tabela 14. Espessura e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os filmes de quitosana (LAC, AC e AC/N) e os filmes comerciais de PVC e PEBD.

Filme	Espessura (mm)	PVA (g mm <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> kPa <sup>-1</sup> )	Permeância (g h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> kPa <sup>-1</sup> )
LAC	0,038 ± 0,008	0,06 ± 0,01 <sup>b</sup>	1,58
AC	0,029 ± 0,005	0,034 ± 0,011 <sup>c</sup>	1,17
AC/N	0,028 ± 0,004	0,090 ± 0,009 <sup>a</sup>	3,21
PVC	0,008 ± 0,0005	0,030 ± 0,003 <sup>c</sup>	3,75
PEBD	0,008 ± 0,0005	0,003 ± 0,0001 <sup>d</sup>	0,38

\*Letras diferentes na coluna indicam que há diferenças estatisticamente significativas (p < 0,05) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Pela análise dos resultados nota-se que o filme fabricado com ácido acético (AC) apresenta uma menor PVA em relação ao filme com ácido láctico. Esse resultado pode estar relacionado com a hidrofiliabilidade dos filmes, uma vez que se observou na análise de ângulo de contato uma maior afinidade do filme LAC com a água, obtendo-se valores inferiores a 90 °C (Figura 31).

Relacionando o filme AC com o pós-tratado com NaOH (AC/N), ocorre um aumento no valor da PVA. Sabe-se que a permeabilidade através de um filme depende de diversos fatores, como a sua estrutura, espessura, gradiente de concentração, entre outros, e ocorre nas zonas amorfas do material (SIRACUSA, 2012). De acordo com Takara et al. (2015), o tratamento com NaOH resulta em filmes com estrutura mais compacta e desordenada, com menor cristalinidade, o que pode explicar a menor propriedade de barreira para a água obtida para o filme pós-tratado.

Comparando-se com os filmes comerciais, nota-se que o valor obtido para o filme de quitosana fabricado com ácido acético é muito semelhante ao do filme comercial de PVC. Entretanto, como as espessuras são muito diferentes, devido ao método de fabricação (*casting*), uma melhor comparação pode ser realizada através dos valores de permeância, que representa a razão da permeabilidade pela espessura do filme. Considerando a permeância, os filmes de quitosana apresentam valores inferiores ao filme de PVC, mesmo o filme pós-tratado com NaOH. Esse é um resultado bastante promissor, uma vez que o filme pós tratado com NaOH apresentou bons resultados para o grau de inchamento, sendo mais adequado para aplicações com alimentos. Devido à sua fragilidade (Tabela 13), poderia ser empregado como uma embalagem interna, em contato direto com o alimento, para aumentar o tempo de prateleira do produto.

No trabalho de Leceta et al. (2013), no qual filmes de quitosana foram fabricados utilizando ácido acético, o valor da PVA encontrado foi de  $4,1 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$  ( $8,0 \times 10^{-13} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ), semelhante ao valor encontrado para o filme tratado com NaOH e o comercial de PVC.

#### **Testes de migração de glutaraldeído**

Para avaliar a aplicabilidade dos filmes desenvolvidos como embalagem para alimentos, é de grande importância analisar a ocorrência ou não da migração do agente reticulante, uma vez que essa modificação química é necessária para evitar o inchamento e a dissolução dos filmes, e o glutaraldeído, um dos reticulantes mais utilizados, é tóxico. Para isto, amostras dos filmes preparados com ambos os ácidos, reticulados com 0,5 %, 2 % e 5 % (m/m) de glutaraldeído, tratados ou não-tratados com NaOH, foram incubados em solução simulante de alimento por 10 dias e posteriormente as soluções foram analisadas para avaliar a concentração de glutaraldeído.

As amostras foram analisadas em laboratório externo por HPLC-UV e para nenhuma amostra avaliada foi detectada a presença de glutaraldeído em solução. Segundo dados do laboratório, o limite mínimo de detecção do método era de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Para os filmes analisados, o valor aproximado de glutaraldeído presente em cada amostra utilizada para o teste seria de 1 mg (0,5 %), 4 mg (2 %) e 10 mg (5 %), em um volume de 60 mL. Assim, podendo alcançar concentrações finais de glutaraldeído, nas soluções simulantes, superiores a  $150 \text{ mg L}^{-1}$  para o caso dos filmes reticulados com 5 %. Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que, nas condições testadas, o agente reticulante permaneceu na matriz do filme, não comprometendo uma futura aplicação destes materiais como embalagem para alimentos.

Um valor limite específico de migração para o glutaraldeído não foi encontrado em normas ou legislações; entretanto, segundo a norma UE 10-2011, para substâncias sem qualquer limite de migração específica ou outras restrições, é aplicável um limite de migração específica genérico de 60 mg por 1 kg de alimento. Sendo assim, observa-se que, mesmo que tenha ocorrido uma pequena migração, esta ficou abaixo do limite mínimo detectável, de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , o qual estaria de acordo com o estabelecido pela norma.

#### **Atividade antimicrobiana**

Uma das características da quitosana é a sua atividade antimicrobiana. Uma forma de avaliar se essa propriedade foi mantida nos filmes produzidos é a análise qualitativa da atividade antimicrobiana, na qual é avaliada a formação do *halo*, ou de zonas de inibição, ao redor dos filmes. Observa-se, pelas imagens apresentadas na Figura 38, que não ocorreu a formação de halo. Entretanto, a região da placa de Petri em contato com o filme não apresentou crescimento de microrganismos, confirmando a ação antimicrobiana da quitosana. O filme não-reticulado (Figura 38 – b) solubilizou-se na solução de ágar, como era esperado, mas nota-se que na região contendo a solução de quitosana, também não houve crescimento microbiano.

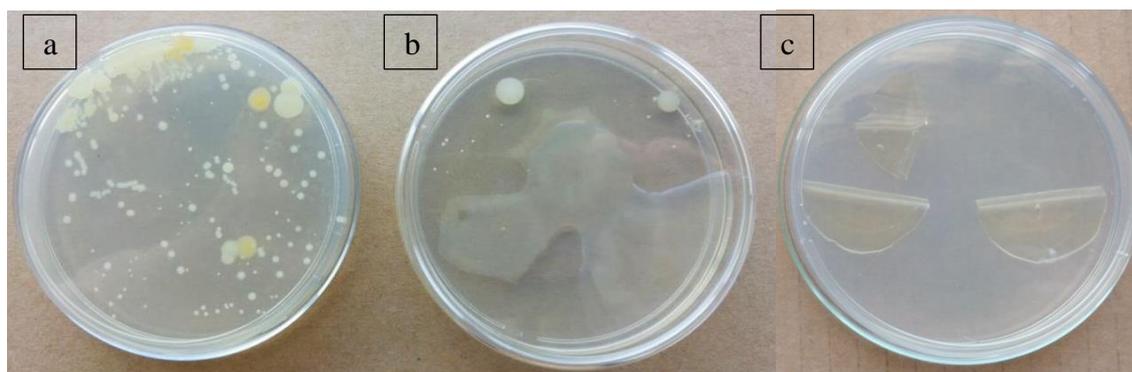


Figura 38. Fotografia das placas de Petri após teste de inibição; (a) ágar controle, (b) filme de quitosana não reticulado e (c) filme de quitosana reticulado com 5 % (m/m) de glutaraldeído.

Resultado semelhante foi encontrado por Tripathi, Mehrotra & Dutta (2009), que avaliaram a atividade antimicrobiana de filmes de quitosana/PVA preparados com ácido acético e reticulados com glutaraldeído contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*. Os autores observaram que a ação antimicrobiana da quitosana não se propaga pelo ágar, ocorrendo apenas nas superfícies em contato com o filme, não sendo observado *halo*. Os autores atribuem esse resultado ao fato da quitosana estar na forma sólida (filme); desta forma, apenas os organismos diretamente em contato com os sítios ativos, grupos amino protonados, são inibidos.

De acordo com um estudo realizado por Mei et al. (2013), filmes de amido e quitosana foram testados como embalagem de um queijo originário da Mongólia. Os autores observaram que as amostras recobertas com os filmes apresentaram menor crescimento para fungos e bactérias comparado aos não-recobertos.

A partir desses resultados, pode-se considerar que esse material apresenta potencial para o desenvolvimento de embalagens ativas. Tendo em vista a menor permeância ao vapor de água obtida para os filmes desenvolvidos em comparação ao filme comercial de PVC, aliada à característica antimicrobiana da quitosana, uma possível aplicação para esses materiais seria como uma embalagem interna, isto é, em contato direto com o alimento, aumentando a propriedade de barreira, impedindo o crescimento microbiano e, com isso, aumentando o tempo de vida de prateleira dos alimentos.

Ainda, sugere-se que esses filmes poderiam ser utilizados para embalagens de queijos, presunto, entre outros, intercalando uma fatia e outra, uma vez que a ação antimicrobiana dos filmes de quitosana ocorre pelo contato direto com o produto.

## Parte 5 – Preparação, caracterização e testes de aplicação das membranas compostas de quitosana

Os filmes à base de quitosana preparados com ácido acético, reticulados com concentrações de 1, 2 e 5 % (m/m) de glutaraldeído foram testados para avaliar a viabilidade de utilização como membranas. Os filmes de quitosana não reticulados foram testados para comparação. Como as estruturas obtidas são densas, as membranas foram testadas em sistemas de OD, OI, NF e PV. Para os sistemas de osmose direta e osmose inversa foram realizados apenas testes preliminares, uma vez que, para esses processos, o fluxo de permeado para a água foi muito baixo ou não ocorreu; os resultados estão apresentados no Apêndice C. Diferentes metodologias também foram avaliadas para a fabricação das membranas, as quais estão apresentadas no Apêndice D. Nessa seção serão discutidos os resultados de caracterização das membranas compostas de quitosana e os testes de desempenho nos sistemas de NF e PV.

### 4.5.1 Nomenclatura

Nessa seção, novas siglas foram definidas para os filmes de quitosana, de modo a diferenciar dos anteriores e, também, identificar as membranas obtidas (Tabela 15). Para os filmes de quitosana, a sigla FQ será utilizada. Para os reticulados, a sigla será seguida do percentual mássico de glutaraldeído utilizado. A identificação do pós-tratamento com NaOH se dará da mesma forma, com o símbolo /N. As membranas, serão identificadas pela sigla MQ.

Tabela 15. Nomenclatura adotada para os filmes e membranas de quitosana.

<b>Filmes/Membranas</b>	<b>Não-reticulados</b>	<b>1 % (m/m) glutaraldeído</b>	<b>2 % (m/m) glutaraldeído</b>	<b>5 % (m/m) glutaraldeído</b>
Filmes	FQ	FQ-1	FQ-2	FQ-5
Membranas	MQ	MQ-1	MQ-2	MQ-5
Membranas pós-tratadas com NaOH	MQ/N	MQ-1/N	MQ-2/N	MQ-5/N

#### 4.5.2 Preparação e caracterização das membranas compostas de quitosana

##### Espessura da camada seletiva

A espessura da camada seletiva tem grande influência no fluxo de permeado das membranas, pois quanto maior a espessura maior a resistência ao transporte dos permeantes (KAO et al., 2010; ONG et al., 2016b). Sendo assim, foram avaliadas outras duas gramaturas, 0,1 g cm<sup>-2</sup> e 0,17 g cm<sup>-2</sup>, para a preparação das membranas por *casting*, com o intuito de se obter a menor espessura possível para a camada seletiva.

Na Tabela 16 estão apresentados os valores de espessura obtidos para as diferentes gramaturas avaliadas, em comparação à espessura utilizada na fabricação e nas caracterizações dos filmes já apresentados (gramatura 0,34 g cm<sup>-2</sup>). Os resultados indicaram uma redução de mais de 60 % na espessura para os filmes na menor gramatura (0,1 g cm<sup>-2</sup>), apesar de ser estatisticamente igual à espessura dos filmes obtidos na gramatura 0,17 g cm<sup>-2</sup>. Cabe salientar que a menor gramatura avaliada foi 0,1 g cm<sup>-2</sup>, devido à elevada viscosidade da solução, dificultando o espalhamento na placa de Petri.

Para continuidade do trabalho, tendo em vista o resultado estatístico para as espessuras nas diferentes gramaturas testadas, optou-se por utilizar a gramatura de 0,17 g cm<sup>-2</sup>, de modo a garantir a uniformidade e o completo recobrimento do suporte após a secagem.

Tabela 16. Espessura dos filmes fabricados com ácido acético para as gramaturas 0,34, 0,1 e 0,17 g cm<sup>-2</sup>.

Gramatura (g cm <sup>-2</sup> )	Espessura (µm)
0,34	24 ± 5 <sup>a</sup>
0,17	12 ± 4 <sup>b</sup>
0,1	8 ± 4 <sup>b</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas (p < 0,05) pelo teste de Tukey entre as amostras.

##### Incorporação do suporte

A espessura das membranas também foi avaliada para verificar a influência da reticulação e da adição do suporte. Os resultados de espessura para os filmes de quitosana (sem suporte) e para as membranas compostas (com o suporte), reticuladas e não

reticuladas estão apresentados na Tabela 17. A espessura do suporte também foi analisada. Comparando os resultados de espessura dos filmes de quitosana não reticulados e reticulados e as respectivas membranas, e ainda, a espessura do suporte, pode-se sugerir que o filme de quitosana formou uma camada acima do suporte, uma vez que a espessura final da membrana representou a soma das espessuras do filme e do suporte. A membrana reticulada com 5 % (m/m) de glutaraldeído apresentou a maior espessura. Esse resultado pode estar relacionado com a maior viscosidade da solução. Foi perceptível que a viscosidade das soluções aumentou com a concentração do agente reticulante; com isso, pode ter dificultado a intrusão da solução polimérica no suporte, resultando em uma maior espessura da camada de topo.

Tabela 17. Espessura dos filmes de quitosana, do suporte e das membranas compostas.

<b>Filme/Membrana</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
FQ	$4 \pm 2^e$
FQ-1	$5 \pm 2^e$
FQ-2	$13 \pm 3^d$
FQ-5	$18 \pm 4^d$
Suporte	$95 \pm 3^c$
MQ	$101 \pm 3^b$
MQ-1	$103 \pm 3^b$
MQ-2	$103 \pm 4^b$
MQ-5	$109 \pm 2^a$

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

As membranas comerciais compostas são fabricadas pela técnica de polimerização interfacial, resultando em camadas de topo de espessuras bem finas, entre 0,1 e 1,0  $\mu\text{m}$  (KARUNAKARAN et al., 2017). Considerando a metodologia utilizada para a fabricação das membranas de quitosana (*casting*), as espessuras das camadas seletivas de 6 - 14  $\mu\text{m}$  são resultados considerados satisfatórios, uma vez que as espessuras obtidas para filmes e membranas de quitosana fabricadas pelo mesmo método estão na faixa de 10 a 30  $\mu\text{m}$  (BEPPU et al., 2007; NETO et al., 2005; ZHANG et al., 2010). Em comparação, Huang e colaboradores (1999) recobriram membranas de UF de poliamida com solução de quitosana

utilizando uma faca de espalhamento, encontrando uma espessura de 10  $\mu\text{m}$  para a camada de recobrimento.

O aspecto visual das membranas obtidas pode ser observado na Figura 39, onde está apresentada a membrana MQ-5, mas todas foram fabricadas da mesma forma e apresentaram o mesmo aspecto final. O suporte utilizado está mostrado na Figura 39(a). Um dos lados do suporte foi colocado em contato com a solução polimérica de quitosana (Figura 39(b)). Após a secagem, foi obtida a membrana composta com a camada de topo de quitosana, conforme Figura 39(c) onde é possível observar que parte do filme de quitosana ficou sem suporte, uma vez que este foi recortado nas dimensões do módulo para membranas planas.



Figura 39. Aspecto visual do suporte (a), da membrana com apenas um lado em contato com a solução de quitosana (b) e a membrana composta após a secagem (c).

Para avaliar a morfologia das membranas fabricadas, a sua interação com o suporte e a formação da camada de topo de quitosana, análises de MEV da superfície e da seção

transversal foram realizadas, de acordo com as imagens demonstradas na Figura 40. Observou-se que o recobrimento com a solução de quitosana resultou em membranas densas e homogêneas, formando uma fina camada de topo. Através das imagens da borda e da seção transversal das membranas, foi possível visualizar a estrutura do suporte e a fina camada superior homogênea formada. Também foi possível observar que a solução polimérica não apresentou intrusão no suporte. Esse resultado é importante, pois a intrusão pode restringir o transporte das espécies através da membrana. As imagens de MEV das membranas reticuladas com as diferentes concentrações de glutaraldeído foram semelhantes, sendo então apresentadas apenas as imagens para a membrana reticulada com 2 % (m/m) do agente reticulante.

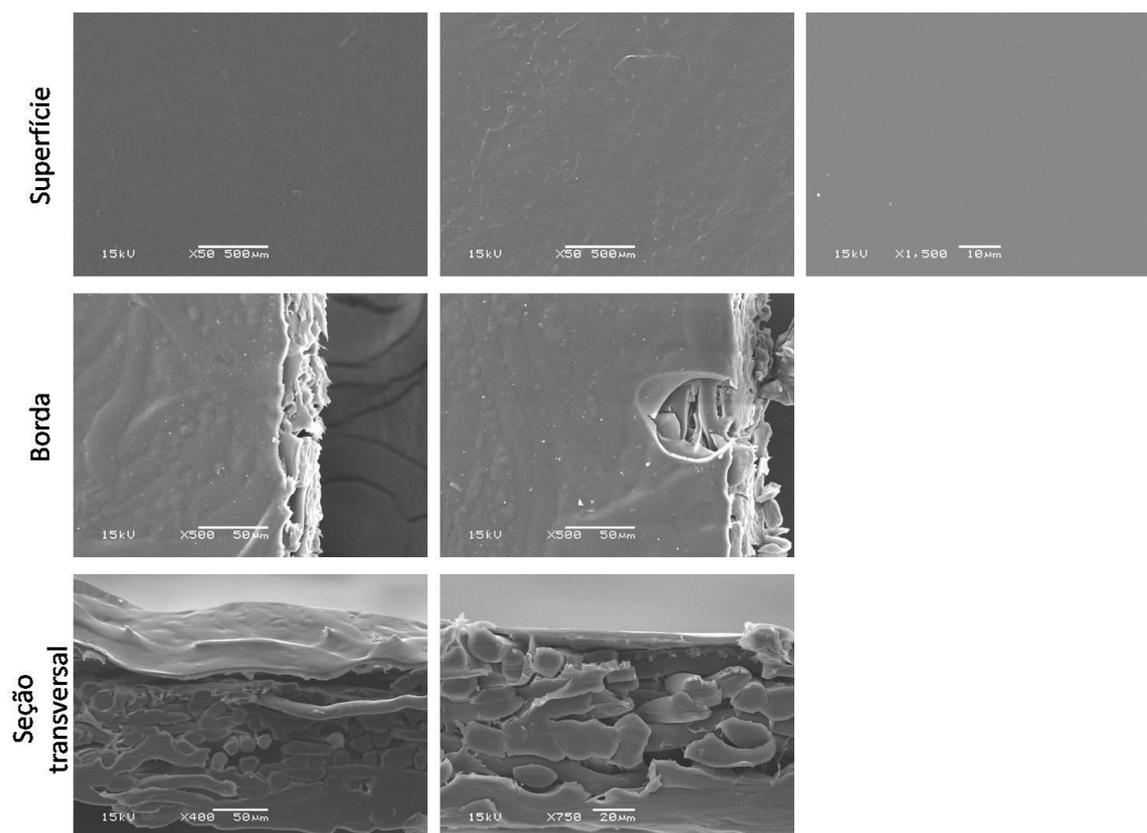


Figura 40. Imagens de MEV da superfície, borda e seção transversal das membranas de quitosana reticuladas com 2 % (m/m) de glutaraldeído. Ampliações de 50 a 1500x.

### Caráter hidrofílico das membranas

Para avaliar a hidrofilicidade e a afinidade das membranas com água e etanol, realizou-se a análise do ângulo de contato pelo método da gota séssil, utilizando água e etanol. As amostras testadas foram as membranas compostas de quitosana reticuladas e não reticuladas e pós tratadas com solução de NaOH (0,05 M e 15 min). Conforme observado na Tabela 18, o resultado do ângulo de contato com a água sugere características hidrofóbicas ou levemente hidrofílicas, uma vez que os valores ficaram em torno de 90 ° para todas as membranas testadas. Além disso, os valores do ângulo de contato reduziram com o aumento da concentração do agente reticulante, mas ainda permaneceram próximos do comportamento hidrofóbico. Pela análise estatística observa-se uma tendência de redução do ângulo de contato devido ao processo de reticulação com glutaraldeído. A presença de grupos hidroxila e amino livres na estrutura de quitosana está relacionada à sua maior afinidade com a água (BEPPU et al., 2007). A reação de reticulação, que provavelmente ocorreu com os grupos amino, diminui este caráter hidrofílico; entretanto, este comportamento não foi observado, mesmo para os filmes sem tratamento alcalino (Figura 31).

Vale ressaltar que todas as membranas foram submetidas ao pós-tratamento com NaOH e, conforme visto anteriormente nas análises de FTIR. O espectro do filme reticulado e pós-tratado (AC-5/N) ficou semelhante ao do filme não-reticulado e, também, submetido ao tratamento alcalino (AC/N) (Figura 36). O tratamento alcalino pode ter neutralizado os grupos remanescentes (TAKARA; MARCHESI; OCHOA, 2015), podendo ser uma explicação para a similaridade observada para todas as membranas produzidas.

Tabela 18. Ângulos de contato para as membranas de quitosana não reticuladas e reticuladas e pós tratadas com solução de NaOH (0,05 M e 15 min) utilizando água e etanol.

Membrana	Ângulo de contato	
	Água	Etanol
MQ/N	93 ± 4 <sup>a</sup>	23 ± 2 <sup>a</sup>
MQ-1/N	91 ± 2 <sup>a,b</sup>	18 ± 2 <sup>b</sup>
MQ-2/N	87 ± 2 <sup>c</sup>	18 ± 2 <sup>b</sup>
MQ-5/N	89 ± 2 <sup>b,c</sup>	13 ± 4 <sup>c</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras

De acordo com os resultados de ângulo de contato quando foi utilizado o etanol, as membranas possuem uma característica organofílica, apresentando maior afinidade pelo etanol do que pela água, com valores de ângulo de contato entre 13 - 23 °. Para uma melhor compreensão destes resultados, a Figura 41 mostra as fotografias obtidas durante esta análise. Cabe salientar que a membrana reticulada com 5 % (m/m) de glutaraldeído apresentou a maior afinidade ao etanol, com um ângulo de contato de 13 °.

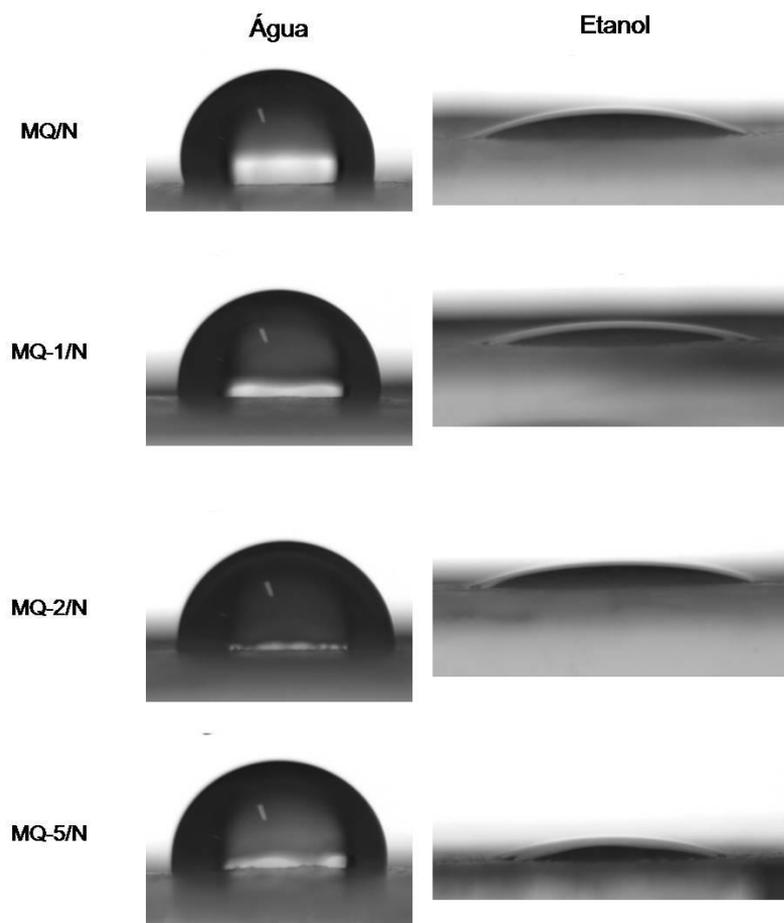


Figura 41. Fotografias da análise de ângulo de contato das membranas de quitosana reticuladas e não reticuladas com glutaraldeído e pós tratadas com solução de NaOH (0,05 M - 15 min) utilizando água destilada e etanol como fluidos de análise.

#### 4.5.3 Testes de aplicação das membranas de quitosana

De acordo com os resultados das caracterizações mostrados e discutidos anteriormente, todas as membranas compostas de quitosana fabricadas apresentam estrutura densa e com baixa afinidade pela água. Como o processo de osmose inversa e osmose direta são utilizados para a permeação preferencial da água, apenas testes preliminares foram realizados. Conforme observado na análise de ângulo de contato com o

etanol, as membranas apresentaram elevada afinidade e, portanto, foram testadas em um sistema de pervaporação para remoção de etanol de soluções diluídas. Ainda, foi avaliada a permeância hidráulica e a retenção salina para sais mono e divalentes com o intuito de estudar a aplicação como membranas de nanofiltração.

### **Pervaporação**

Apesar dos resultados do ângulo de contato terem mostrado características hidrofóbicas e organofílicas para todas as membranas desenvolvidas, os dados de pervaporação para as membranas de quitosana não reticuladas e pós tratadas com NaOH não serão apresentados, pois estas membranas exibiram fluxo de água (no estado líquido) quando o vácuo foi aplicado. Esse comportamento pode estar relacionado com o tratamento alcalino. Segundo Takara et al. (2015), o tratamento com NaOH resulta em filmes com estrutura mais compacta e desordenada. Assim, mesmo evitando o inchaço da membrana, pela neutralização dos grupos amino livres, conforme já apresentado, este pós-tratamento poderia favorecer a permeabilidade através destas membranas. Além disso, mesmo após a neutralização do ácido remanescente, a própria natureza hidrofílica da quitosana (presença dos grupamentos OH e NH<sub>2</sub> na estrutura do polímero) pode favorecer a passagem da água, quando a membrana é submetida a uma força motriz.

No caso das membranas reticuladas, este comportamento não foi observado, sendo possível a realização dos experimentos de pervaporação. A reticulação, além de reduzir o grau de inchamento do material, reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, devido ao entrelaçamento promovido pelas reações químicas intra e intermoleculares, diminuindo a permeabilidade através das membranas (MARQUES et al., 2016; TASSELLI et al., 2013; VAN DEN BROEK et al., 2015). Além disso, a modificação química também aumenta a seletividade (ZIELIŃSKA; KUJAWSKI; CHOSTENKO, 2011), o que é importante para o desempenho do processo de pervaporação.

Para avaliar a aplicabilidade das membranas para a remoção de etanol a partir de soluções diluídas, foram testadas duas concentrações de solução de alimentação etanol-água, contendo 5 e 10 % (v/v), duas diferentes temperaturas de operação, 30 °C e 50 °C, e também membranas com três concentrações de agente reticulante, 1, 2 e 5 % (mg/m) de glutaraldeído.

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados do fluxo de permeado para todas as membranas obtidas nas diferentes condições testadas. Os resultados mostraram que, tanto a temperatura como o grau de reticulação influenciam o processo de PV, uma vez que o fluxo de permeado aumenta com o aumento da temperatura e com o grau de reticulação. Nota-se que o maior fluxo de permeado foi obtido para a membrana reticulada com 5 % (m/m) de glutaraldeído, à temperatura mais elevada, de 50 °C. Temperaturas mais altas favorecem a mobilidade das cadeias do polímero, acarretando em uma maior permeabilidade das membranas (SVANG-ARIYASKUL et al., 2006), justificando o resultado obtido. Pelo mesmo motivo, era esperado que o aumento do grau de reticulação diminuísse o fluxo através das membranas (SUNITHA; SATYANARAYANA; SRIDHAR, 2012), uma vez que a reticulação promove um maior entrelaçamento das cadeias poliméricas, diminuindo sua mobilidade. No entanto, obteve-se o maior fluxo permeado para a membrana reticulada com 5 % (m/m), indicando que outros fatores além do grau de reticulação são importantes para o processo. O maior fluxo para a membrana mais reticulada também pode estar relacionado com a diminuição da cristalinidade dos filmes devido a reticulação, conforme apresentado nos resultados da parte 2 (Figura 25), uma vez que a permeabilidade se dá preferencialmente nas regiões amorfas dos materiais.

Tabela 19. Fluxo de permeado ( $L m^{-2} h^{-1}$ ) para as membranas de quitosana reticuladas e soluções de alimentação diluídas de etanol-água.

Concentração de etanol		5 % (v/v) etanol-água		10 % (v/v) etanol-água	
		30	50	30	50
Temperatura (°C)		30	50	30	50
Membrana	MQ-1/N	2,10 ± 0,42 <sup>b,c</sup>	3,23 ± 0,32 <sup>b,c</sup>	1,95 ± 0,21 <sup>c</sup>	3,00 ± 0,21 <sup>b,c</sup>
	MQ-2/N	1,95 ± 0,21 <sup>c</sup>	3,45 ± 0,21 <sup>b</sup>	2,18 ± 0,11 <sup>b,c</sup>	3,30 ± 0,85 <sup>b,c</sup>
	MQ-5/N	2,78 ± 0,32 <sup>b,c</sup>	5,70 ± 0,42 <sup>a</sup>	2,78 ± 0,11 <sup>b,c</sup>	5,40 ± 0,42 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Os resultados de seletividade das membranas estão apresentados na Tabela 20. Pode-se observar que os experimentos na maior temperatura de operação (50 °C) para as membranas com maior grau de reticulação (5 % m/m) apresentaram os melhores resultados para a seletividade ao etanol. Além disso, a concentração de etanol parece não influenciar o desempenho do processo de pervaporação, o que é um bom resultado para futuras

aplicações, sugerindo ser possível trabalhar com soluções de alimentação contendo menores concentrações de etanol.

Tabela 20. Seletividade ( $\alpha$ ) ao etanol das membranas de quitosana reticuladas e pós tratadas com NaOH.

Concentração de etanol na alimentação		5 % (v/v) etanol-água		10 % (v/v) etanol-água	
		30	50	30	50
Membrana	MQ-1/N	0,94 ± 0,04 <sup>b,c,d</sup>	1,10 ± 0,19 <sup>b,c</sup>	0,99 ± 0,04 <sup>b,c,d</sup>	1,15 ± 0,02 <sup>a,b,c</sup>
	MQ-2/N	0,70 ± 0,01 <sup>d</sup>	1,19 ± 0,08 <sup>a,b,c</sup>	0,88 ± 0,08 <sup>c,d</sup>	1,15 ± 0,16 <sup>a,b,c</sup>
	MQ-5/N	1,16 ± 0,01 <sup>a,b,c</sup>	1,23 ± 0,03 <sup>a,b</sup>	0,98 ± 0,08 <sup>b,c,d</sup>	1,46 ± 0,02 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Estes resultados foram interessantes, uma vez que com o aumento da temperatura de alimentação seria esperado um aumento do fluxo, mas também uma diminuição da seletividade da membrana (ZIELIŃSKA; KUJAWSKI; CHOSTENKO, 2011). Uma possível explicação é que a membrana de quitosana poderia estar sendo reticulada por temperatura (*annealing*), também chamada de auto-reticulação da quitosana (WANG et al., 2008), durante o processo de pervaporação com maior temperatura de alimentação, aumentando também a sua seletividade, além do fluxo de permeado. Além disso, a maior seletividade para a membrana reticulada com 5 % (m/m) pode estar relacionada à sua maior afinidade pelo etanol em relação às demais membranas testadas, observada na análise do ângulo de contato (Tabela 18).

Avaliando-se o fluxo de etanol, Tabela 21, observa-se que, mesmo obtendo-se valores de seletividade acima de um (1,00), tem-se um maior fluxo de água, comparando-se com o fluxo total de permeado obtido nos experimentos (Tabela 19). Por exemplo, para o melhor resultado obtido, com a membrana MQ-5/N a 50 °C e alimentação com 10 % (v/v) etanol-água, obteve-se um fluxo de etanol de 0,74 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, sendo que o fluxo de permeado total foi de 5,4 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Durante o processo a concentração de etanol aumenta no permeado em comparação com o valor inicial da alimentação; entretanto, ao longo do experimento é removida mais água do que etanol. Na pervaporação, sabe-se que o componente com maior afinidade pela membrana permeia preferencialmente. Entretanto, mesmo que reduzido, o inchamento da membrana de quitosana na presença de água ainda ocorre, permeando ambos os solventes. Esse resultado

demonstra que são necessários maiores estudos para a modificação da quitosana, de modo a obter características mais adequadas para essa aplicação, visando aumentar a seletividade e o fluxo de etanol.

Tabela 21. Fluxo de etanol ( $L m^{-2} h^{-1}$ ) para as membranas de quitosana reticuladas e pós tratadas com NaOH com soluções de alimentação diluídas de etanol-água.

Concentração de etanol		5 % (v/v) etanol-água		10 % (v/v) etanol-água	
		30	50	30	50
Membrana	MQ-1/N	$0,10 \pm 0,03^c$	$0,17 \pm 0,04^{b,c}$	$0,18 \pm 0,03^{b,c}$	$0,28 \pm 0,04^{b,c}$
	MQ-2/N	$0,06 \pm 0,01^c$	$0,20 \pm 0,03^{b,c}$	$0,19 \pm 0,02^{b,c}$	$0,38 \pm 0,14^b$
	MQ-5/N	$0,17 \pm 0,04^{b,c}$	$0,37 \pm 0,08^b$	$0,30 \pm 0,04^{b,c}$	$0,74 \pm 0,10^a$

\*Letras diferentes indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Temperaturas mais elevadas não foram avaliadas, pois, além de evitar uma possível modificação da camada de quitosana, também é importante que o processo seja economicamente atrativo. Entretanto, os resultados mostram uma tendência de aumento da seletividade e do fluxo de permeado com a temperatura.

### Nanofiltração

Para os testes no sistema de NF, foram avaliadas as membranas de quitosana não-reticulada (MQ/N) e reticulada com 5 % (m/m) de glutaraldeído (MQ-5/N), ambas tratadas com NaOH (0,05 M - 15 min).

Na Tabela 22 estão apresentados os valores de permeância hidráulica das membranas em comparação com membranas compostas comerciais de poliamida. Observe-se que a membrana reticulada apresentou uma menor permeância hidráulica, possivelmente devido ao maior entrelaçamento das cadeias poliméricas, ocasionando menor mobilidade e um menor inchamento e, conseqüentemente, menor permeabilidade.

Tabela 22. Permeância hidráulica para as membranas de quitosana testadas no sistema de nanofiltração.

Membrana	Permeância Hidráulica (L m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )
MQ/N	0,52 ± 0,01
MQ-5/N	0,30 ± 0,11
Comerciais	3,8 - 9,3**

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras

\*\* (SANTAFÉ-MOROS; GOZÁLVEZ-ZAFRILLA; LORA-GARCÍA, 2005)

Em relação à retenção salina das membranas, Tabela 23, observou-se uma maior retenção para os sais divalentes,  $MgCl_2 > MgSO_4 > NaCl$ , indicando comportamento semelhante ao que ocorre com membranas comerciais de nanofiltração, as quais apresentam valores de retenção para o NaCl entre 20 - 80 % e maiores retenções para íons multivalentes e moléculas orgânicas (200 - 1000 Da) (LI; YAN; WANG, 2016; LV et al., 2017).

Tabela 23. Retenção salina (%) das membranas de quitosana para os sais NaCl, MgCl<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub> em experimentos de 2,5 h e de longa duração (7 h).

Membrana	NaCl (%)	MgCl <sub>2</sub> (%)	MgSO <sub>4</sub> (%)
MQ/N	24 ± 2 <sup>a</sup>	69 ± 14 <sup>a</sup>	27
MQ/N - 7h	-	89	-
MQ-5/N	29 ± 6 <sup>a</sup>	80 ± 7 <sup>a</sup>	41
MQ-5/N - 7h	-	81	-

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras

Para os sais NaCl e MgCl<sub>2</sub> não foi observada diferença estatística para os valores de retenção para ambas membranas testadas. Foram realizados testes de longa duração (7 h), um para cada membrana avaliada, para avaliar o comportamento da retenção salina ao sal MgCl<sub>2</sub> das membranas. Os resultados mostram uma tendência de aumento da retenção, o que pode ser devido a uma maior estabilidade do sistema. Entretanto, como apenas um experimento de longa duração foi realizado para cada membrana, e tendo em vista os valores dos desvios, pode-se dizer que a retenção das membranas para os experimentos de longa duração foram semelhantes, sugerindo a estabilidade do processo.

A tendência de maior retenção para os íons divalentes pode ser explicada pelo efeito combinado de exclusão de tamanho e interação eletrostática. Os maiores raios hidratados e

de Stokes do íon divalente  $Mg^{2+}$ , em comparação com o  $Na^+$ , dificultam o seu transporte através da membrana (ZHONG et al., 2012). Além disso, mesmo após o tratamento alcalino, alguns grupos funcionais amino carregados positivamente podem ter permanecido na membrana resultando na maior rejeição do cátion divalente  $Mg^{2+}$ , com maior densidade de carga.

Também foi observado que a retenção para o sal  $MgCl_2$  foi superior a do  $MgSO_4$ , indicando uma menor rejeição para o ânion divalente  $SO_4^{2-}$ . Este resultado pode estar relacionado à sua maior concentração de carga em relação ao ânion  $Cl^-$ , resultando em uma maior atração eletrostática e, conseqüentemente, uma maior passagem através da membrana (ZHONG et al., 2012).

As membranas de quitosana fabricadas apresentaram características de retenção semelhantes às membranas de nanofiltração, entretanto uma baixa permeância hidráulica foi observada, devido, possivelmente, às suas características hidrofóbicas. Para o uso destas membranas no processo de NF seria necessário realizar melhorias como, por exemplo, a utilização de aditivos que aumentem a hidrofiliabilidade ou modificações no processo de preparação de modo a obter menores espessuras para a camada seletiva.



## Parte 6 – Avaliação da biodegradabilidade dos filmes de quitosana

Ao utilizar polímeros naturais para a fabricação de filmes para uso como embalagens e/ou membranas é importante analisar a biodegradabilidade do produto resultante, considerando seu futuro descarte. Levando-se em consideração as modificações químicas realizadas, o intuito desta etapa do trabalho foi avaliar se a reticulação com glutaraldeído e/ou o pós-tratamento com NaOH influenciaram na característica biodegradável dos filmes de quitosana produzidos. Para isso, foi realizada uma análise de biodegradabilidade, a qual consistiu no contato das amostras por um período de 4 semanas em solo comercial, analisando as diferenças no aspecto visual a cada semana.

Na Figura 42 é possível observar as fotografias das amostras antes e após períodos semanais de contato com o solo. Pode-se observar que, após a primeira semana, as amostras apresentaram uma mudança de coloração, o que é um indicativo do início da degradação (MEDINA JARAMILLO et al., 2016; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017). Após duas semanas de contato com o solo houve, visualmente, uma maior degradação dos filmes produzidos com o ácido acético. No entanto, ambas as amostras (acético e láctico) foram quase completamente degradadas após 4 semanas.

A comparação da biodegradabilidade dos filmes reticulados com os filmes não reticulados para ambos os ácidos indicou que a modificação química afeta a biodegradabilidade dos filmes, uma vez que as amostras reticuladas com 5 % (m/m) apresentaram uma estrutura final mais íntegra. No entanto, mesmo aumentando o tempo de degradação, a reticulação não modificou a característica de biodegradabilidade dos filmes, uma vez que as amostras apresentaram alto grau de deterioração ao final dos 28 dias de análise.

Resultado semelhante foi encontrado por Vikhoreva et al. (2002). Os autores avaliaram a degradação de filmes puros de quitosana, com e sem reticulação com glutaraldeído, por um período de 7 dias. Visualmente, observaram que durante a biodegradação no solo os filmes se tornaram mais frágeis, apresentando rachaduras e deformações, além de apresentarem uma coloração amarelada. As análises demonstraram que todos os filmes, inclusive os reticulados, foram quase que completamente degradados, embora os filmes reticulados tenham apresentado uma taxa mais lenta de degradação.

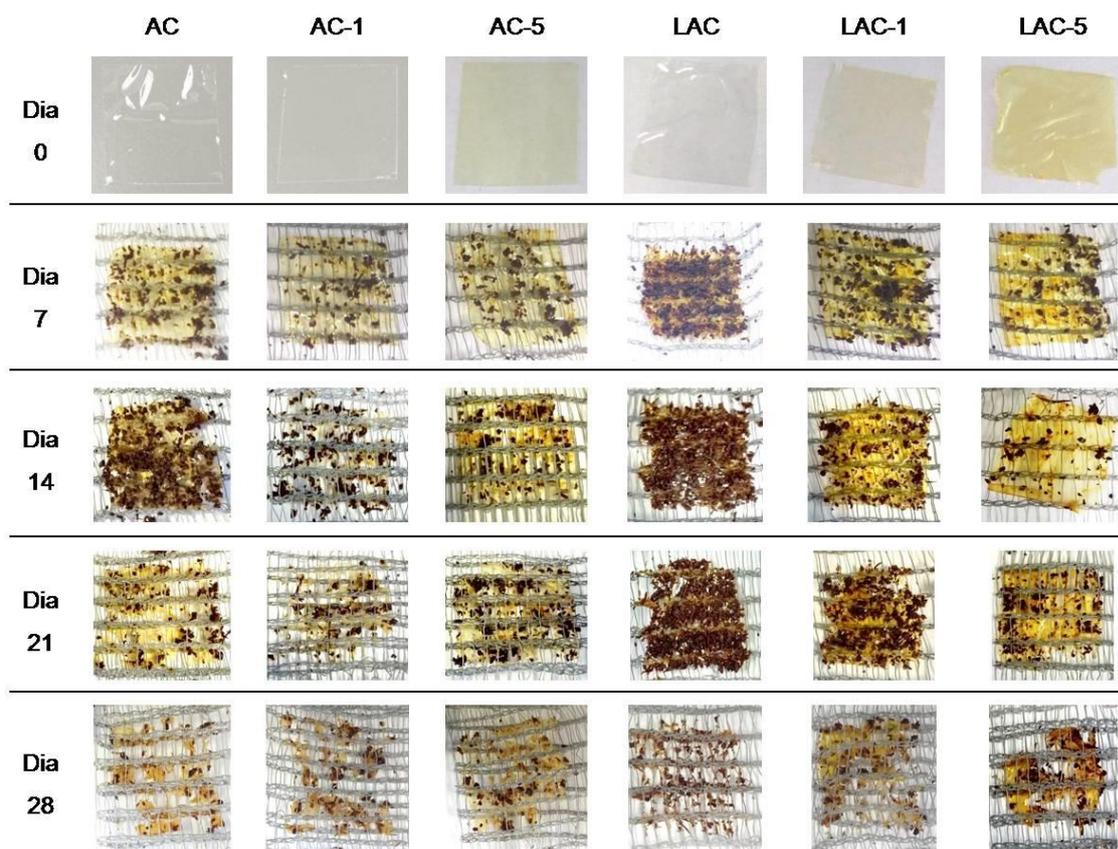


Figura 42. Fotografias da evolução da biodegradação dos filmes de quitosana preparados com os diferentes ácidos, reticulados e não-reticulados, durante 28 dias em contato com solo comercial, nos testes de biodegradabilidade.

É importante salientar que todas as amostras iniciaram a degradação antes de 180 dias, período em que pelo menos 90 % do material plástico precisa se desintegrar para ser considerado biodegradável, conforme a norma ASTM D6400.

Na Figura 43 estão as fotografias mostrando a evolução da biodegradabilidade dos filmes fabricados com ácido acético tratados e não-tratados com NaOH. A análise das imagens sugere que o tratamento com NaOH aumenta o tempo para o início da degradação mas, da mesma forma que o processo de reticulação, não afeta a biodegradabilidade dos filmes, uma vez que no 28<sup>o</sup> dia todas as amostras já estavam em um estágio de degradação avançado. Essa velocidade mais lenta de degradação pode estar relacionada com a menor afinidade destes filmes modificados com a água, uma vez que apresentam menor percentual de inchamento, dificultando a entrada dos microrganismos na estrutura dos filmes (RIVERO; GARCÍA; PINOTTI, 2013; VIKHOREVA et al., 2002).

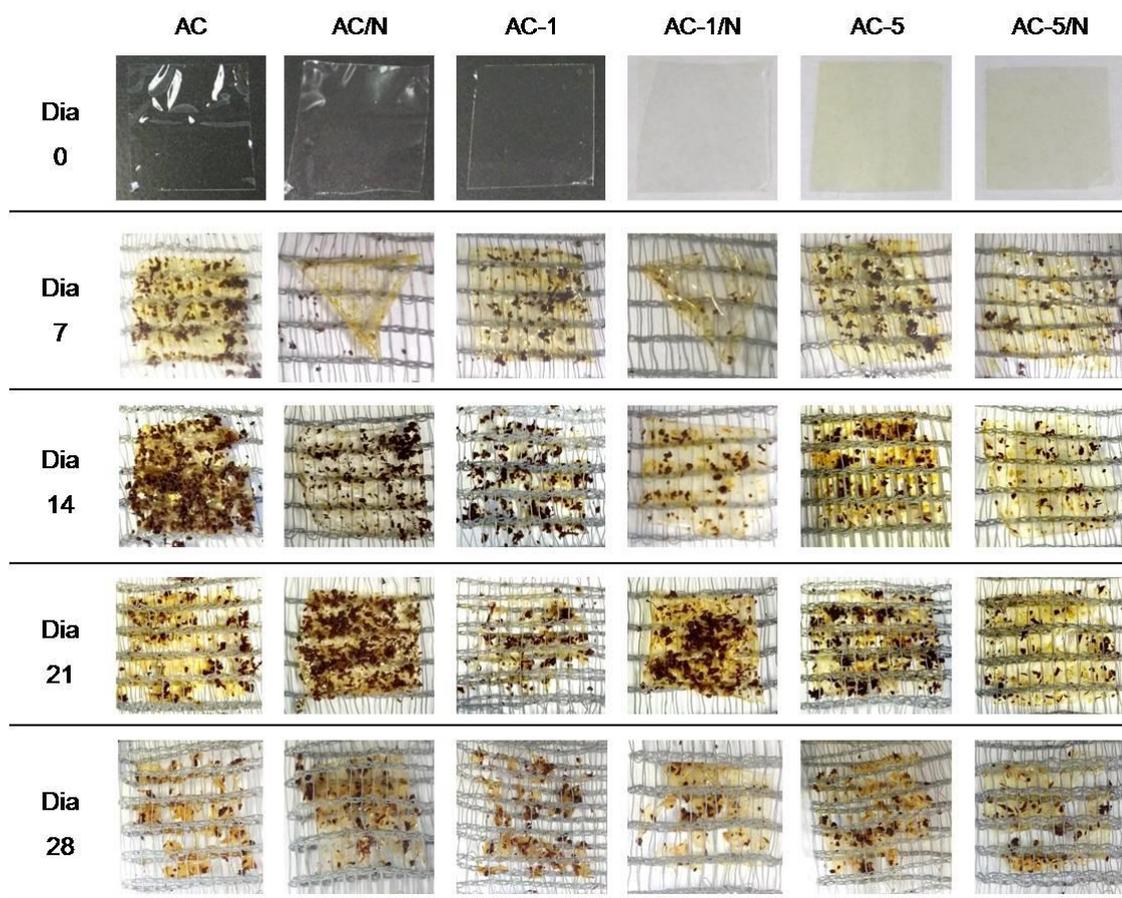


Figura 43. Fotografias da evolução da biodegradação dos filmes de quitosana preparados com ácido acético, tratados e não-tratados com NaOH, durante 28 dias de testes de biodegradabilidade.

A partir dessas análises, observa-se que todas as formulações utilizadas para preparar filmes e membranas de quitosana apresentaram características biodegradáveis, com avançado grau de degradação em apenas 28 dias de análise, o que é de grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais dentro das áreas de membranas e embalagens.



## **Capítulo 5 – Conclusão e Sugestões para trabalhos futuros**

### **5.1 Conclusão**

Filmes densos de quitosana utilizando como solvente soluções aquosas de ácido láctico e acético foram produzidos com sucesso. A etapa de caracterização da quitosana permitiu identificar os grupos funcionais característicos do polímero, sua estabilidade térmica e o grau de desacetilação (76,5 %).

As características dos filmes de quitosana são fortemente dependentes do tipo de ácido utilizado. Os filmes fabricados com o ácido acético apresentaram maior rigidez, apresentando um valor de MY de 1133 MPa (ordem de grandeza 1000x maior em comparação ao filme LAC) e menor deformação, 45 %, em relação aos filmes obtidos utilizando o ácido láctico, os quais apresentaram alongação de 202 %, além de uma maior facilidade de manuseio.

A modificação química por reticulação da solução polimérica de quitosana com adição de diferentes concentrações de glutaraldeído diminuiu o percentual de deformação dos filmes para ambos os ácidos utilizados, reduzindo em mais de 50 % em relação ao valor inicial mesmo para a menor quantidade de agente reticulante testada (0,5 %). Para concentrações acima de 2 % (m/m) de glutaraldeído foi observado um aumento na rigidez e fragilidade dos filmes. Para os filmes fabricados com o ácido acético, a adição do agente reticulante reduziu o grau de inchamento.

Em relação à hidrofiliabilidade dos filmes, observou-se que a reticulação não influenciou nesta característica, sendo que os filmes fabricados com o ácido acético

apresentaram caráter hidrofóbico e os fabricados com o ácido láctico foram caracterizados como hidrofílicos. Ainda, pela análise de ângulo de contato, foi possível observar a afinidade desses materiais pela água, uma vez que após 1 min de contato da gota com os filmes não-reticulados, ambos apresentaram inchamento da estrutura e deformação.

Os filmes fabricados com o ácido acético e submetidos ao pós-tratamento com NaOH não apresentaram solubilização em água, mesmo aqueles não reticulados. O grau de inchamento obtido foi inferior ao dos filmes apenas reticulados, com valores entre 181 a 341 %, aproximando-se apenas do valor obtido para os filmes com maior percentual de glutaraldeído (AC-10 – 235 %). Em relação às propriedades mecânicas, o pós-tratamento alcalino apresentou o mesmo efeito da reticulação, aumentando a rigidez e a fragilidade dos filmes de quitosana, mas com efeito mais pronunciado, obtendo-se valores de MY superiores a 2400 MPa, enquanto o filme reticulado com 10 % de glutaraldeído apresentou um MY de 2088 MPa. Para os filmes reticulados e pós-tratados com NaOH, observou-se o efeito combinado de ambas as modificações, intensificando as características observadas, obtendo-se valores de alongação inferiores a 10 % e de MY acima de 3500 MPa. Este resultado mostra a importância do pós-tratamento com NaOH e da avaliação desse tratamento separadamente e em conjunto com a reação de reticulação, uma vez que sua utilização altera significativamente as características dos filmes formados.

Na avaliação dos filmes de quitosana para aplicação como embalagens, o filme fabricado com ácido láctico apresentou melhores propriedades mecânicas em relação aos fabricados com ácido acético, por possuir maior alongação (202 %) e menor rigidez (0,83 MPa). Entretanto, para aplicações em alimentos com alta atividade de água, os filmes fabricados com o ácido acético e tratados com NaOH seriam mais indicados, devido ao seu reduzido percentual de inchamento. Porém, apresentam maior fragilidade e rigidez, e baixo percentual de deformação, não sendo comparáveis para aplicações semelhantes aos dos filmes comerciais de PVC avaliados.

Em relação à permeabilidade ao vapor d'água, os filmes de quitosana (LAC, AC e AC/N) apresentaram valores de permeância inferiores ao do filme comercial de PVC, propriedade de barreira importante e necessária para a preservação dos alimentos.

Os filmes de quitosana fabricados com ácido láctico apresentaram propriedade antimicrobiana em testes de inibição, evitando o crescimento de microrganismos,

demonstrando o potencial da sua utilização no desenvolvimento de embalagens ativas. Entretanto, não foi observada a formação de halo, indicando propriedade antimicrobiana apenas quando em contato direto com a amostra.

Os filmes de quitosana empregados como membranas compostas no sistema de bancada de separação de líquidos apresentaram maior retenção para os sais divalentes,  $MgCl_2$  e  $MgSO_4$ , em comparação ao  $NaCl$ , evidenciando sua aplicação como membranas de NF. Entretanto, melhorias na formulação e fabricação dos filmes necessitam de estudos futuros com o intuito de melhorar a seletividade e o fluxo de permeado.

Os testes no sistema de pervaporação mostraram a possibilidade de remoção do etanol de soluções etanol-água, apresentando maior fluxo e seletividade para a membrana reticulada com 5 % (m/m) de glutaraldeído, na maior temperatura (50 °C) e para a maior concentração de etanol na alimentação (10 %). Igualmente à NF, mais estudos precisam ser realizados para melhorar o desempenho das membranas, porém os resultados destes testes preliminares são interessantes e inéditos na literatura, uma vez que os trabalhos publicados utilizam membranas de quitosana para a desidratação de soluções etanol-água e não para a remoção do etanol.

O estudo da biodegradabilidade dos filmes em solo mostrou que a reticulação e o pós-tratamento alcalino com  $NaOH$ , embora necessitem um maior tempo para início da degradação, não influenciaram nesta característica dos filmes, uma vez que todos apresentaram um estágio avançado de degradação após 28 dias de teste. Esse resultado se mostrou bastante interessante, uma vez que a modificação química e o pós-tratamento são necessários para a posterior aplicação dos filmes e membranas de quitosana e, ainda, o tempo de início de degradação foi bastante inferior ao determinado pela legislação, o qual é de 180 dias. Dessa forma, os filmes de quitosana fabricados neste trabalho apresentam potencial de aplicação para embalagens ativas e biodegradáveis.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Com base nos resultados obtidos foram sugeridos alguns estudos para continuidade deste trabalho.

Em relação à caracterização da quitosana, seria importante a análise de massa molar através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), tendo em vista a grande influência desse parâmetro nas propriedades dos filmes fabricados, tais como suas propriedades mecânicas, resistência térmica e intensidade da reticulação.

Assim como os parâmetros relacionados ao próprio polímero, o uso de aditivos nas formulações também influencia as propriedades do produto final. Com isso, a investigação de aditivos para melhorar a hidrofiliabilidade das membranas para uso como nanofiltração seria indicada. Em relação à pervaporação, o aumento do grau de reticulação e uma maior temperatura de operação poderiam também ser avaliados, visando o aumento da seletividade e do fluxo de permeado. Também em relação às membranas, sugere-se a fabricação de um suporte específico, pela técnica de *electrospinning*, por exemplo, permitindo a obtenção de materiais com maior porosidade e menor espessura, de modo a diminuir a sua interferência no processo de separação. Para estes suportes além da quitosana também poderiam ser utilizados outros materiais, possibilitando a fabricação de membranas compostas 100 % biodegradáveis.

Para a utilização dos filmes de quitosana como embalagens, testes de aplicação direcionados para algum alimento específico seriam necessários, para melhor justificar seu potencial de utilização como embalagem ativa. Ainda, a realização destes testes inclusive para os filmes fabricados com o ácido acético seria indicado.

## Referências

AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 837–842, 2010.

AKBARI, A.; DERIKVANDI, Z.; MOJALLALI ROSTAMI, S. M. Influence of chitosan coating on the separation performance, morphology and anti-fouling properties of the polyamide nanofiltration membranes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 268–276, 2015.

AMBROSI, A. **Desalcoolização de cerveja - Avaliação da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ANTONINO, N. DE A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana**. Universidade Federal da Paraíba, 2007.

APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 3, n. 2, p. 113–126, 2002.

ARYAEI, A.; JAYATISSA, A. H.; JAYASURIYA, A. C. Nano and micro mechanical properties of uncross-linked and cross-linked chitosan films. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 5, n. 1, p. 82–89, 2012.

AVELLA, M. et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 467–474, 2005.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231–274, 2004.

BAGHERIPOUR, E. et al. Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 812–821, 2018.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. second ed. John Wiley & Sons

Ltd, 2004.

BALDINO, L. et al. Complete glutaraldehyde elimination during chitosan hydrogel drying by SC-CO<sub>2</sub> processing. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 70–76, 2015.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de  $\alpha$ -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.

BEPPU, M. M. et al. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1, p. 126–130, 2007.

BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 163–169, 1999.

BEVERLYA, R. L. et al. Edible chitosan films on ready-to-eat roast beef for the control of *Listeria monocytogenes*. **Food Microbiology**, v. 25, n. 3, p. 534–537, 2008.

BIGI, A. et al. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. **Biomaterials**, v. 22, n. 8, p. 763–768, 2001.

BLANQUICET MACEA, R. et al. Síntesis y propiedades de filmes basados en quitosano/lactosuero Synthesis and film properties of chitosan and whey. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 58–69, 2015.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BUENO, M. Z. **Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbamatos) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2013.

CASTILLO MARTINEZ, F. A. et al. Lactic acid properties, applications and production: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 70–83, 2013.

CERRUTI, P. et al. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p.

839–846, 2011.

CHAPMAN, P. D. et al. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 318, n. 1, p. 5–37, 2008.

CHAUHAN, D.; DWIVEDI, J.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. Facile synthesis of smart biopolymeric nanofibers towards toxic ion removal and disinfection control. **RSC Advances**, v. 4, n. 97, p. 54694–54702, 2014.

CHEN, F. et al. Unusual effects of monocarboxylic acids on the structure and on the transport and mechanical properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 419–429, 2015.

CHEN, J. H. et al. Pervaporation and characterization of chitosan membranes cross-linked by 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Membrane Science**, v. 292, n. 1–2, p. 125–132, 2007a.

CHEN, P.-H. et al. Improvement in the properties of chitosan membranes using natural organic acid solutions as solvents for chitosan dissolution. **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 27, n. 1, p. 23–28, 2007b.

CHEN, R. H. et al. Changes in the Mark-Houwink hydrodynamic volume of chitosan molecules in solutions of different organic acids, at different temperatures and ionic strengths. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 902–907, 2009.

CHENG, J. et al. A novel polyester composite nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of pentaerythritol (PE) and trimesoyl chloride (TMC). **Applied Surface Science**, v. 416, p. 152–159, 2017a.

CHENG, X. et al. Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. July, p. 329–346, 2017b.

COSTA-JÚNIOR, E. S. et al. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 3, p. 472–481, 2009.

CRUZ, R. DE C. A. L. et al. Effect of different carboxylic acids as solvent on chitosan

- fibers production by wet spinning. **Revista Materia**, v. 21, n. 2, p. 525–531, 2016.
- DAMIAN, C. et al. Quitosana : Um Amino Polissacarídeo Com Características Funcionais. **Alim. Nutr.**, v. 16, n. 2, p. 195–205, 2005.
- DE BRITTO, D.; CAMPANA-FILHO, S. P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. **Thermochimica Acta**, v. 465, n. 1, p. 73–82, 2007.
- DE OLIVEIRA, A. M.; FRANCO, T. T.; OLIVEIRA JUNIOR, E. N. DE. Physicochemical characterization of thermally treated chitosans and chitosans obtained by alkaline deacetylation. **International Journal of Polymer Science**, v. 2014, 2014.
- DE OLIVEIRA, A. P. R. **Desenvolvimento de membranas de gelatina/quitosana e o estudo do processo de reticulação**. Universidade de São Paulo, 2013.
- DENARI, N. S. M. **Biomateriais binários de quitosana/amido e quitosana/gelatina em L-ácido láctico**. Universidade de São Paulo, 2014.
- DUDEK, G. et al. Pervaporation with chitosan membranes containing iron oxide nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 8–15, 2014.
- DUTTA, P. K.; DUTTA, J.; TRIPATHI, V. S. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, n. 1, p. 20–31, 2004.
- ELIZALDE, C. N. B. et al. Fabrication of blend polyvinylidene fluoride/chitosan membranes for enhanced flux and fouling resistance. **Separation and Purification Technology**, v. 190, n. June 2017, p. 68–76, 2018.
- ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, 2013.
- EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.
- EMADZADEH, D. et al. Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with hydrophilic nanocomposite support to reduce internal concentration polarization. **Journal of Membrane Science**, v. 449, p. 74–85, 2014.

EPURE, V. et al. Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 947–952, 2011.

FERNÁNDEZ-DE CASTRO, L. et al. Films of chitosan and chitosan-oligosaccharide neutralized and thermally treated: Effects on its antibacterial and other activities. **LWT - Food Science and Technology**, v. 73, p. 368–374, 2016.

FERNANDEZ-SAIZ, P.; LAGARON, J. M.; OCIO, M. J. Optimization of the biocide properties of chitosan for its application in the design of active films of interest in the food area. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 913–921, 2009.

FIORI, A. P. S. DE M. et al. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 628–635, 2014.

GAVALYAN, V. B. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 145, p. 37–47, 2016.

GHAANI, M. et al. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science & Technology**, v. 51, p. 1–11, 2016.

GHASEMI, A. et al. Chitosan-genipin nanohydrogel as a vehicle for sustained delivery of alpha-1 antitrypsin. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 10, n. 6, p. 523–534, 2015.

GHIGGI, F. F. et al. Preparation and characterization of polyethersulfone/N-phthaloyl-chitosan ultrafiltration membrane with antifouling property. **European Polymer Journal**, v. 92, n. December 2016, p. 61–70, 2017.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. et al. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 1, p. 3–16, 2009.

GONSALVES, A. DE A. et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro - Brasil: [s.n.].

HAN, Y. J. et al. Hydrophilic chitosan-modified polybenzimidazole membranes for pervaporation dehydration of isopropanol aqueous solutions. **Journal of Membrane**

**Science**, v. 463, p. 17–23, 2014.

HIBBELER, R. C. **Resistência dos Materiais**. 5ª Edição ed. São Paulo: Pearson Education, 2004.

HU, D.; WANG, H.; WANG, L. Physical properties and antibacterial activity of quaternized chitosan/carboxymethyl cellulose blend films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 398–405, 2016.

HUANG, R. Y. M.; PAL, R.; MOON, G. Y. Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 160, n. 1, p. 17–30, 1999.

JAHIT, I. S. et al. Preparation and physical properties of gelatin / CMC / chitosan composite films as affected by drying temperature. **Preparation and physical properties of gelatin/CMC/chitosan composite films as affected by drying temperature**, v. 23, n. 3, p. 1068–1074, 2016.

JAWAD, A. H.; NAWI, M. A. Oxidation of crosslinked chitosan-epichlorohydrine film and its application with TiO<sub>2</sub> for phenol removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 87–94, 2012.

KAHYA, N.; KAYGUSUZ, H.; ERIM, F. B. Aqueous Removal of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) by Crosslinked Chitosan Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 0, n. 0, p. 1–7, 2017.

KAO, S. T. et al. Interfacially polymerized thin-film composite polyamide membrane: Positron annihilation spectroscopic study, characterization and pervaporation performance. **Polymer Journal**, v. 42, n. 3, p. 242–248, 2010.

KARUNAKARAN, M. et al. CO<sub>2</sub>-philic thin film composite membranes: Synthesis and characterization of PAN-r-PEGMA copolymer. **Polymers**, v. 9, n. 7, 2017.

KITTUR, F. S.; VISHU KUMAR, A. B.; THARANATHAN, R. N. Low molecular weight chitosans - Preparation by depolymerization with *Aspergillus niger* pectinase, and characterization. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 12, p. 1283–1290, 2003.

KUMAR, R. et al. Synthesis and characterization of novel water soluble derivative of Chitosan as an additive for polysulfone ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 440, p. 140–147, 2013.

KUMIRSKA, J.; KACZY, Z.; BYCHOWSKA, A. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. **Marine Drugs**, v. 8, p. 1567–1636, 2010.

LADET, S.; DAVID, L.; DOMARD, A. Multi-membrane hydrogels. **Nature**, v. 452, n. 7183, p. 76–79, 2008.

LAWLER, W. et al. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 299, p. 103–112, 2012.

LAWLER, W. et al. Comparative life cycle assessment of end-of-life options for reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 357, p. 45–54, 2015.

LECETA, I. et al. Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 4, p. 889–899, 2013.

LEWANDOWSKA, K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. **Thermochimica Acta**, v. 493, n. 1–2, p. 42–48, 2009.

LI, B.-B. et al. Chitosan-poly (vinyl alcohol)/poly (acrylonitrile) (CS-PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol–water solutions. **Desalination**, v. 193, n. 1, p. 171–181, 2006.

LI, C. et al. Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 768–774, 2018.

LI, D.; YAN, Y.; WANG, H. Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. **Progress in Polymer Science**, 2016.

LI, H. et al. Comparison of chitosan/starch composite film properties before and after cross-linking. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 52, n. 1, p. 275–279, 2013.

LIMA, I. DE S. **Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidro succínico – propriedades, adsorção e termoquímica**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

LIU, Y. L.; SU, Y. H.; LAI, J. Y. In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes with using  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent. **Polymer**, v. 45, n. 20, p. 6831–6837, 2004.

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.

LV, Y. et al. Nanocomposite Membranes of Polydopamine/Electropositive Nanoparticles/Polyethyleneimine for Nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, 2017.

MA, B. et al. A comparative study on the chitosan membranes prepared from glycine hydrochloride and acetic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 477–482, 2013.

MA, X.-H. et al. A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 525, n. October 2016, p. 269–276, 2017.

MALATHI, A. N.; SANTHOSH, K. S.; UDAYKUMAR, N. Recent trends of Biodegradable polymer: Biodegradable films for Food Packaging and application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging. **Current Trends in Technology and Science**, v. 3, n. 2, p. 73–79, 2014.

MARQUES, J. S. et al. Comparing homogeneous and heterogeneous routes for ionic crosslinking of chitosan membranes. **Reactive and Functional Polymers**, v. 103, p. 156–161, 2016.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 305–315, 2010.

MATET, M. et al. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 241–251, 2013.

MEDINA JARAMILLO, C. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate

extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016.

MEI, J. et al. Characterization of edible starch-chitosan film and its application in the storage of Mongolian cheese. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 57, p. 17–21, 2013.

MOHAMMAD, A. W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.

MONTEIRO, O. A. .; AIROLDI, C. Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 26, n. 2, p. 119–128, 1999.

MOULIK, S. et al. Chitosan-polytetra fl uoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation. v. 193, n. March, p. 28–38, 2018.

MOURA, C.; SCHMIDT, C.; PINTO, L. Quitina E Quitosana Produzidas a Partir De Resíduos De Camarão E Siri : Avaliação Do Processo Em Escala Piloto. **Vetor**, v. 16, p. 37–45, 2006.

MOUSSOUT, H. et al. Kinetics and mechanism of the thermal degradation of biopolymers chitin and chitosan using thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 130, p. 1–9, 2016.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. second ed. Kluwer Academic Publishers, 1996.

NEGREA, P. et al. The study of infrared spectrum of chitin and chitosan extract as potential sources of biomass. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 10, n. 4, p. 1129–1138, 2015.

NETO, C. G. T. et al. Permeability studies in chitosan membranes. Effects of crosslinking and poly(ethylene oxide) addition. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 17, p. 2630–2636, 2005.

NIAMSA, N.; BAIMARK, Y. **Preparation and Characterization of Highly Flexible Chitosan Films for Use as Food Packaging**. **American Journal of Food Technology**,

2009.

OATLEY-RADCLIFFE, D. L. et al. Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, n. April, p. 164–171, 2017.

ONG, Y. K. et al. Recent Membrane Development for Pervaporation Processes. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 1–31, 2016a.

ONG, Y. K. et al. Recent Membrane Development for Pervaporation Processes. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 1–31, 2016b.

OSIFO, P. O. et al. Transport properties of chitosan membranes for zinc (II) removal from aqueous systems. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 428–437, 2017.

OTONI, C. G. et al. Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. **Food Research International**, v. 83, p. 60–73, 2016.

PEH, K.; KHAN, T.; CH'NG, H. Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. **Journal of pharmacy & pharmaceutical sciences**, v. 3, n. 3, p. 303–311, 2000.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 7, p. 641–678, 2009.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D. et al. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.

QUINAYÁ, D. C. P. et al. Obtención, Electrodeposición y Caracterización de un Recubrimiento Polimérico Bioabsorbible a partir de Ácido Láctico para Aplicaciones Biomédicas. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 17 N° 3, p. 365–374, 2009.

RAMIREZ, A. et al. Polymers materials type hydrogels : Review of their characterization by FTIR , DSC , SEM and TEM. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, n. March, p. 1–23, 2016.

RAVI KUMAR, M. N. . A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

REN, J.; MCCUTCHEON, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, p. 187–193, 2014.

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

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Physical and Chemical Treatments on Chitosan Matrix to Modify Film Properties and Kinetics of Biodegradation. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 51–57, 2013.

RODRÍGUEZ, J. J. et al. Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment. **Desalination**, v. 150, n. 3, p. 219–225, 2002.

ROY, Y.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD, J. H. Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration. **Desalination**, v. 420, n. June, p. 241–257, 2017.

SALEHI, E.; DARAEI, P.; ARABI SHAMSABADI, A. A review on chitosan-based adsorptive membranes. **Carbohydrate polymers**, v. 152, p. 419–32, 2016.

SANTAFÉ-MOROS, A.; GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J. M.; LORA-GARCÍA, J. Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions. **Desalination**, v. 185, n. 1–3, p. 281–287, 2005.

SANTOS, C. N. DE S. **Propriedades de Filmes de Quitosano – Influência do grau de acetilação e da massa molecular do biopolímero**. Universidade de Aveiro, 2006.

SCHMELING, N. et al. Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 6, p. 789–800, 2010.

SENCADAS, V. et al. Physical-chemical properties of cross-linked chitosan electrospun fiber mats. **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, p. 1062–1069, 2012.

SHAKERI, A.; SALEHI, H.; RASTGAR, M. Chitosan-based thin active layer membrane

- for forward osmosis desalination. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 658–668, 2017.
- SHENVI, S. S. et al. Preparation and characterization of PPEES/chitosan composite nanofiltration membrane. **Desalination**, v. 315, p. 135–141, 2013.
- SILVA-WEISS, A. et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 458–466, 2013.
- SILVA, R. M. et al. Preparation and characterisation in simulated body conditions of glutaraldehyde crosslinked chitosan membranes. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 10, p. 1105–1112, 2004.
- SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.
- SIRACUSA, V. Food packaging permeability behaviour: A report. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, n. i, 2012.
- SUNITHA, K.; SATYANARAYANA, S. V.; SRIDHAR, S. Phosphorylated chitosan membranes for the separation of ethanol–water mixtures by pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1569–1574, 2012.
- SUYATMA, N. E. et al. Different Pla Grafting Techniques on Chitosan. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 166–171, 2011.
- SVANG-ARIYASKUL, A. et al. Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1, p. 815–823, 2006.
- TAHERI, M.; GHIACI, M.; SHCHUKAREV, A. Cross-linked chitosan with a dicationic ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of carbon dioxide with epoxides into cyclic carbonates. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 587–597, 2018.
- TAKARA, E. A.; MARCHESE, J.; OCHOA, N. A. NaOH treatment of chitosan films: Impact on macromolecular structure and film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 25–30, 2015.

TASSELLI, F. et al. Mechanical, swelling and adsorptive properties of dry-wet spun chitosan hollow fibers crosslinked with glutaraldehyde. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 1, p. 218–223, 2013.

THAKUR, V. K.; VOICU, S. I. Recent Advances in Cellulose and Chitosan Based Membranes for Water Purification : A Concise Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, n. August, p. 148–165, 2016.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 45, n. 4, p. 372–376, 2009.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 711–716, 2010a.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 711–716, 2010b.

URAGAMI, T.; SAITO, T.; MIYATA, T. Pervaporative dehydration characteristics of an ethanol/water azeotrope through various chitosan membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 120, p. 1–6, 2015.

VAN DEN BROEK, L. A. M. et al. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 237–242, 2015.

VANDERROOST, M. et al. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 47–62, 2014.

VASILE, C. et al. Study of the soil burial degradation of some PLA/CS biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, n. February 2017, p. 251–262, 2018.

VELÁSQUEZ-COCK, J. et al. Influence of the acid type in the production of chitosan films reinforced with bacterial nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, p. 208–213, 2014.

- VIKHOREVA, G. A. et al. Fabrication and study of the degradability of chitosan films. **Fibre Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 407–411, 2002.
- WAHEED, S. et al. Synthesis, characterization, permeation and antibacterial properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes modified with chitosan. **Desalination**, v. 351, p. 59–69, 2014.
- WANG, J. et al. Nanoscale tailor-made membranes for precise and rapid molecular sieve separation. **Nanoscale**, v. 9, n. 9, p. 2942–2957, 2017.
- WANG, Z. K. et al. Chitosan rod reinforced by self-crosslinking through thermal treatment. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 2, n. 2, p. 205–208, 2008.
- WASIM, M. et al. Mixed matrix membranes: Two step process modified with electrospun (carboxy methylcellulose sodium salt/sepiolite) fibers for nanofiltration. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, p. 172–182, 2017.
- WEINHOLD, M. X. et al. Studies on acetylation patterns of different chitosan preparations. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 678–684, 2009.
- WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 1, p. 1–21, 1995.
- ZHANG, W. et al. Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, p. 213–223, 2010.
- ZHENG, P. et al. Poly ( sodium vinylsulfonate )/ chitosan membranes with sulfonate ionic cross-linking and free sulfate groups : preparation and application in alcohol dehydration. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 220–228, 2016.
- ZHONG, P. S. et al. Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, p. 52–60, 2012.
- ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 335–342, 2011.

ZIELIŃSKA, K.; KUJAWSKI, W.; CHOSTENKO, A. G. Chitosan hydrogel membranes for pervaporative dehydration of alcohols. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 114–120, 2011.



## Apêndices

### Apêndice A - Avaliação do uso dos ácidos cítrico, láctico e acético para solubilização da quitosana e formação de filme

Foram avaliados três diferentes ácidos para a solubilização da quitosana: o ácido cítrico, o ácido láctico e o ácido acético, sendo este último o mais comumente utilizado de acordo com a bibliografia. Para os três ácidos testados, foi solubilizado 1 g de quitosana em 100 mL de solução ácida.

Primeiramente, uma concentração 0,5 M de solução de ácido cítrico foi testada, porém não foi possível solubilizar a quitosana, sendo necessário aumentar a concentração para 1,0 M para se obter a solubilização completa. Entretanto, após a secagem, não houve a formação de filme, como pode-se observar na imagem apresentada na Figura A1.



Figura A1. Fotografia da estrutura obtida a partir da solubilização da quitosana com solução de ácido cítrico 1,0 M, 1 g/100 mL, secagem a 35 °C e gramatura 0,34 g.cm<sup>-2</sup>.

Chen *et. al.* (2007) avaliaram diferentes ácidos para a solubilização da quitosana, também não obtendo sucesso na solubilização de soluções 1 % em massa de quitosana utilizando o ácido cítrico. Segundo os autores, apesar deste ácido conter um maior número de grupos carboxilas, comparado ao ácido acético, e apresentar pH entre 2 e 3, não foi adequado para solubilizar completamente a quitosana.

O ácido láctico 1 % (v/v) solubilizou completamente a quitosana e um filme foi obtido após o processo de secagem. A aparência do filme pode ser observada na Figura A2, na qual também é possível fazer a comparação com um filme comercial de poli(cloreto de vinila) (PVC). A estrutura obtida a partir do ácido láctico é densa e de difícil manuseio devido à sua textura.

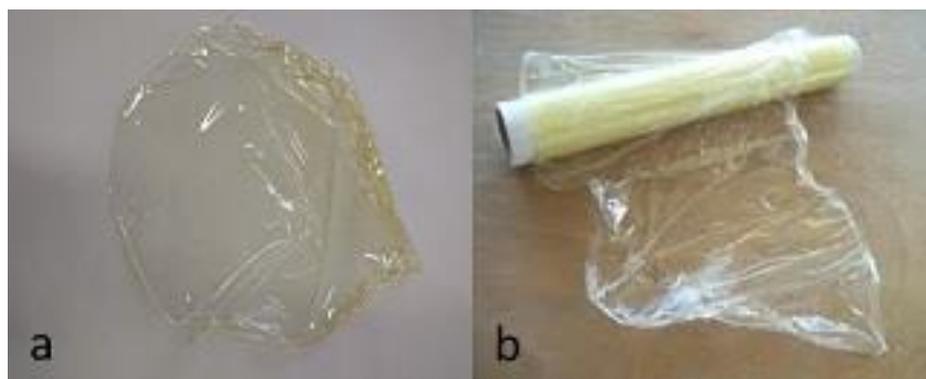


Figura A2. Fotografias do filme obtido a partir da solubilização da quitosana com solução de ácido láctico 1 % (v/v), 1 g/100 mL, secagem a 35 °C e gramatura 0,34 g cm<sup>-2</sup> (a) e do filme comercial de PVC (b).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza o ácido acético como solvente para a quitosana. Como era de se esperar, este solvente também solubilizou por completo a quitosana e, utilizando-se uma solução 1 % (v/v), foi possível a obtenção de filmes densos após a secagem. Como observado na Figura A3, o filme apresenta aparência homogênea e transparência, caracterizando uma estrutura densa. Os filmes também apresentaram maior resistência e facilidade de manuseio em comparação aos filmes obtidos utilizando o ácido láctico.



Figura A3. Fotografia do filme obtido a partir da solubilização da quitosana com solução de ácido acético 1% (v/v), 1 g/100 mL, secagem a 35 °C e gramatura 0,34 g cm<sup>-2</sup>.

Beppu, Arruda & Santana (1999) também fabricaram filmes de quitosana utilizando ácido acético, os quais apresentaram estruturas densas, resistentes e transparentes, além de uma superfície plana, constatado por microscopia de força atômica.

Como não foi possível a obtenção dos filmes utilizando o ácido cítrico, na continuidade do trabalho utilizou-se apenas os ácidos láctico e acético para a fabricação dos filmes de quitosana.

## Apêndice B - Avaliação do uso de glicerol como aditivo na fabricação de filmes de quitosana com ácido acético para aplicação como membranas

Com o objetivo de conferir um efeito plastificante ao filme de quitosana, aumentando as zonas amorfas do material e, assim, favorecer o fluxo de água, para a sua aplicação em processos de separação com membranas, foi avaliado o uso do glicerol como agente plastificante. Duas concentrações de glicerol, 10 % e 20 % em relação à massa de quitosana, foram avaliadas.

### Caracterização dos filmes com adição de glicerol

#### Difração de Raios X

Através da análise de DRX apresentada nas Figuras A4, A5 e A6, foi possível observar que a membrana de quitosana com a adição de 20 % (m/m) de glicerol, Figura A6, apresentou um maior caráter amorfo.

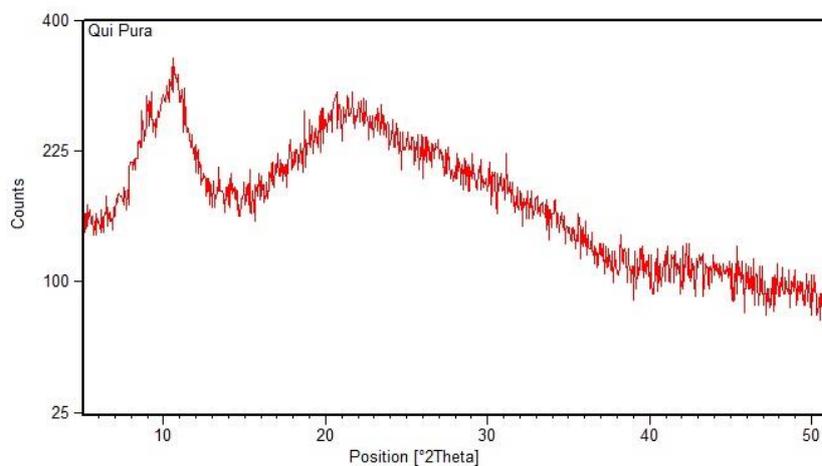


Figura A4. Difratograma de DRX para o filme de quitosana fabricado com ácido acético, sem adição de glicerol.

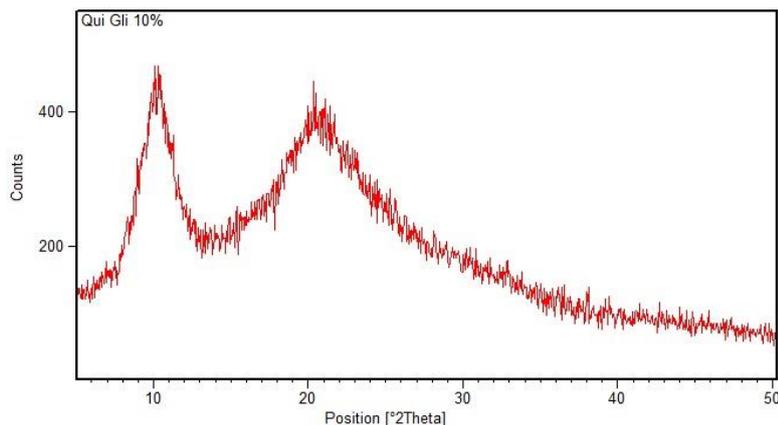


Figura A5. Difratograma de DRX para o filme de quitosana fabricado com ácido acético contendo 10 % (m/m) de glicerol.

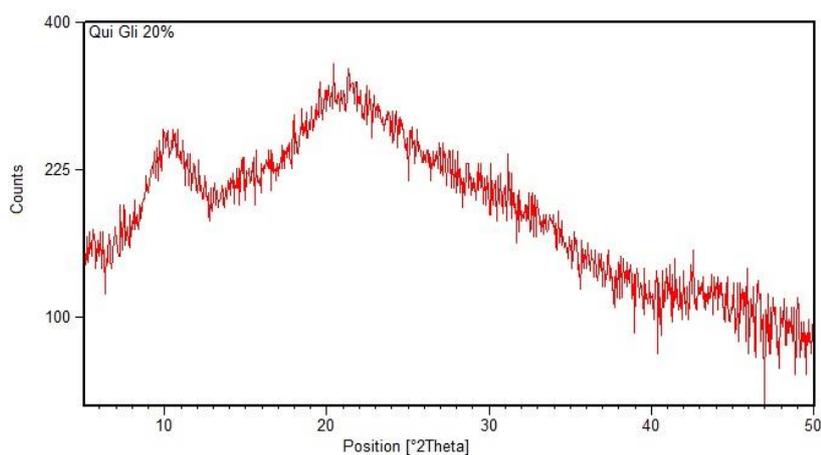


Figura A6. Difratograma de DRX para o filme de quitosana fabricada com ácido acético contendo 20 % (m/m) de glicerol.

### **Caráter hidrofílico**

Para avaliar a hidrofilicidade destes filmes, foram realizadas análises de ângulo de contato, conforme apresentado na Figura A7. O aumento do percentual de glicerol aumentou o caráter hidrofílico dos filmes, passando de 91° para 69° o valor do ângulo de contato obtido.

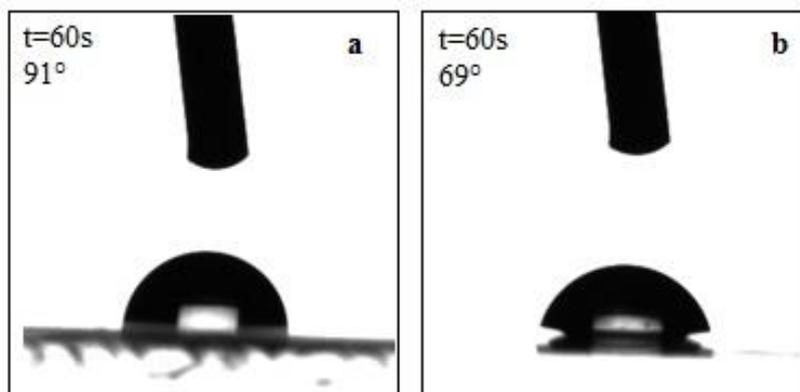


Figura A7. Fotografias da análise de ângulo de contato para os filmes de quitosana com adição de glicerol: 10% (m/m) (a) e 20% (m/m) (b).

### Grau de inchamento

A análise de grau de inchamento foi realizada para os filmes de quitosana contendo o glicerol. Os resultados (Tabela A1) demonstram que os valores encontrados para o grau de inchamento são semelhantes àqueles encontrados para os filmes fabricados nas mesmas condições, porém com ausência de glicerol. Os resultados demonstram que não houve diferença significativa entre os valores de inchamento para ambas as metodologias utilizadas.

Tabela A1. Grau de inchamento dos filmes de quitosana fabricados com ácido acético, com adição de 10 e 20 % de glicerol (m/m): método gravimétrico (%) e dimensional (cm).

Percentual de glicerol (%)	Grau de Inchamento	
	Aumento de Massa (%)	Varição na Dimensão (cm)
10	204 ± 19 <sup>a</sup>	2 x 2
20	231 ± 31 <sup>a</sup>	2 x 2
Sem glicerol	231 ± 18 <sup>a</sup>	2 x 2

\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.

Este estudo mostrou que, mesmo com a adição do glicerol, os filmes poderiam ser utilizados para aplicações com membranas, não aumentando o grau de inchamento e, conseqüentemente, não prejudicando a seletividade. Entretanto, após a fabricação das membranas, foram testados no sistema de Osmose Direta e não foi observado fluxo de permeado.



## **Apêndice C - Utilização de suporte na fabricação de filmes de quitosana com ácido acético para aplicação como membranas densas**

Os filmes de quitosana caracterizados inicialmente, apresentaram uma espessura elevada para a sua aplicação direta como membranas em processos de separação. Para diminuir a resistência ao transporte e aumentar o fluxo, foi necessário diminuir a espessura destes filmes e, conseqüentemente, utilizar um suporte, o qual deve apresentar uma resistência mínima ao transporte dos componentes de interesse através das membranas e fornecer resistência mecânica ao filme. Para isso, foram testadas diferentes metodologias para fabricação das membranas compostas de quitosana.

Com o intuito de obter uma camada de topo fina, densa e uniforme sobre todo o suporte e, desta forma, tornar possível a avaliação do fluxo permeado e da seletividade, dois métodos de fabricação foram empregados, *casting* e espalhamento com faca. Para avaliar a homogeneidade do recobrimento foram realizadas análises de MEV da superfície e da seção transversal das membranas. Também avaliou-se a utilização de duas concentrações de quitosana, 0,5 g e 1,0 g em 100 mL de solução de ácido acético.

Para a técnica de *casting*, foram avaliadas diferentes gramaturas, com o objetivo de reduzir a espessura da camada de topo a ser formada e, conseqüentemente, a resistência ao fluxo permeado. As gramaturas testadas foram 0,1 e 0,17 g.cm<sup>-2</sup>.

### **Caracterização das membranas compostas de quitosana**

#### **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Na Figura A8 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das membranas fabricadas por ambas as metodologias propostas: *casting* e espalhamento com faca. Observa-se que, para as membranas fabricadas por espalhamento com faca, apenas com o MEV da superfície não é possível afirmar que ocorreu a formação de uma camada de topo; a estrutura do suporte é visualizada na imagem. Provavelmente a quantidade de solução utilizada para o espalhamento não foi suficiente e, devido o tamanho de poros e ranhuras, deve ter ocorrido intrusão da solução na estrutura do suporte, não sendo observada a formação da camada de topo.

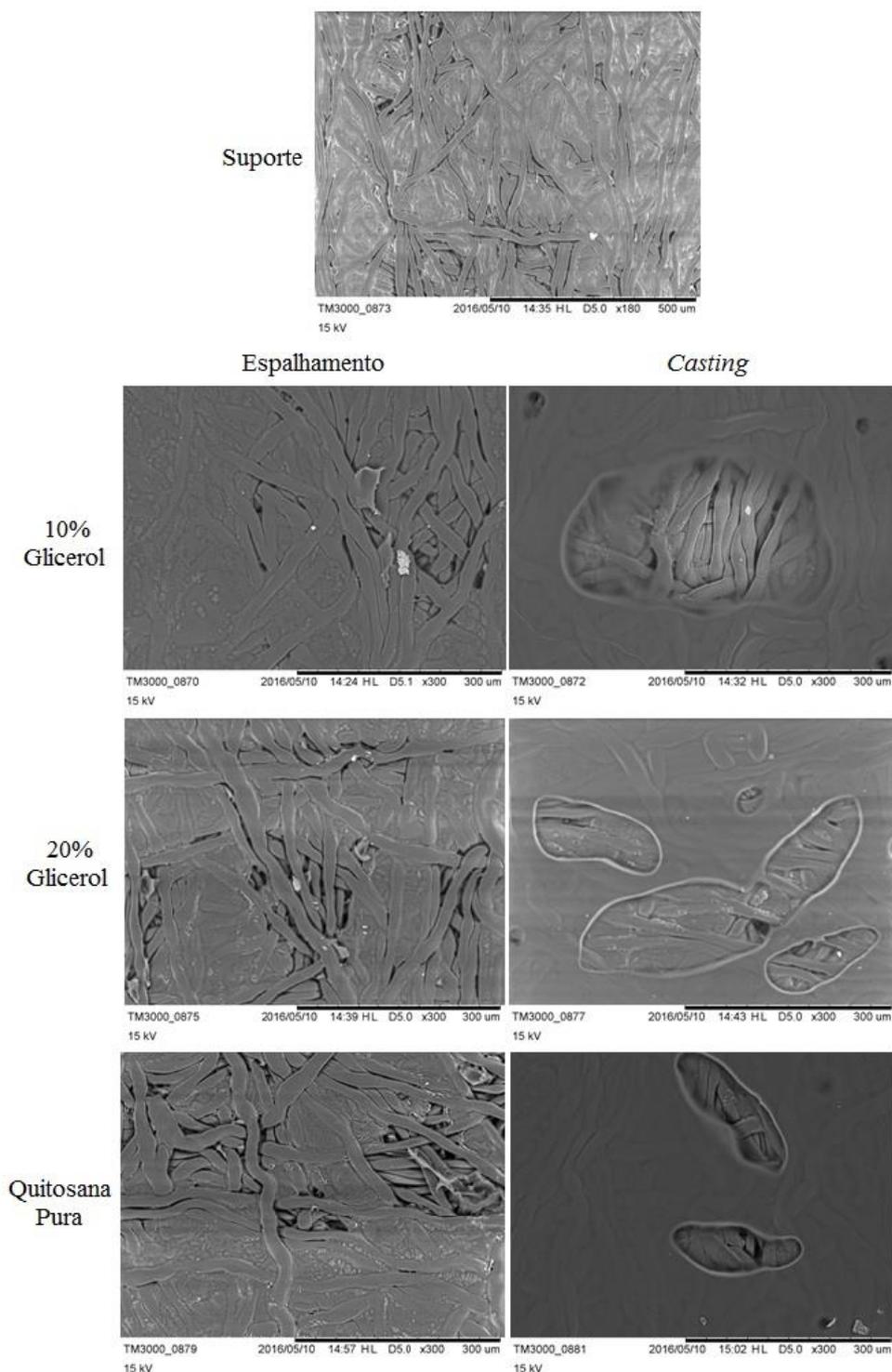


Figura A8. Imagens de MEV da superfície do suporte e das membranas fabricadas pelas técnicas de espalhamento com faca e *casting* ( $0,1 \text{ g cm}^{-2}$ ). Magnitude de 300x.

No entanto, para as membranas fabricadas por *casting*, é visível a formação de uma camada sobre o suporte, mesmo apresentando imperfeições no recobrimento. Estas falhas podem ser devido à presença de microbolhas na solução polimérica, à baixa concentração de quitosana ou até mesmo à baixa gramatura utilizada.

A partir destes resultados, decidiu-se avaliar uma concentração maior da solução de quitosana igual 1 g de polímero em 100 mL de solução de ácido acético. Além disso, para a técnica de espalhamento com faca, foi utilizada uma maior espessura na etapa de recobrimento. Os resultados de MEV podem ser visualizados na Figura A9.

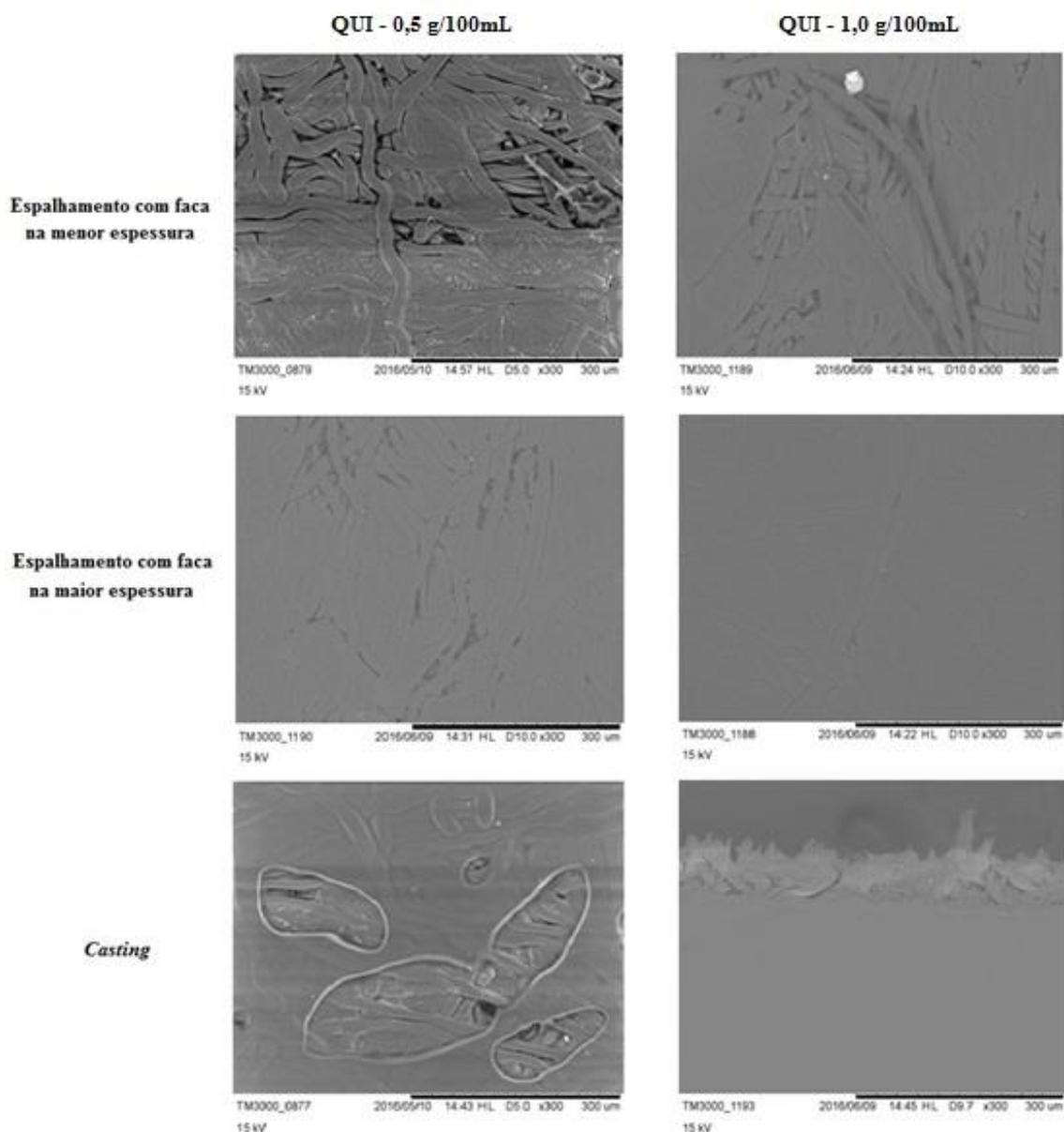


Figura A9. Imagens de MEV da superfície das membranas fabricadas por espalhamento com faca e *casting* para a menor (0,5 g/100 mL) e maior (1,0 g/100 mL) concentração de quitosana. Magnitude de 300x.

Como pode ser observado na Figura A9, o aumento na concentração da solução de quitosana para 1,0 g/100 mL influenciou no recobrimento realizado por *casting*, uma vez que a superfície da membrana apresentou aparência homogênea e sem defeitos. Para as membranas produzidas pelo espalhamento com faca, apenas com o aumento da

concentração da solução não foi possível visualizar uma melhora perceptível do recobrimento. Entretanto, com o aumento da espessura de espalhamento, a camada superficial tornou-se mais uniforme, conforme esperado.

Uma melhor visualização da formação de uma camada densa e homogênea sobre o suporte pode ser obtida nas imagens de MEV da seção transversal da membrana, Figura A10.

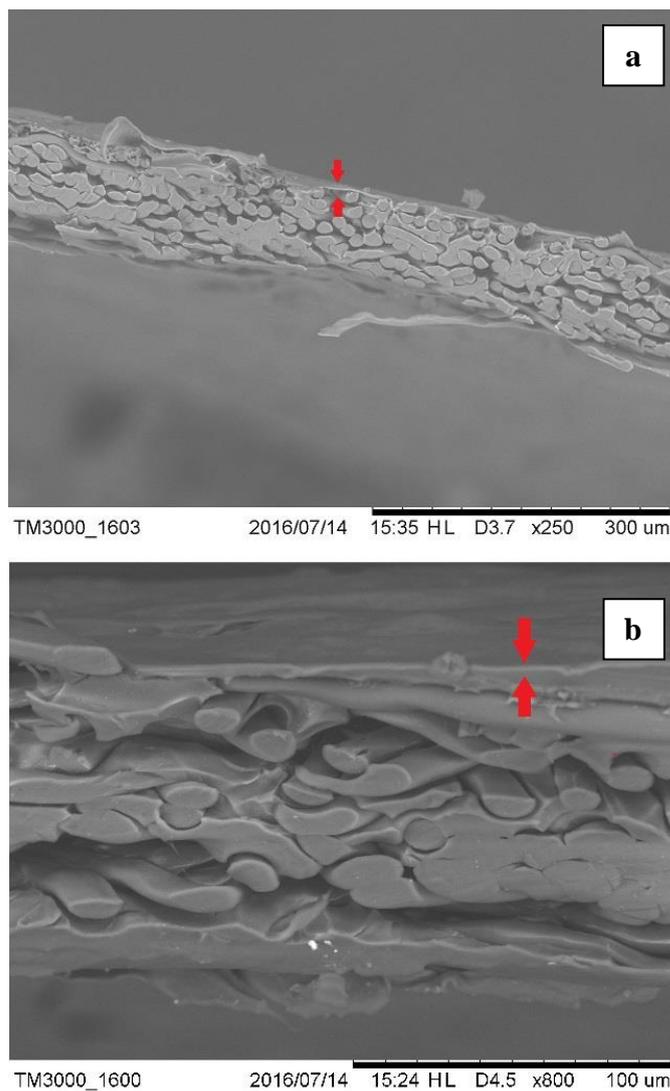


Figura A10. Imagens de MEV da seção transversal da membrana de quitosana fabricada na concentração de 1,0 g/100 mL, com 10 % (m/m) de glicerol, por espalhamento com faca, na menor espessura; magnitudes de 250x (a) e 800x (b).

Para comparação com as membranas comerciais, foram avaliadas as espessuras finais para todas as membranas fabricadas, conforme demonstrado na Tabela A2. Pode-se observar que as maiores espessuras encontradas foram para as membranas fabricadas por

*casting* e por espalhamento com faca na espessura 3 (maior espessura de espalhamento). Para a técnica de *casting* e de espalhamento com faca nas espessuras 2 e 3, as espessuras das membranas não apresentaram diferenças significativas com o aumento da concentração de quitosana. As espessuras encontradas são da mesma ordem de grandeza da membrana comercial de TFC, em torno de 100  $\mu\text{m}$ . Logo, os métodos utilizados para a fabricação de membranas compostas podem ser considerados adequados para reduzir a espessura da camada seletiva, e, por conseguinte, tornar estes filmes competitivos para serem utilizados como membranas.

Tabela A2. Espessura das membranas fabricadas com suporte pelas técnicas de *casting* e espalhamento com faca em comparação às comerciais.

Técnica	Concentração de Quitosana (g/100mL)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
<i>Casting</i> – Gramatura 0,1 g.cm <sup>-2</sup>	0,5	111 $\pm$ 2 <sup>a,b</sup>
	1	113 $\pm$ 2 <sup>a</sup>
Espalhamento – espessura 1	1	98 $\pm$ 4 <sup>c,d</sup>
	0,5	100 $\pm$ 3 <sup>d,e</sup>
Espalhamento – espessura 2	1	102 $\pm$ 2 <sup>c,d</sup>
	0,5	106 $\pm$ 2 <sup>b,c</sup>
Espalhamento – espessura 3	1	109 $\pm$ 4 <sup>a,b</sup>
	-	95 $\pm$ 3 <sup>e</sup>
Suporte	-	95 $\pm$ 3 <sup>e</sup>
Comercial – CTA		~ 50*
Comercial – TFC		~ 100*

\*Fonte: Ren&McCutcheon, 2014

\*\*Letras diferentes nas colunas indicam que há diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as amostras.



## Apêndice D – Testes de aplicação das membranas compostas de quitosana fabricadas com ácido acético nos sistemas de Osmose Direta, Osmose Inversa e Pervaporação

Para os testes nos sistemas de osmose direta e osmose inversa, diferentes membranas foram testadas, de ambas as metodologias de fabricação, com e sem reticulação e com adição de glicerol (10 %). Para facilitar o entendimento, na Tabela A3 são apresentadas as membranas utilizadas em cada sistema e suas características. Cabe salientar que todas as membranas avaliadas foram submetidas ao pós-tratamento com NaOH para evitar sua solubilização.

Tabela A3. Membranas utilizadas para os testes de desempenho nos sistemas de osmose direta, osmose inversa e pervaporação e suas características de fabricação.

Membrana	Método	Gram. (g cm <sup>-2</sup> )	Conc. Quit. (g/100 mL)	Espessura	Retic. (%)	Sist.
C - 1	<i>Casting</i>	0,1	1	-	-	OD
E - 1	Espalhamento com faca	-	1	1	-	OD
E - 2	Espalhamento com faca	-	1	2	-	OD
E - 3	Espalhamento com faca	-	1	3	-	OD
C - 2	<i>Casting</i>	0,17	0,5	-	1	OI

\*E-1, E-2 e E-3 correspondem às espessuras 1, 2 e 3.

### Experimentos na unidade de OD

Para este sistema foram avaliadas as membranas que apresentaram o melhor recobrimento de acordo com o estudo anterior, fabricadas por *casting*, na menor gramatura e maior concentração de quitosana (C-1), e pelo espalhamento com faca, também na maior concentração de quitosana e maior espessura (E-3). Estas membranas não apresentaram fluxo de água nas condições do experimento ( $T = 20 \pm 1$  °C, velocidade de escoamento = 25 m cm<sup>-2</sup>, solução osmótica: NaCl 1 M). Vale ressaltar que essas são as condições comumente utilizadas para caracterizar membranas de OD.

Devido a estes resultados, optou-se por utilizar as membranas nas espessuras 1 (E-1) e 2 (E-2), avaliando-se o fluxo de água e o fluxo inverso de sal durante 1 hora de experimento, nas condições mencionadas anteriormente.

Os resultados estão apresentados na Figura A11, onde é possível observar um baixo fluxo de água e um alto valor para o fluxo inverso de sal em comparação às membranas comerciais. O alto fluxo inverso de sal pode estar relacionado com a baixa seletividade das membranas, uma vez que não foram avaliadas as membranas reticuladas. A reticulação, ao diminuir a mobilidade das cadeias, aumentaria o seu entrelaçamento, podendo vir a aumentar a seletividade. Este fenômeno também pode ser devido ao inchamento da membrana e a possíveis imperfeições presentes na camada de topo formada.

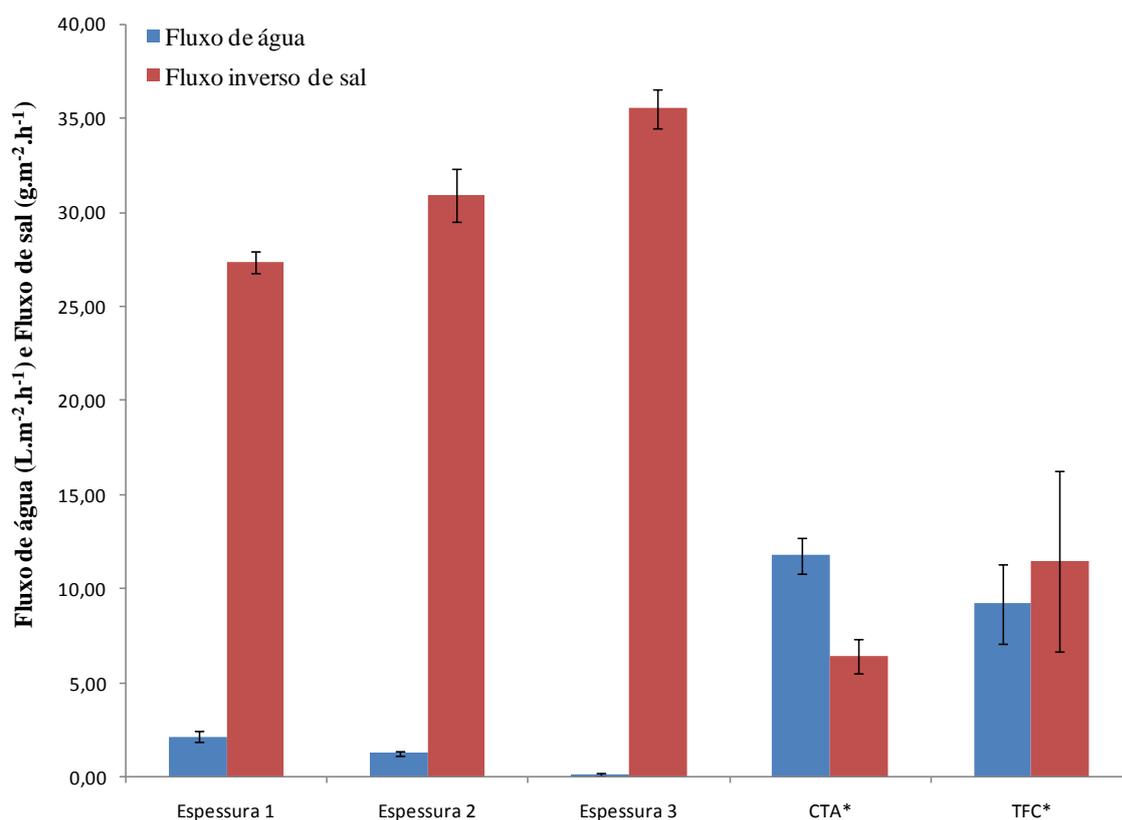


Figura A11. Fluxos de água e inverso de sal para as membranas fabricadas com ácido acético e glicerol, em comparação às membranas comerciais.

\*Fonte: (AMBROSI, 2016).

Observa-se também que a membrana composta comercial (TFC) apresenta o mesmo comportamento de fluxo das membranas fabricadas, apresentando um maior fluxo inverso de sal do que de água. Pode-se dizer que este fenômeno está relacionado com a presença do suporte, o qual promove o fenômeno da polarização por concentração interna, diminuindo a força motriz do processo e favorecendo a passagem de soluto para a solução de alimentação (EMADZADEH et al., 2014; REN; MCCUTCHEON, 2014).

Percebe-se ainda a redução do fluxo de água com o aumento da espessura das camadas de espalhamento, porém também ocorre um aumento no fluxo inverso de sal. Este fenômeno pode estar relacionado com o “arraste” do soluto pela passagem da água através da membrana, uma vez que, quando o fluxo de água é maior, acaba minimizando a passagem do soluto para o lado da solução de alimentação.

Outro aspecto que deve ser avaliado é a natureza do suporte, uma vez que foram utilizados os não-tecidos de membranas de OI descartadas, os quais aumentam o fenômeno da polarização por concentração interna (PCI), além de não serem de material biodegradável. Neste trabalho, estes suportes foram utilizados a fim de poder-se avaliar a formação da camada de topo de quitosana nas membranas e viabilizar a sua utilização nos sistemas. Para trabalhos futuros, sugere-se a fabricação de estruturas porosas de quitosana pela técnica de *electrospinning*, de modo a obter-se um suporte com maior porosidade e menor espessura em relação ao não-tecido da OI, minimizando o fenômeno da PCI e também por ser biodegradável.

Tendo em vista os resultados obtidos para o processo de OD, com baixa seletividade e baixo fluxo de água, mesmo com a adição de glicerol, e para as membranas não reticuladas, decidiu-se por suspender os testes para esta aplicação.

Para os testes de desempenho no sistema de osmose inversa, a formulação das membranas foi alterada tendo como objetivo aumentar o fluxo de água e a seletividade. A gramatura de  $0,17 \text{ g.cm}^{-2}$  foi utilizada para garantir a uniformidade do recobrimento e também a menor concentração de quitosana. A proporção de aditivo foi mantida em 10 % de glicerol (m/m) e, para os demais testes, foram avaliadas as membranas reticuladas com 1 % (m/m) de glutaraldeído, de modo a aumentar a sua seletividade.

## Experimentos na unidade de OI

No sistema de osmose inversa, foram avaliadas as membranas fabricadas com a gramatura de  $0,17 \text{ g.cm}^{-2}$ , concentração de quitosana de  $0,5 \text{ g/100 mL}$ , reticuladas com 1 % (m/m) de glutaraldeído e adição de 10 % (m/m) de glicerol, conforme apresentado na Tabela (C-2). Para avaliação da eficiência de separação das membranas, foram realizadas medidas de permeância hidráulica e retenção salina, de modo a comparar com dados da literatura.

Na Tabela A4 estão apresentados os valores de permeância hidráulica e retenção salina para as membranas testadas no sistema de OI. Pode-se observar que a permeância hidráulica ainda é muito baixa, provavelmente devido à espessura da camada densa de quitosana formada. Ainda, as membranas apresentaram retenção salina na faixa de 30 a 50 %, não estando comparáveis aos valores de retenção para as membranas comerciais de OI, mas podendo ser utilizadas para processos que não necessitem uma corrente tratada com tão elevada qualidade.

A partir destes resultados preliminares, pode-se dizer que os filmes densos de quitosana fabricados apresentam potencial para aplicação como membranas de nanofiltração.

Tabela A4. Fluxo de água, permeância hidráulica e retenção salina para as membranas compostas de quitosana e para duas membranas comerciais, uma de OI e outra de NF.

Membranas	Fluxo de água ( $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	Permeância Hidráulica ( $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ )	Retenção Salina (%)
C-2 – Teste 1	2,0	0,22	45
C-2 – Teste 2	1,6	0,17	50
Comerciais de OI*	20 - 30	2 - 4	> 90
Comerciais de NF*	30 - 50	10 - 20	30 - 60

\*Fonte: (BUENO, 2013).

Condições de fabricação das membranas: ácido acético, concentração  $1 \text{ g/100 mL}$ , 1 % de glutaraldeído, gramatura  $0,17 \text{ g.cm}^{-2}$  e NaOH (0,05 M – 15 min).

## Testes preliminares no sistema de pervaporação

Foram realizados 3 testes preliminares no sistema de pervaporação, utilizando as membranas fabricadas com ácido acético e reticuladas com 1% (m/m) de glutaraldeído.

Nos dois primeiros testes foram utilizadas membranas com adição de glicerol (C-3) e no terceiro teste foi utilizada uma membrana sem aditivo (C-4).

Os resultados para os índices de refração (IR) obtidos para a solução inicial, concentrado final e permeado estão sintetizados na Tabela A5. Pode-se observar que em ambos os testes o índice de refração obtido para as amostras de permeado foi superior aos das amostras da alimentação e da solução retida final, indicando que, possivelmente, a membrana possua uma maior seletividade ao etanol.

Pode-se também perceber que, no caso da membrana sem a adição de glicerol, este aumento foi mais perceptível, o que pode estar relacionado ao fato de o glicerol favorecer a passagem de água pela membrana, resultando em um permeado menos concentrado em etanol.

Tabela A5. Índices de refração das amostras inicial, concentrado final e permeado para os testes no sistema de pervaporação;  $T = 25 \pm 2$  °C, solução 10 % (v/v) etanol-água.

<b>Membrana</b>	<b>IR - Inicial</b>	<b>IR - Final</b>	<b>IR - Permeado</b>
C-3 – Teste 1	2,8	2,6	3,3
C-3 – Teste 2	2,7	2,5	2,8
C-4	2,8	3,0	3,8

A partir da análise dos resultados dos testes preliminares, percebe-se um potencial para aplicação das membranas compostas de quitosana em processos de pervaporação. As membranas testadas sem a adição do glicerol apresentaram uma maior afinidade ao etanol.



## **Apêndice E – Trabalhos originados a partir da Tese**

### → Artigos Publicados:

- “Influence of glutaraldehyde crosslinking and alkaline post-treatment on the properties of chitosan-based films” – Journal of Polymers and the Environment – 2017 - <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1166-3>

### → Artigos Submetidos:

- “Impact of acid type and glutaraldehyde crosslinking in the physicochemical, mechanical properties and biodegradability of chitosan films”

- “Development and characterization of new chitosan based membranes for ethanol removal from aqueous solutions by pervaporation”

### → Artigos completos publicados em anais de congresso:

- “Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis de quitosana e avaliação do efeito da reticulação e do tratamento alcalino em suas propriedades” - 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente - Bento Gonçalves/RS – 2018

- “Avaliação da influência da utilização do ácido láctico na produção de filmes de quitosana” - 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente - Bento Gonçalves/RS – 2016

### → Resumos publicados em anais de congresso:

- “Development of pervaporation chitosan membranes for ethanol removal from aqueous solutions” - International Congress on Membranes and Membrane Processes - São Francisco, Califórnia - Estados Unidos – 2017