



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Membranas Semi-permeáveis à Base de Cucurbit[6]urila e Poli(cloreto de vinila)”.

Tiago Mateus Bezerra Teodósio

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Membranas Semi-permeáveis à Base de Cucurbit[6]urila e
Poli(cloreto de vinila)”.**

Tiago Mateus Bezerra Teodósio

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Profº Dr. Grégoire Jean-François Demets

RIBEIRÃO PRETO -SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Teodósio, Tiago, Mateus, Bezerra

Membranas semi-permeáveis à base de cucurbit[6]urila e PVC. **Ribeirão Preto, 2009.**
69 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Demets, Grégoire, Jean-François.

1. Membranas. 2. Semi-permeáveis. 3. Cucurbit[6]urila. 4. Poli(Cloreto de Vinila).

Agradecimentos

Agradeço a Deus , por me conceder força, coragem e disposição, para a realização deste trabalho.

Ao Profº Dr. Greg, pela orientação, por ser paciente, pelo conhecimento adquirido durante todo esse tempo e principalmente, pela oportunidade que tem me concedido de ingressar nesta carreira científica.

A minha família pelo grande apoio, minha mãe Severina, meus irmão, Felipe, Lucas e Vitório, minha cunhada Luiza e meu sobrinho Vitório Augusto.

Ao meu Pai(in memorian), pelos ensinamentos de ser um cidadão, e pelo carinho que sempre demonstrou enquanto esteve comigo.

A minha noiva Patricia, pelo seu imenso carinho e por sempre me apoiar em todas etapas deste trabalho.

Ao Profº Dr. Paulo Olivi, por ter emprestado sua célula eletroquímica, para a realização das medidas experimentais.

A Ângela Baccarin da Solvay Indupa, pelas resinas de PVC.

Aos colegas de trabalho, Sill, Serrana, Chucrute, Xaveiro, João, Cavallini, Luis Fernando e ao Lucas pelas figuras.

Resumo

Neste trabalho, desenvolvemos compósitos poliméricos à base do ionóforo cucurbit[6]urila e do polímero poli-cloreto de vinila (PVC) em diversas proporções, gerando assim membranas semi-permeáveis para nanofiltração de aproximadamente 120 μm de espessura. As proporções utilizadas de ionóforo para a preparação destas membranas foram 1%; 3%; 5%; 6% e 9% em massa. Assim foram criados materiais capazes de conduzir íons pequenos como o próton através dos canais criados pelo lúmen dos ionóforos na matriz polimérica. A permeabilidade a íons das membranas com diversos teores de ionóforos foi quantificada sob gradientes de concentração variáveis, utilizando uma célula especial de vidro de dois compartimentos distintos, separados pelas membranas em questão. A concentração dos íons no meio hipotônico foi monitorada por vários dias por medidas de condutância e pH quando aplicável. Os resultados obtidos indicam uma relação direta entre o fluxo de íons pelo material com o teor de ionóforo no polímero, confirmando que os cucurbitandos agem diretamente no transporte de massa pelas membranas. As medidas de difusão natural utilizando outros íons como o Li^+ , Na^+ , e K^+ , demonstraram não haver passagem significativa de íons maiores que o próton. Outras medidas foram feitas por espectroscopia de impedância eletroquímica, demonstrando que o fluxo de íons H^+ é no mínimo 50 vezes maior que o de íons Na^+ . As características reológicas e estruturais destes compósitos foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura, análise térmica, espectroscopia vibracional e difração de raios-X, além de ensaios para a localização de furos. Pudemos comprovar desta forma que a adição de cucurbit[6]urila na matriz polimérica não prejudica suas propriedades mecânicas, tornando-as ligeiramente mais cristalinas, como determinados por difração de raios-X, e até mais estável termicamente. A hipótese da presença de furos nas membranas foi descartada pelos testes de difusão de azul de metileno.

Abstract

In the present work, we have developed polymeric composites based on the cucurbit[6]uril ionophore and poly(vinyl chloride) (PVC) in several proportions, creating this way 20 μm thick semipermeable membranes for nanofiltration purposes. The ionophore amounts we have used were 1%; 3%; 5%; 6% e 9% in weight. We have casted this way materials that were able to conduct small ions as protons through the ionic channels created by the ionophore cavities in the polymeric matrix. The ionic permeability of the membranes containing different amounts of ionophore was quantified under several concentration gradients, using a two-compartment special glass cell, separated by the membranes themselves. The ionic concentrations of the hypotonic medium were followed during several days using conductivity and pH measurements when suitable. The results showed a direct relation between the proton flux through these membranes and the ionophore content of the composites, proving that cucurbitands act directly in the mass transport process through the membranes. Natural diffusion experiments using other cations as Li^+ , Na^+ , and K^+ , demonstrated that no significant flow occurs with larger ions than the proton. Other measurements, using electrochemical impedance spectroscopy, showed that the flux of H^+ ions is at least 50 times greater than for Na^+ ions. The structural and rheological properties of these composites were studied using scanning electron microscopy, thermal analysis, vibrational spectroscopy and X-ray diffraction as well as specific experiments to locate holes. We were able to show this way, that the addition of cucurbit[6]uril to the polymeric matrix does not affect its mechanical properties, turning them into slightly more crystalline materials, as measured by X-ray diffraction experiments and also improving their thermal stability. The hypothesis of the presence of small holes in the membranes was discarded after methylene blue diffusion tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas.....	4
Figura 2: Representação esquemática do melhor modelo teórico e tamanho de poros.....	6
Figura 3: Transporte molecular através da membrana pode ser descrito por um fluxo através de poros permanentes ou pelo mecanismo de solução-difusão.....	6
Figura 4: Primeira Lei de Fick utilizada para descrever o transporte dos permeantes através da membrana.....	7
Figura 5: Íons H^+ permeando a membrana através dos canais do ionóforo.....	8
Figura 6: Esquema de síntese (em cima, a=Mock e Behrend, b=Kim) e representações da Cucurbit[5,6 e 8]urilas vista de cima.....	10
Figura 7: Monômero do Poli(cloreto de vinila) – (PVC).....	11
Figura 8: Ilustração de uma célula combustível.....	13
Figura 9: Ilustração da membrana de 9%.....	18
Figura 10: Representação esquemática das células de teste de permeação.....	19
Figura 11: Célula compartimentada pequena para medidas de fluxo de prótons.....	20
Figura 12: Célula compartimentada para medidas de fluxo iônico por condutimetria. À esquerda o compartimento hipotônico.....	21
Figura 13: Fotomicrografias da membrana a 9% em 150 e 1000x de aumento. À esquerda vemos o lado de cima das membranas e as vesículas deixadas pela evaporação do solvente. À direita observamos os riscos no vidro da placa de petri que deixou marcas no polímero.....	23
Figura 14: Gráfico ilustrando o tamanho médio das vesículas em função da composição da membrana.....	24
Figura 15: Membrana a 5% preparada em acetona e THF. Bolhas comunicantes formam canais que atravessam a membrana (esquerda), o que não acontece com o THF. O THF separa os aditivos do PVC (cristais brancos), o que não acontece com a acetona.....	24

Figura 16: Detalhe da fusão de vesículas em uma membrana de 5%.....	25
Figura 17: a) Aditivos dos polímeros na forma de cristais	25
Figura 17: b) Aditivos dos polímeros na forma de estruturas amorfas.....	26
Figura 18: Morfologia das membranas de 1 e 5 % a 7000x do lado do vidro onde notamos a presença de pequenos cristais.....	26
Figura 19: Imagens de MEV para o PVC puro, com um aumento de 150 X à esquerda e 1.000 X à direita.....	27
Figura 20: Imagem das membranas com as espessuras: no lado superior esquerdo PVC – puro (135,4 μm); no lado superior direito 1% (87,14 μm); no lado inferior à direita 3% (110,2 μm); inferior à esquerda 5% (120,1 μm).....	28
Figura 21: Imagens das membranas com as espessuras: do lado esquerdo membrana de 6% (120,1 μm) e do lado direito membrana de 9% (120,1 μm).....	28
Figura 22: Difração de raio-X das membranas de PVC puro, 1 %, 3 %, 5 %, 6 %, 9 %.....	29
Figura 23: Análise termogravimétrica das membranas de PVC puro, 1 %, 3 %, 5 %, 6 % e 9%.....	30
Figura 24: Espectros de Infravermelho das membranas de PVC puro, 1 %, 3 %, 5 %, 6 % e 9 %.....	32
Figura 25: Diferença de intensidade entre uma banda do PVC (1100 cm^{-1}) e do CB[6] (1700 cm^{-1}) mostrando que a banda de 1700 vai ficando cada vez mais intensa.....	32
Figura 26: Evolução do pH da célula hipotônica em função do tempo por uma membrana de 3% de CB[6].....	34
Figura 27: Coeficiente de difusão aparentes de íons H^+ em membranas contendo vários teores de ionóforo CB[6].....	35
Figura 28: Correlação entre os coeficientes de difusão aparentes após 400 min e a composição das membranas, salientando que os ionóforos são responsáveis pela condução de prótons nos materiais.....	35
Figura 29: Difusão de prótons em gradientes de 1M de HCl sob agitação com diversas membranas em função do tempo.....	36
Figura 30: Condutividades do meio hipotônico em 1200 min em função do teor de CB[6] (R=0,995).....	37

Figura 31: Efeito do gradiente inicial de concentração de HCl para membranas de 9% de CB[6] na condutância do meio hipotônico em 1000 minutos. ($R=0,99$).....	39
Figura 32: Variação da condutância do meio em gradiente de concentração misto de HCl KCl, com uma membrana de 9%.....	41
Figura 33: Espectro de impedância elétrica de 1 mHz a 1 kHz da membrana a 5 % com prótons como eletrólito.....	42
Figura 34: Espectro de impedância elétrica de 1 mHz a 1 kHz da membrana a 5 % com prótons.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Correlação dos experimentos de permeação nas membranas de 9 % e PVC – puro.**38**

Tabela 2: Valores de impedância transmembrana com prótons e íon sódio.....**41**

Lista de Abreviaturas

PVC:	Poli(Cloreto de Vinila)
CB[6]:	Cucurbit[6]urila
HCl:	Ácido Clorídrico
THF:	Tetrahidrofurano
TGA:	Análise Termogravimétrica
DRXP:	Difração de Raios-X no Pó
FTIR:	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
EIS:	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Conteúdo

1. Introdução	14
1.1 Membranas	14
1.2 Cucurbiturilas	20
1.3 Poli(cloreto de vinila) – PVC.....	22
2.0 Objetivos	26
3.0 Materiais e Métodos	28
3.1 Reagentes	28
3.2 Preparo das Membranas	28
3.3 Caracterização	29
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	29
3.3.2 Difração de raios-X no Pó (DRXP)	29
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	29
3.4 Ensaios de Permeação.....	30
3.4.1 Medidas de Permeação de Prótons	30
3.4.2 Medidas de permeação de Íons.....	31
4.0 Resultados e Discussão	33
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.2 Difração de raios-X (DRXP)	40
4.3 Análise termogravimétrica (TGA)	41
4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	42
4.5 Medidas de permeação de prótons.....	44
4.6 Medidas de Impedância eletroquímica (EIS)	52
5.0 Conclusões	56
6.0 Referências Bibliográficas.....	59
Anexo 1 :.....	64

Anexo 2:.....	67
Anexo 3:.....	70

1. Introdução

Atualmente, inúmeros processos e aparelhos industriais dependem da utilização de membranas especiais, como é o caso por exemplo de eletrolisadores, filtros de água, equipamentos hospitalares entre muitos outros. O desenvolvimento destas membranas movimenta uma grande quantidade de recursos e envolve um grande número de pesquisadores. Neste trabalho, desenvolvemos membranas semi-permeáveis inéditas utilizando poli(cloreto de vinila), um polímero muito comum, e cucurbiturila, um ionóforo muito barato e resistente a meios agressivos quimicamente e ao calor. Antes de abordar estas membranas em específico, é necessário analisar os seus constituintes.

1.1 Membranas

Membranas são interfaces entre duas fases adjacentes agindo como uma barreira seletiva, que regula o transporte de substância entre os dois compartimentos¹. Elas são utilizadas na pesquisas para diversos fins através de processos de separação, como na osmose reversa, usada na indústria para purificar de água, também como sistema de permeação de prótons em células a combustível de hidrogênio.

A tecnologia de separação por membranas vem se desenvolvendo desde o século XVIII, mas avanços mais significativos vieram na década de 1960 com o desenvolvimento do processo Loeb–Sourirajan, que permitiu a confecção de materiais onde o fluxo de massa através destas membranas fosse maior do qualquer outra⁴. Inicialmente, esta tecnologia sofreu certa discriminação por se tratar de algo inovador, e porque o preço das primeiras membranas era elevado, por esses motivos criou-se um mito de que se tratava de uma técnica cara e de difícil aplicação³.

Um fator promissor para o crescimento desta técnica foi evidenciá-la como coadjuvante capaz de aumentar a eficiência global, fez com que, pouco a pouco, a resistência a utilização da técnica fosse diminuindo².

Atualmente existem vários tipos de membranas que podem ser usados para diversos fins, mas para este trabalho destacaremos dois tipos de membranas, as isotrópicas e as anisotrópicas. Estas membranas podem ser molecularmente homogêneas, ou seja, completamente uniformes em sua composição e estrutura, ou elas podem ser quimicamente ou fisicamente heterogêneas, por exemplo, contendo furos ou poros de finitas dimensões e apresentando estruturas em camadas. Existem diversos tipos de membranas isotrópicas e anisotrópicas⁴ classificadas de acordo com o diâmetro de seus poros como mostra a figura 1.

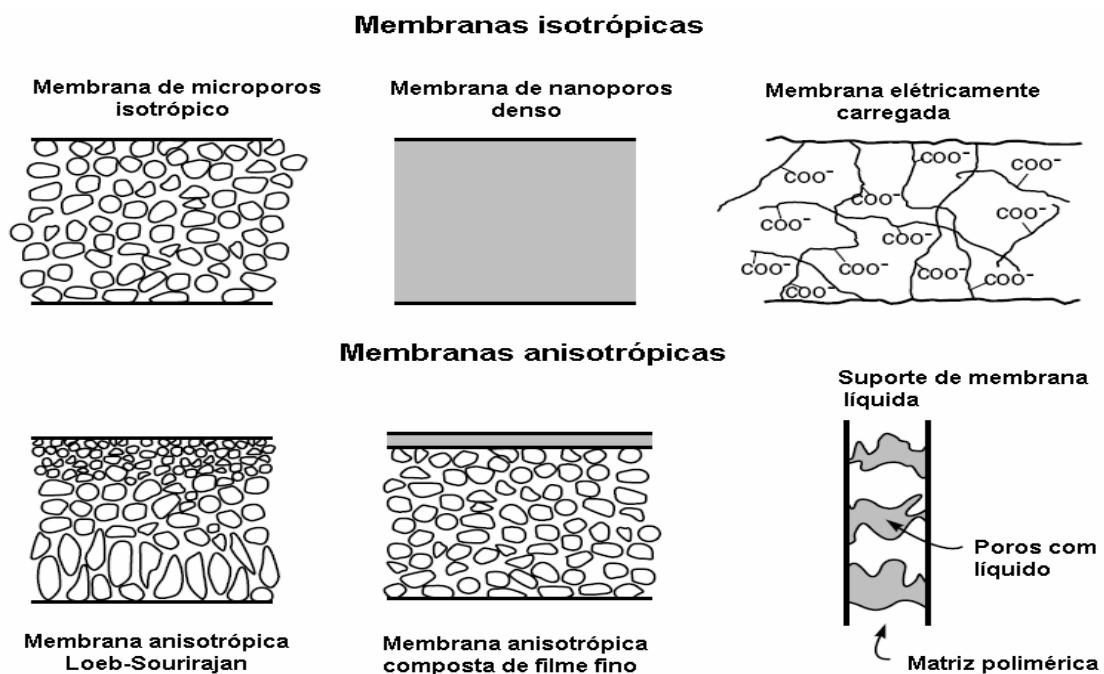


Figura 1: Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas.

Podemos destacar três tipos de membranas mais comuns:

- **Membrana de microporos isotrópica:** semelhante em estrutura às membranas usadas em filtros convencionais. Elas são rígidas com poros interligados e distribuídos aleatoriamente. Portanto, estes poros diferem de outros no filtro convencional por serem

muito pequenos, da ordem de 0,01 a 10 μm em diâmetro. Todas as partículas grandes são totalmente rejeitadas pela membrana.

- Membrana de nanoporos densos: consiste em um filme denso através do qual são transportadas espécies químicas por difusão, movidas pela força de um gradiente de potencial elétrico, pressão ou concentração. A separação de vários componentes de uma mistura está relacionada a suas taxas de transportes relativas no interior da membrana que é determinada pela sua solubilidade e difusibilidade no material da membrana. Assim, a membrana de nanoporos denso pode separar permeantes de tamanhos semelhantes se sua concentração no material da membrana (que é sua solubilidade) diferir significativamente.

- Membrana eletricamente carregada: pode ser densa ou microporosa, geralmente são microporosa, com as paredes dos poros conduzindo íons fixos carregados negativamente ou positivamente. Uma membrana com íons fixos carregada positivamente é chamada uma membrana de troca aniônica, pois liga os ânions nas imediações do fluido. Do mesmo modo, uma membrana contendo íons fixos carregada negativamente é chamada de uma membrana de troca catiônica.

As membranas anisotrópicas consistem de uma camada superficial extremamente fina apoiada sobre uma subestrutura porosa muito espessa. A camada superficial e suas estruturas podem ser formadas em uma única operação ou separadamente. Em compósitos de membranas as camadas são feitas de diferentes polímeros. As taxas de permeação e as propriedades de separação da membrana são determinadas exclusivamente pela camada superficial, as subestruturas funcionam como um suporte mecânico. As vantagens dos maiores fluxos e pressões suportados por membranas anisotrópicas são tão grandes que quase todos os processos comerciais utilizam tais membranas.

Estas membranas tanto isotrópicas quanto anisotrópicas possuem diâmetro médio do tamanho de poros que é difícil de medir diretamente e muitas vezes têm que ser inferidas pelo tamanho das moléculas que permeiam a membrana ou por alguma outra técnica indireta. Estas membranas podem ser classificadas em três grupos gerais como descrito na figura 2:

- Ultrafiltração, microfiltração e membranas de separação de gás Knudsen-fluxo são todas claramente microporosas e o transporte ocorrem por fluxo nos poros.
- Osmose reversa, pervaporação e membranas poliméricas de separação de gás têm uma densa camada polimérica com poros não visíveis em que ocorre a separação. Estas membranas também podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros, é o que está sendo observado na figura 2.

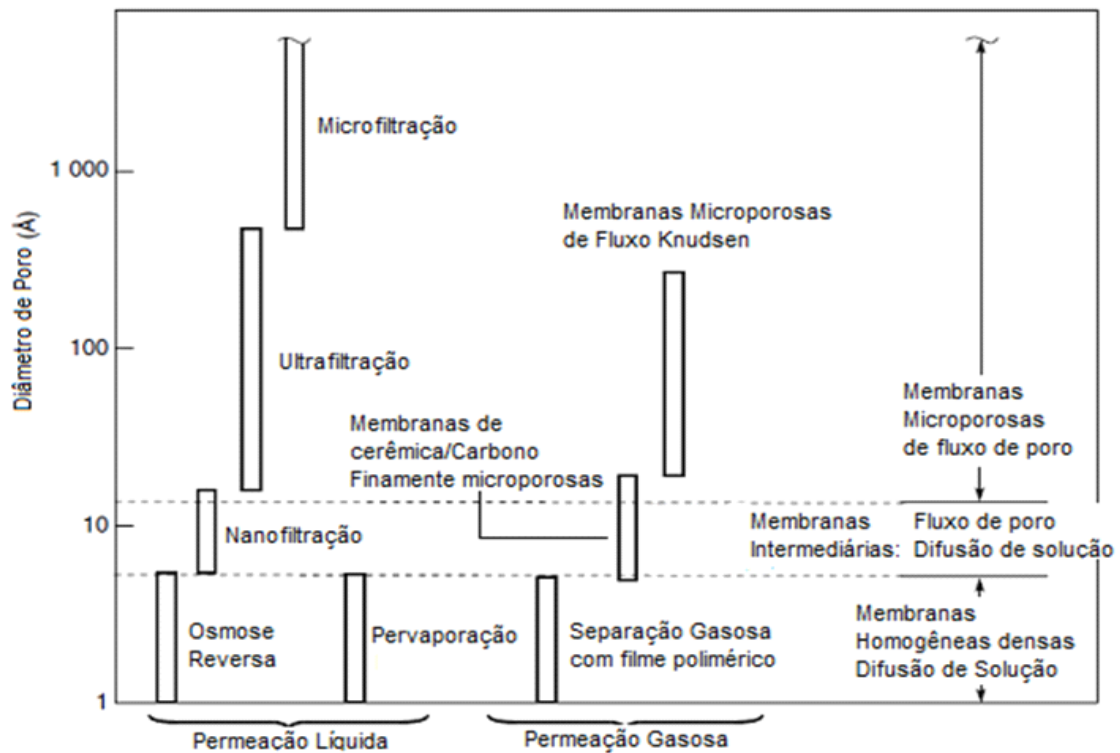


Figura 2: Representação esquemática do melhor modelo teórico e tamanho de poros⁴.

A mais importante propriedade das membranas é sua habilidade para controlar a taxa de permeação de diferentes espécies. Há dois tipos de modelos que são utilizados para descrever o mecanismo de permeação (figura 2). Um é o de difusão em solução no qual permeantes se dissolvem no material da membrana e então difundem através da membrana por gradiente de concentração. Os permeantes são separados pela razão das diferenças na solubilidade dos materiais na membrana e das diferenças nas taxas em que

os materiais se difundem através da membrana. O outro é o modelo fluxo-poro, no qual permeantes são transportados pelo fluxo convectivo de pressão induzida através dos poros⁴.

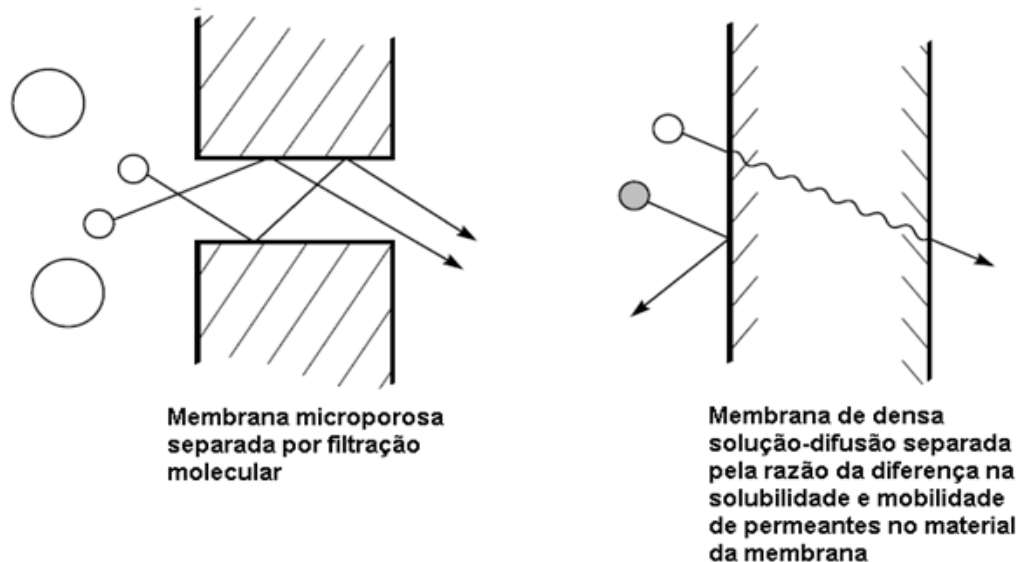


Figura 3: O transporte molecular através da membrana pode ser descrito por um fluxo através de poros permanentes ou pelo mecanismo de difusão em solução.

A difusão é a base do modelo de difusão em solução, e o transporte dos permeantes é melhor descrito pelas leis de Fick (figura 4), como se a membrana fosse um meio solvatante qualquer.

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Figura 4: Primeira Lei de Fick utilizada para descrever o transporte dos permeantes através da membrana (anexo1).

Meramente pelo tamanho de poro podemos distinguir membranas de ultrafiltração e microfiltração com tamanho de poros entre 100 e 1000 Å, estas são utilizadas para diversos processos inclusive separação de gases. Outro tipo é a membrana de osmose reversa com tamanho de poros em torno de 2-5 Å, que são utilizadas para diversos

processos inclusive separações em meio líquido. E ainda existe um tipo específico conhecido por nanofiltração que descreve a permeação por intermédio de poros que correspondem ao tamanho da maioria dos ionóforos conhecidos (Figura 5).

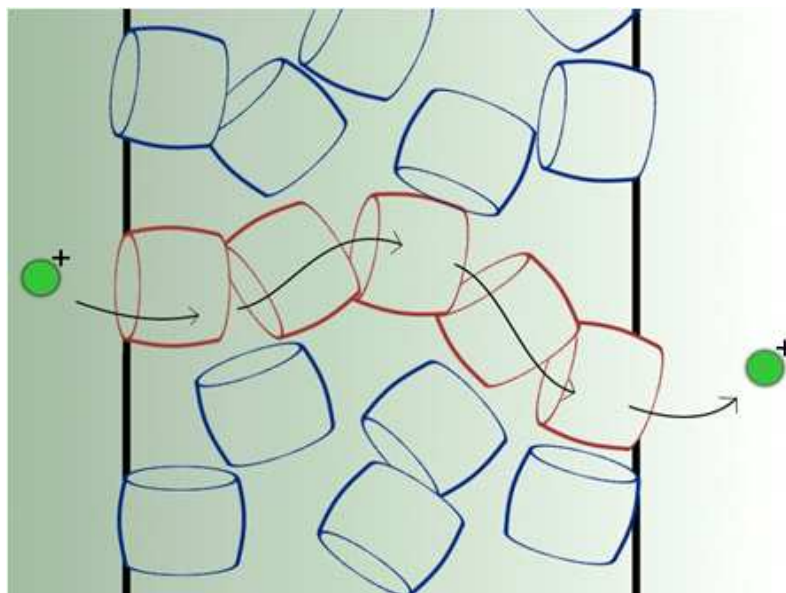


Figura 5: Íons H^+ permeando a membrana através dos canais do ionóforo.

Estas membranas de nanofiltração são intermediárias entre as de ultrafiltração e osmose reversa, estas membranas possuem poros com diâmetros entre 5 a 10 Å e conseguem discriminar espécies químicas pelo tamanho e afinidade. Certos casos têm, por exemplo, alta rejeição para di- e trissacarídeos como a sacarose e a raffinose que têm diâmetros moleculares da ordem de 10-13 Å, mas permitem a passagem do monossacarídeo frutose com um diâmetro molecular⁴ de 5-6 Å. Os materiais que propomos neste trabalho situam-se exatamente nesta faixa e neles, as cucurbiturilas serão responsáveis pelo transporte de pequenos íons como os prótons por exemplo, na condição de ionóforos que são.

1.2 Cucurbiturilas

As cucurbiturilas são moléculas de grande interesse em diversas áreas de pesquisa atualmente⁵⁻¹⁰. Estes macrociclos de estrutura bastante curiosa foram sintetizados pela primeira vez em 1905 com o trabalho pioneiro de Behrend, que reportaram a condensação da glicolurila e do formaldeído em meio ácido (para tal eles usaram ácido clorídrico), produzindo um composto insolúvel em água que a princípio eles acharam se tratar de um polímero, que foi então denominado polímero de Behrend¹¹. Somente em 1981, quase oitenta anos mais tarde, Mock e seus colaboradores conseguiram caracterizar o macrociclo, atribuindo-lhe o nome de cucurbitando, uma designação baseada na similaridade dessas moléculas com abóboras, pertencentes a família das *cucurbitaceae* (do latim)¹². Atualmente o nosso e outros grupos como o de Kim¹³, de Buschmann¹⁴ e de Isaacs¹⁵ e colaboradores, vêm trabalhando intensamente na investigação das propriedades e aplicações desses cavitandos, muitos estudos já foram apresentados empregando as cucurbiturilas. A cavidade desse ligante é fortemente hidrofóbica, o que permite a formação de compostos de inclusão com elevada estabilidade, por outro lado as extremidades são hidrofílicas, podendo ser empregadas como bases de Lewis em reações de complexação. Dados obtidos por medidas de difração de raios-X e por cálculos teóricos de modelagem molecular determinaram que uma molécula de CB[6] possui aproximadamente 9,1 Å de altura, 3,9 Å de diâmetro no interior da cavidade.

Com relação as propriedades físico-químicas como solubilidade, acidez e estabilidade, as cucurbiturilas apresentam diferentes resultados dependendo do número de unidades glicolurílicas ligadas. Os CB[6] e CB[8] por exemplo, são essencialmente insolúveis em água, Entretanto os CB[5] e CB[7] já apresentam uma modesta solubilidade. Avaliando a solubilidade desta família de moléculas, temos que esta é relativamente menor quando comparada à cavitandos similares como as ciclodextrinas.

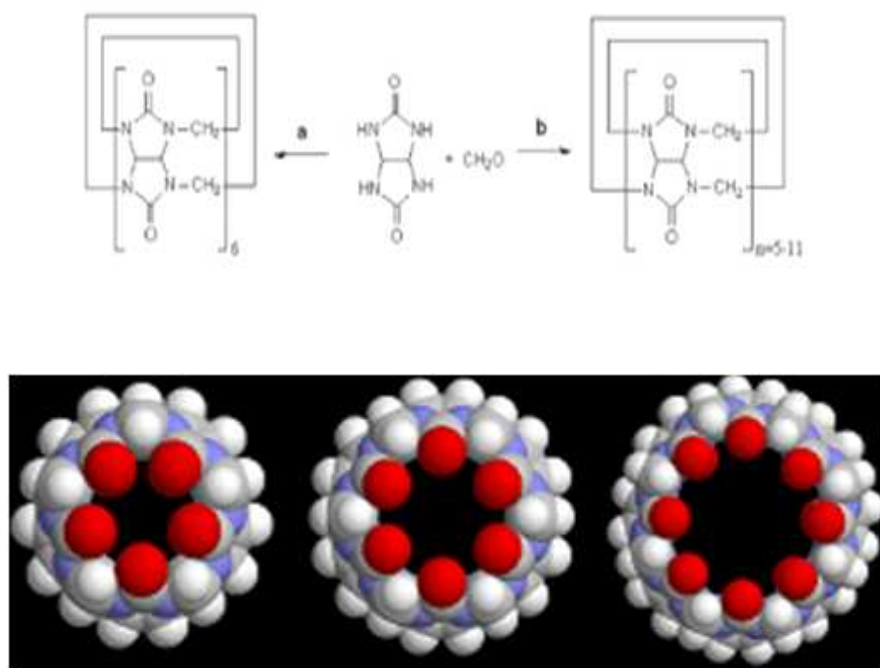


Figura 6: Esquema de síntese (em cima) e representações da Cucurbit[5,6 e 8]urilas vistas de cima.

Por terem uma estrutura em forma de barril, serem simétricos e além disso possuírem cavidades hidrofóbicas, os cucurbitandos constituem um importante e versátil bloco de montagem para estruturas supramoleculares. Muitos exemplos de utilização dos cucurbitandos e derivados em supramoléculas podem ser encontrados na literatura, na forma de rotaxanos e pseudo-rotaxanos, chaveadores moleculares, carreadores de fármacos, modificadores de colunas cromatográficas, “rolamentos moleculares”, complexo de inclusão, compostos de coordenação e adutos, e outras estruturas que tem sido obtidas em diversos grupos de pesquisa do mundo, com enfoque em química supramolecular e nanotecnologia⁷.

1.3 Poli(cloreto de vinila) – PVC

O Poli(cloreto de vinila) é um dos polímeros mais comuns hoje em dia, devido ao seu baixo custo de produção, e propriedades mecânicas que oferece. A primeira produção de PVC ocorreu nos Estados Unidos nos anos 20. Os alemães conseguiram produzi-lo nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. Nos anos 50, a produção comercial teve início em 1954, em uma planta construída mediante a associação da B. F. Goodrich (EUA) e da Indústria Químicas Matarazzo, utilizando tecnologia de primeira. Essa planta foi modernizada e é hoje subsidiária da Braskem^{16,17}.

A versatilidade do Poli(Cloreto de Vinila) é atribuída a necessidade e à capacidade de incorporação de aditivos antes de se transformar no produto final. Por ser um polímero de cloreto de vinila (figura 7), apresenta um grande teor de cloro em sua estrutura molecular ele se torna altamente polar, aumentando sua afinidade e possibilitando sua mistura com uma grande gama de aditivos. Se a escolha e a dosagem dos componentes de formulação forem adequadas, é possível obter polímeros feitos sob medida para aplicações específicas. Com isso, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, variando desde o rígido ao extremamente flexível, e se tornando assim o mais versátil dentre os polímeros termoplásticos¹⁸.

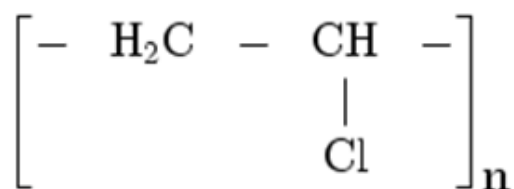


Figura 7: Monômero de cloreto de vinila – (PVC).

Dentre a gama de aditivos que são incorporados ao PVC, serão destacados os principais: plastificantes, estabilizantes, antiestáticos, lubrificantes, pigmentos, espumantes e modificadores de impacto. De todos aditivos citados, os mais importantes em relação ao PVC são os plastificantes¹⁸. Isto viabiliza sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo, ser calandrado, extrudado, injetado ou espalmado, dependendo da formulação usada. Ihe permitem propriedades excepcionais, dentre as mais diversas como: alta resistência ao impacto; brilho; transparência; impermeabilidade, densidade relativamente baixa ($1,4 \text{ g/cm}^3$) – facilitando seu manuseio e aplicação; boa resistência a ação de fungos, bactérias; bom isolamento térmico; durabilidade, resistência à propagação de chamas; pode adquirir diferentes colorações pela incorporação de pigmentos, tornando seu campo de utilização ainda mais amplo^{16,18}.

O PVC oferece possibilidades de ser modificado quimicamente, por apresentar uma estrutura molecular polihalogenada. Várias reações têm que ser executadas para que propriedades específicas do polímero sejam modificadas, possibilitando uma gama mais ampla ainda de aplicações²²⁻⁴³. Por meio de processos químicos ou físicos, consegue-se mudar também somente a superfície do polímero, sendo que as técnicas mais comuns envolvem reações químicas, deposição de metais, descarga elétrica e tratamento térmico²⁷.

O poli(cloreto de vinila) é usado principalmente em canos de água, embalagens nos setores de construção e saúde. O uso como material de embalagem é devido seu excelente comportamento na formação de filmes e ao fato que o PVC é considerado geralmente como uma barreira polimérica que demonstra relativamente baixo coeficiente de permeação por certos gases que evita ou reduz o contato do ar e umidade com o produto que deve ser protegido. Por outro lado, tem sido demonstrado recentemente que o PVC pode também ser usado como um ponto de partida interessante para a obtenção de membranas para separação de gases onde o polímero é quimicamente modificado^{19,20,21}.

Este trabalho descreve a preparação e as propriedades de blendas de PVC com CB[6] em diversas proporções para aplicação em membranas semi-permeáveis. O tamanho e as propriedades destes ionóforos deveria possibilitar a passagem de íons pequenos e bloquear a passagem dos maiores. O PVC serviria de suporte e de barreira física. Desta forma obteríamos o que poderia ser classificado como membrana de nanofiltração, isso devido o diâmetro da cavidade do ionóforo de 3,9 Å. A adição de CB[6] ao polímero deveria criar novos canais para a permeação de íons e moléculas pequenas, sem alterar significativamente as propriedades mecânicas e reológicas do polímero. Em termos de aplicações potenciais para estas membranas, são muitas, mas as principais são para a dessalinização de água e para atuar como transportadoras de prótons em células a combustível (figura 8), onde poderiam substituir o Náfion, que é caro e não resiste à temperatura e nem a condições químicas extremas.

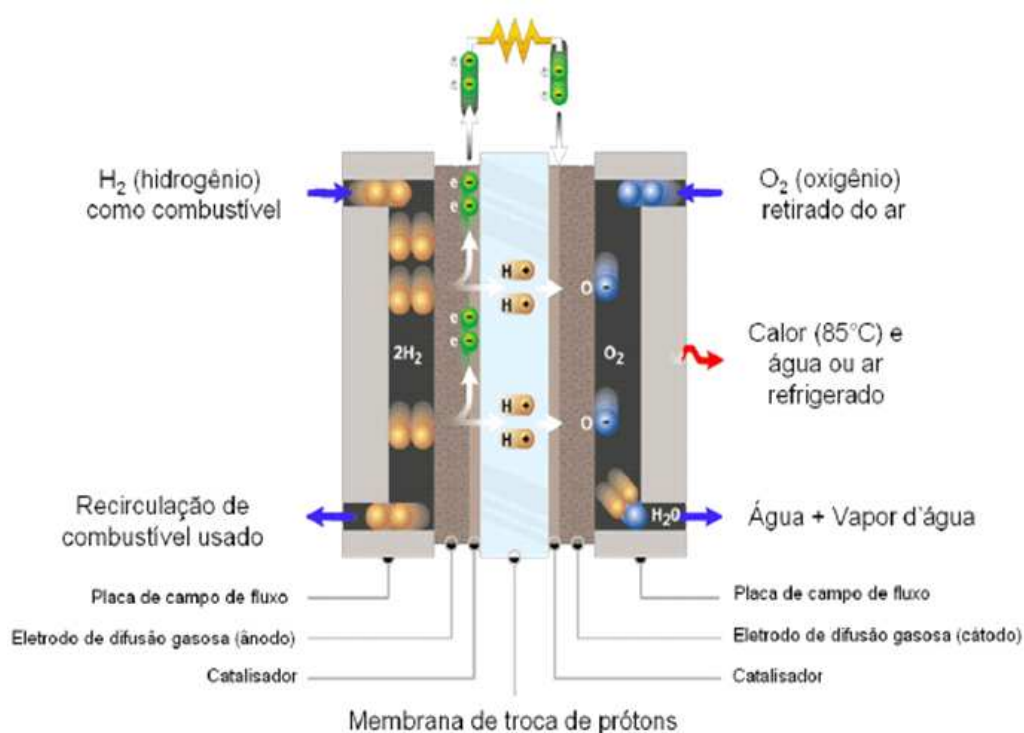


Figura 8: ilustração de uma célula combustível que mostra onde a membrana se situa.

11 - Objetivos

2.0 Objetivos

O propósito deste trabalho é combinar as propriedades de ionóforo das cucurbiturilas com as propriedades mecânicas do poli(cloreto de vinila) afim de se fabricar membranas sólidas semipermeáveis de baixíssimo custo e alta resistência térmica e mecânica. Este tipo de material vislumbra diversas aplicações como, dessalinização da água do mar, células a combustível, purificação de macromoléculas e biomoléculas em geral, hemodiálise e purificação de gás natural entre outras.

Para tal, focamos nossos objetivos em três pontos importantes para este tipo de estudo:

O primeiro deles é desenvolver e otimizar um processo de manufatura conhecido como “casting” por solvente de blendas de Poli(Cloreto de Vinila) carregado com cucurbit[6]urila em diversas proporções.

Em seguida vamos avaliar a influência deste aditivo nas propriedades reológicas do Poli(Cloreto de Vinila), pois é sabido que os aditivos em polímeros podem comprometer totalmente as propriedades mecânicas do polímero, inviabilizando este tipo de associação.

Por fim, propomo-nos a comprovar e quantificar a permeabilidade destas membranas a prótons e cátions maiores como por exemplo os metais alcalinos, que é o foco deste trabalho.

III- Materiais e Métodos

3.0 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes

Para a confecção das membranas foram utilizados os seguintes reagentes: Resina de PVC tipo emulsão MB374(Solvay Indupa), Ácido Clorídrico concentrado P.A. (Reagen), Cloreto de Sódio P.A. (Synth), Tetrahidrofurano P.A. (Merck), glicolurila (98%) e formaldeído (37%) (ambos da Acros Organics). A cucurbit[6]urila foi sintetizada no laboratório através da condensação de glicolurila e formaldeído em ácido sulfúrico concentrado (9M), como descrito na literatura⁴⁴.

3.2 Preparo das Membranas

O procedimento de preparação das membranas consiste basicamente na secagem de uma suspensão de CB[6] em uma solução de PVC em THF. Foram preparadas membranas em cinco porcentagens distintas de CB[6](pó). Para isto foram pesados 3g de PVC (resina) e dissolvidos em 60 ml de tetrahidrofurano sob agitação de 30 min. para cada composição. Às soluções foram adicionadas as seguintes massas de CB[6]: 0, 012g para a membrana que chamamos de 1% (teor real = 0,99%), 0,036g para a que chamamos de 3% (real = 2,91%), 0,060g para a 5% (real = 4,76%), 0,084g para 6% (6,54%) e 0,12g para 9% (9,09%) de CB[6]. A resina é finamente macerada com o CB[6] em um almofariz de ágata. O pó é em seguida dissolvido em 60 mL do solvente e deixado sob agitação por 30 min., em seguida a solução é vertida sobre uma placa de petri na qual o solvente evapora em 24h. Após este período obtemos membranas flexíveis e bastante regulares como mostra a Figura 9.



Figura 9: Ilustração da membrana de 9%.

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As perdas de massa dos compósitos em função da temperatura foram avaliadas por medidas de TGA-DTA utilizando um equipamento da *TA Instruments* modelo: SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 800°C em atmosfera óxica.

3.3.2 Difração de raios-X no Pó (DRXP)

As análises por difração de raios-X no pó (PDRX) dos sólidos obtidos foram realizadas utilizando-se um difratômetro Siemens D5005, com fonte de cobre e monocromador de grafite, numa faixa de valores de 2 a 70° .

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias de varredura eletrônica da superfície e do perfil das membranas foram obtidas em um aparelho Zeiss mod. EVO^R 50 e as espessuras foram medidas em um aparelho Shimadzu mod. Superscan SS-550. As amostras foram suportadas no portas-amostra pela dispersão do pó sobre uma camada de verniz e submetidas ao jateamento com ouro, utilizando-se para isso um “Bal-Tec MED 020 – Coating System”.

3.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Todos os experimentos de EIS foram executados em um potenciostato/galvanostato da marca autolab mod. $\mu\text{AUTOLAB Type III}$. Os espectros foram obtidos em uma célula de dois compartimentos separados pelas membranas. O arranjo de eletrodos é o típico utilizado para medidas de impedância elétrica, uma vez que consistem em dois eletrodos de platina cada um deles e um dos compartimentos da célula. O primeiro age como eletrodo de trabalho do sistema, enquanto que o segundo é ao mesmo tempo referência e auxiliar. Em um dos compartimentos colocamos 5 mL de solução a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ do cloreto do cátion em estudo ou $0,05 \text{ mol/dm}^3$ de dois cloretos distintos.

3.4 Ensaios de Permeação

3.4.1 Medidas de Permeação de Prótons

A permeabilidade a prótons das membranas foi analisada de duas maneiras distintas. A primeira delas utilizava medidas de pH, e a segunda medidas condutimétricas. Em ambos os casos, as medidas foram realizadas em um célula especial de dois compartimentos separados pela membrana em teste (figura 10). Num compartimento era colocada água pura (meio hipotônico) no outro, era colocada a solução da espécie que deveria difundir (meio hipertônico). A variação de concentrações era analisada no meio hipotônico por no mínimo dois dias.

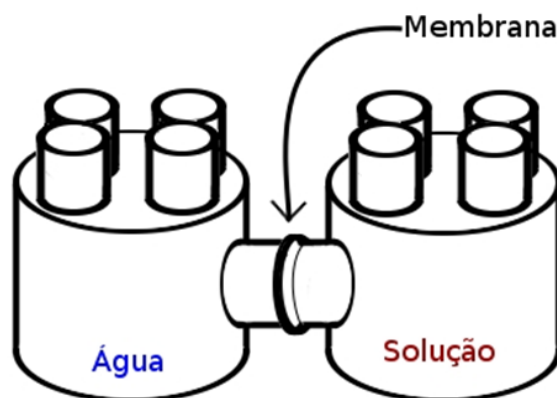


Figura 10: Representação esquemática das células de teste de permeação.

Inicialmente utilizamos uma célula pequena com 5 mL de capacidade nos compartimentos, na qual não era possível agitar a solução. Esta célula foi então substituída por uma maior onde isto era possível. Agitando as soluções podemos eliminar qualquer gradiente de concentração local.

As medidas de pH foram adquiridas com um pH-metro micronal/B474 interfaceado em microcomputador PC-AT via protocolo RS-232. As medidas foram obtidas na célula de dois compartimentos pequena. No primeiro foram colocados 5 mL de água destilada e o eletrodo de vidro. No segundo, 5 mL de solução de HCl a $0,1 \text{ mol/dm}^3$. A variação de pH nos compartimento foi monitorada por períodos mínimos de 500 minutos.



Figura 11: Célula compartimentada pequena para medidas de fluxo de prótons.

3.4.2 Medidas de permeação de Íons

Medidas condutométricas oferecem a vantagem de podermos quantificar qualquer espécie carregada e não só prótons. Foi portanto adotada para as novas medidas em célula grande. A permeabilidade a íons das membranas foi analisada por várias horas com os condutivímetros Lutron CD-4303 e Tecnopon mCA-150 interfaceados em microcomputador PC-AT via protocolo RS-232. As medidas foram obtidas na célula de dois compartimentos grande, sob agitação, separados pelas membranas (diam. 2,1 cm) (fig 12) . No primeiro são colocados 250 mL de água destilada e o eletrodo. No segundo, 250 mL de solução teste que foram de HCL, LiCl, KCl a 1M e HCl a 0,5 e 3M. A variação de condutância nos compartimento é monitorada por períodos mínimos de 500 minutos.



Figura 12: Célula compartimentada para medidas de fluxo iônico por condutimetria. À esquerda o compartimento hipotônico.

A tentativa de localizar furos nas membranas foi feita após os experimentos de difusão com íons, colocando-se azul de metileno no meio hipertônico por várias horas. Também foi utilizado uma lupa para isto.

IV – Resultados e Discussão

4.0 Resultados e Discussão

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia microscópica das membranas foi estudada em detalhes utilizando a microscopia eletrônica de varredura. O objetivo principal era localizar furos microscópicos, e observar como a adição de cucurbitando altera as características do polímero. O que observamos inicialmente é que a morfologia dos polímeros é muito parecida em qualquer composição que se tenha estudado. Parecem ser porosas, mas o que se vê são vesículas

não comunicantes entre si que são de fato vestígios de bolhas deixadas pelo solvente durante sua evaporação (Figura 13).

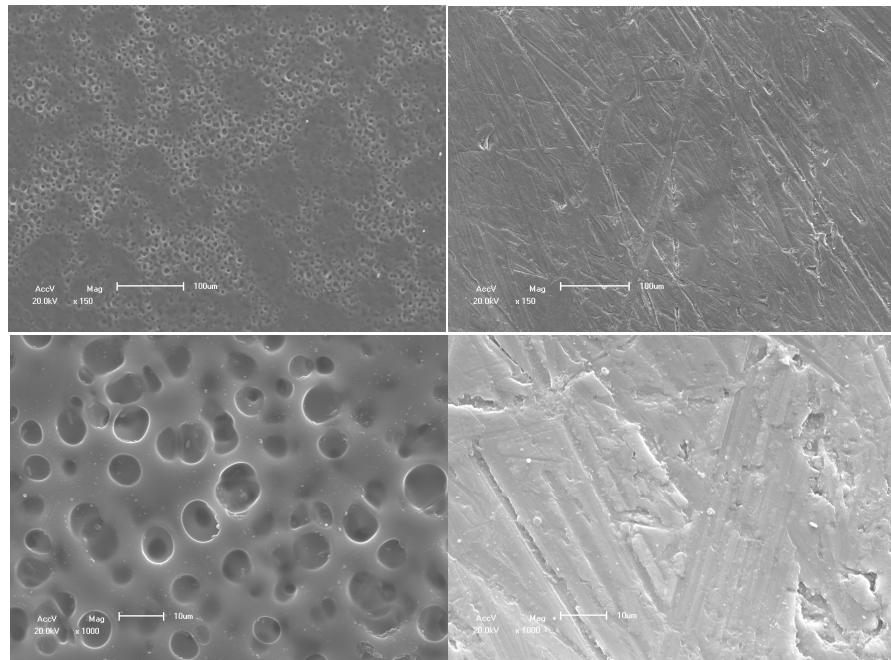


Figura 13: Fotomicrografias da membrana a 9% em 150 e 1000x de aumento. À esquerda vemos o lado de cima das membranas e as vesículas deixadas pela evaporação do solvente. À direita observamos os riscos no vidro da placa de petri que deixou marcas no polímero.

O tamanho destas vesículas não está associado a nenhum dos parâmetros de composição e são frutos somente da alta pressão de vapor do solvente, tendo em média 5µm de diâmetro (figura 15). A estabilidade, o raio e a frequência destas vesículas só poderia ser correlacionado com a viscosidade da solução de polímero, com a pressão atmosférica e a temperatura. (Figura14).

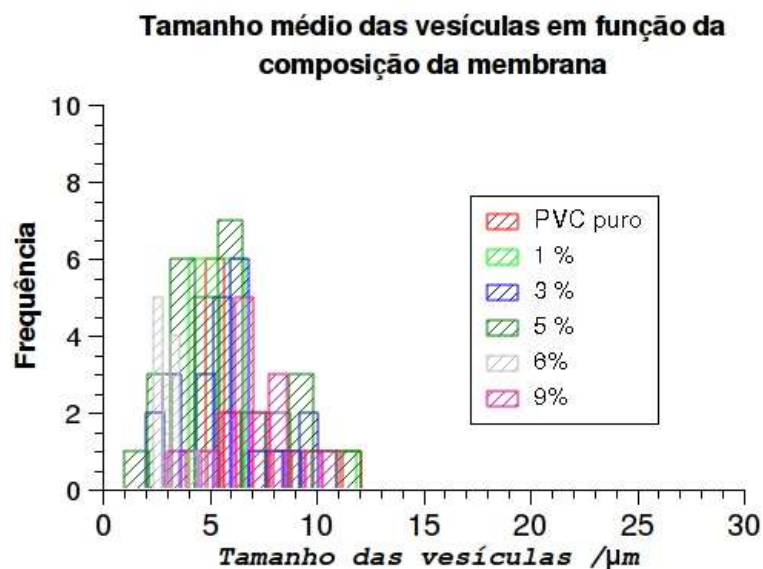


Figura 14: Gráfico ilustrando o tamanho médio das vesículas em função da composição da membrana.

Membranas preparadas com acetona ao invés de THF deixam vesículas muito maiores que acabam fundindo-se criando materiais porosos como mostra a (figura 15 e 16). Para se comprovar a ausência de furos nas membranas, realizamos testes de permeação (como os descritos para prótons), mas com azul de metileno. Nestes testes colocamos o azul de metileno num compartimento das células de difusão afim de observar se consegue passar para o outro compartimento. Quantidades mínimas de azul de metileno são facilmente perceptíveis.

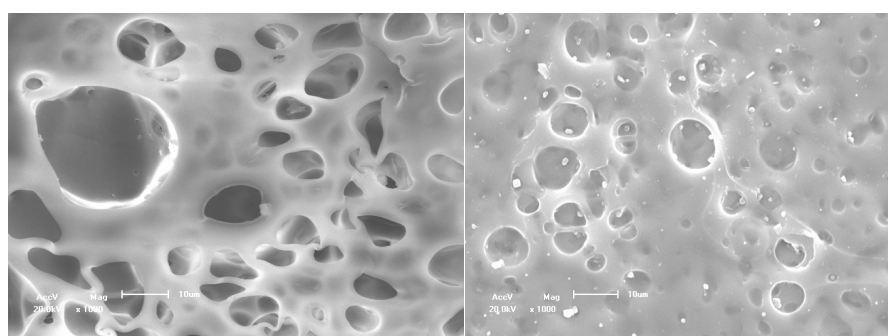


Figura 15: Membrana a 5% preparada em acetona e THF. Bolhas comunicantes formam canais que atravessam a membrana (esquerda), o que não acontece com o THF. O THF separa os aditivos do PVC (cristais brancos), o que não acontece com a acetona.

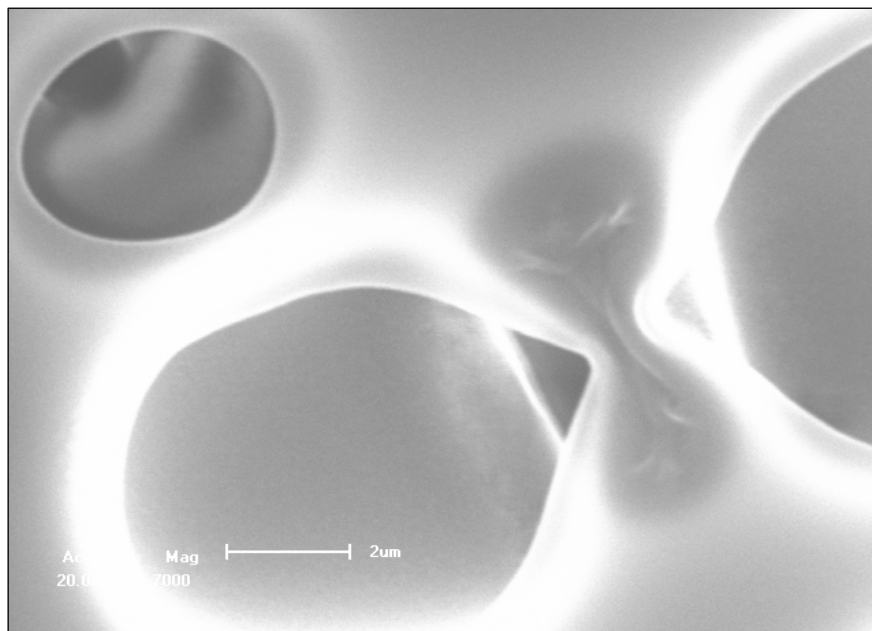


Figura 16: Detalhe da fusão de vesículas em uma membrana de 5%.

Observamos também a presença de pequenos cristais brancos que podem ser tanto aditivos do polímero quanto cristais pequenos de CB[6]. Isto é mais marcante em THF onde estes aditivos parecem ser menos solúveis formando cristais mais facilmente. O tamanho dos grãos brancos observados nas fotomicrografias também não está associado à síntese. Acreditamos que se diferenciam no processo de maceração do CB[6] (Fig. 17 e 18).

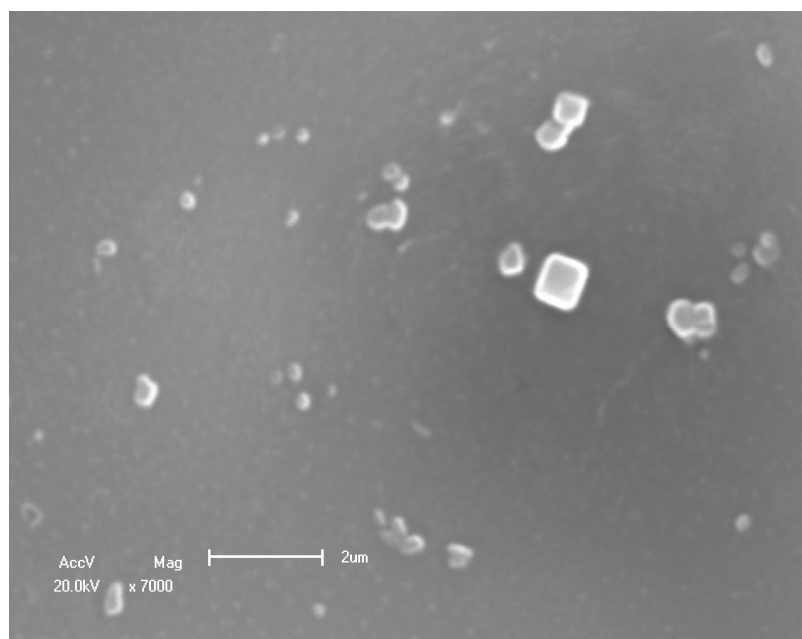


Figura 17: a) Aditivos dos polímeros na forma de cristais

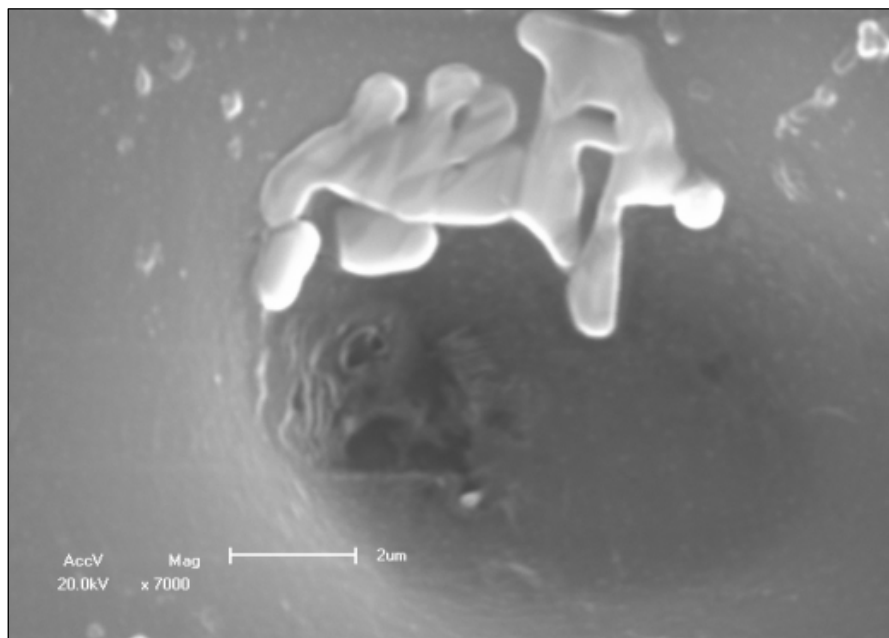


Figura 17: b) Aditivos dos polímeros na forma de estruturas amorfas.

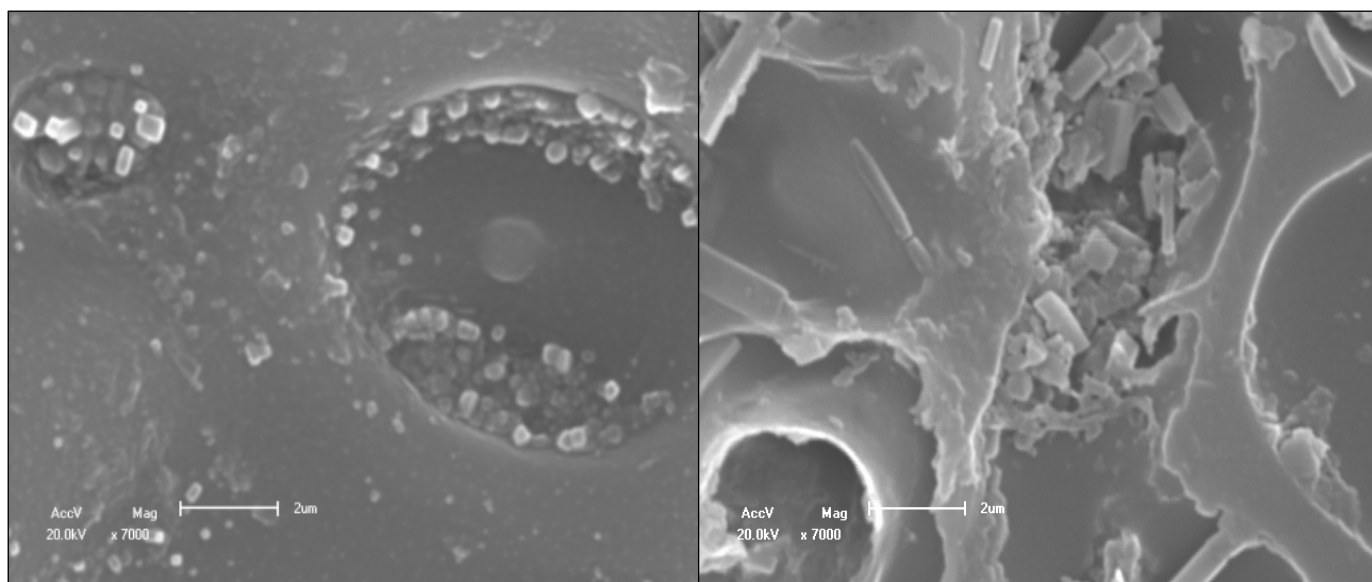


Figura 18: Morfologia das membranas de 1 e 5 % a 7000x do lado do vidro onde notamos a presença de pequenos cristais.

Os dois lados das membranas não são iguais. No lado inferior das membranas podemos notar o acúmulo dos aditivos do polímero por gravidade. Desta forma podemos afirmar que estas membranas são do tipo anisotrópicas de Loeb-Sourirajan que são assimétricas axialmente (Fig. 15 e Figura 13 à direita).

A morfologia do PVC puro obtido da mesma forma que as outras membranas são um pouco distinta, uma vez que apresenta poucas vesículas, mas um padrão na forma de escamas, que se formou a partir de bolhas muito maiores (Fig. 17).

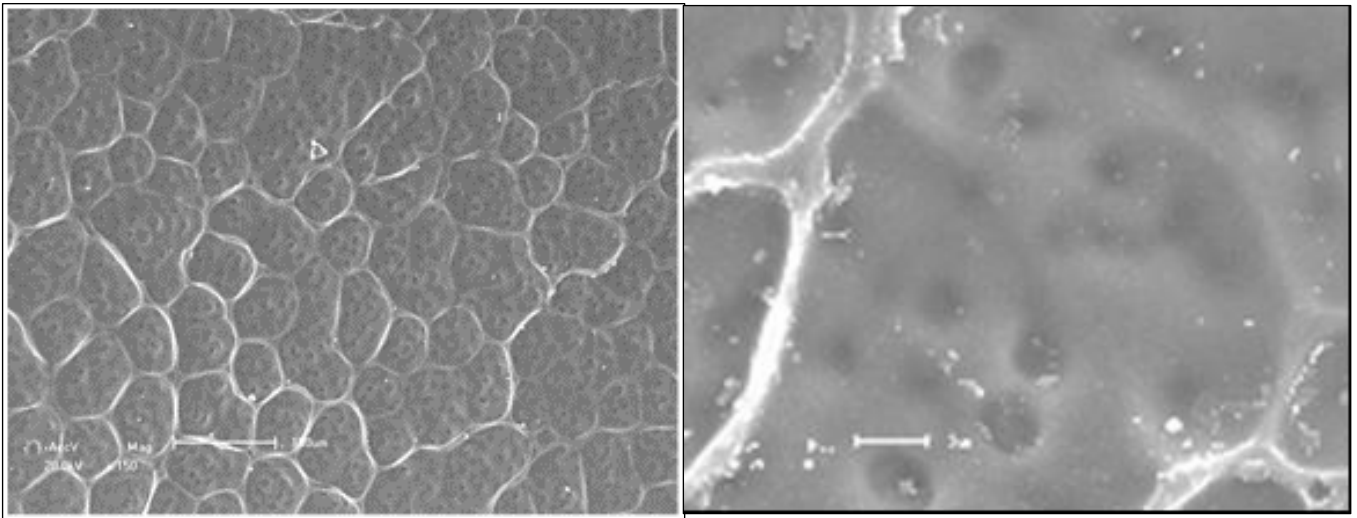


Figura 19: Imagens de MEV para o PVC puro, com um aumento de 150 X à esquerda e 1.000 X à direita.

Utilizamos também a técnica de microscopia eletrônica para medir as espessuras de cada uma das membranas. Aachamos invaravelmente valores próximos de 120 microns, com excessão da membrana a 1% que é mais fina. Isto revela uma alta reprodutibilidade de nosso processo de frabrico por *casting* (figuras).

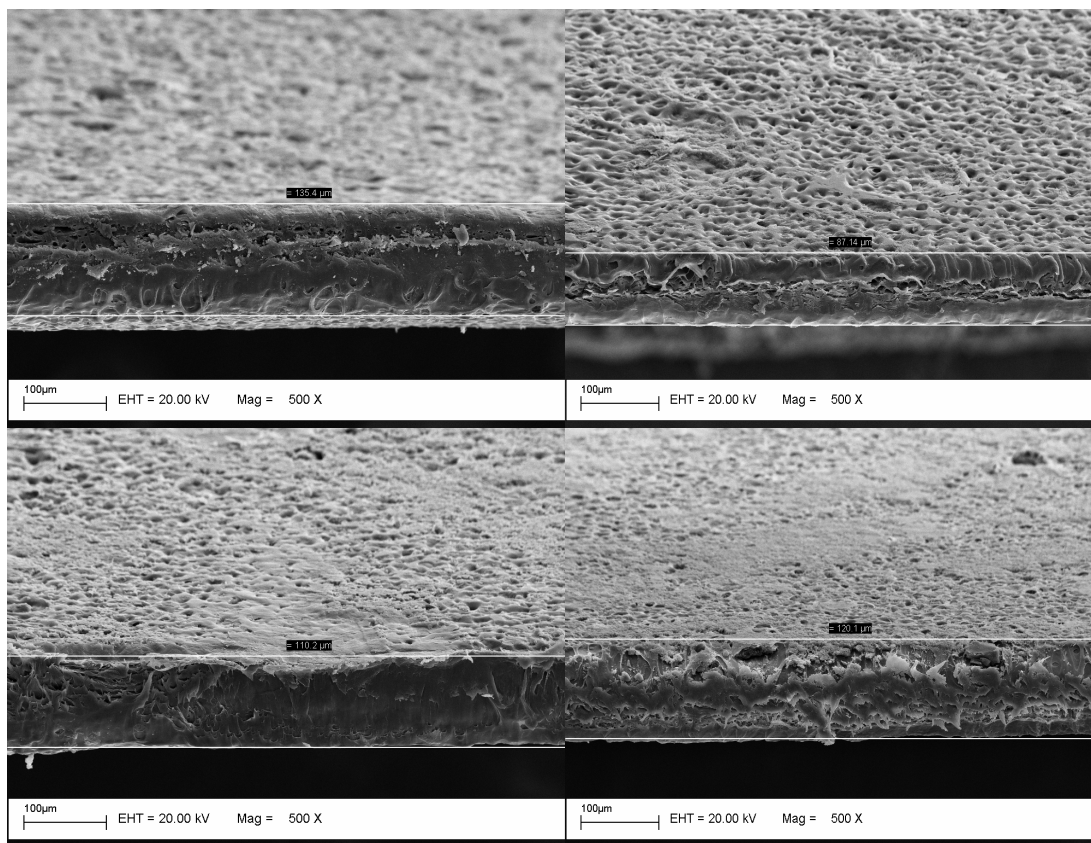


Figura 20: Imagem das membranas com as espessuras: no lado superior esquerdo PVC – puro (135,4 μm); no lado superior direito 1% (87,14 μm); no lado inferior à direita 3% (110,2 μm); inferior à esquerda 5% (120,1 μm).

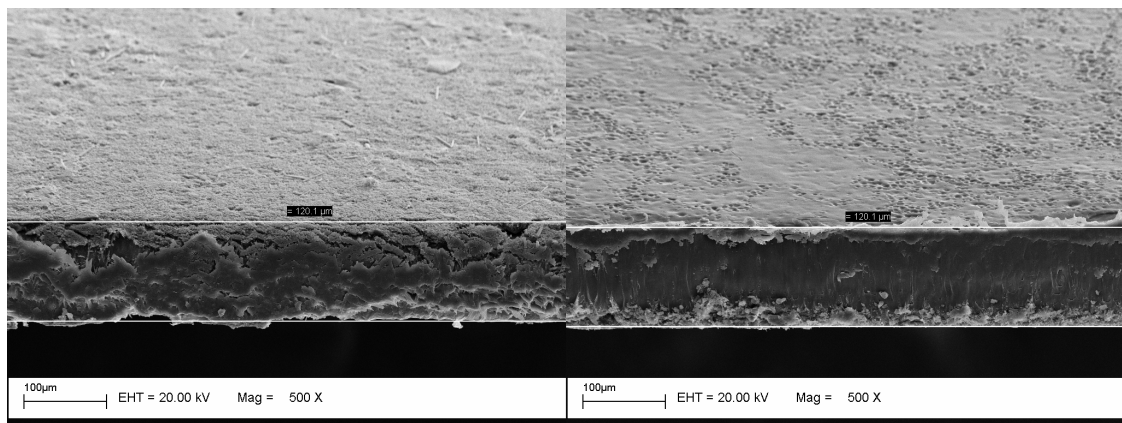


Figura 21: Imagens das membranas com as espessuras: do lado esquerdo membrana de 6% (120,1 μm) e do lado direito membrana de 9% (120,1 μm).

4.2 Difração de raios-X (DRXP)

Os difratogramas de raios-X das membranas são típicos de materiais pouco cristalinos, já que não mostram nenhum pico na região em questão. Podemos no entanto observar halos bastante largos, com máximos em $2\theta = 23$ graus quando se trata das membranas. Analisando a intensidade destes sinais notamos que são muito pouco intensos, da ordem de 100 contagens, o que é muito baixo nestas condições. O PVC não apresenta qualquer sinal acima de $2\theta = 10$ graus. Estes halos largos são típicos de materiais parcialmente cristalinos como é o caso de muitos polímeros. A introdução de CB[6] nas membranas induz a um ligeiro aumento de cristalinidade que não passa de 20 %.

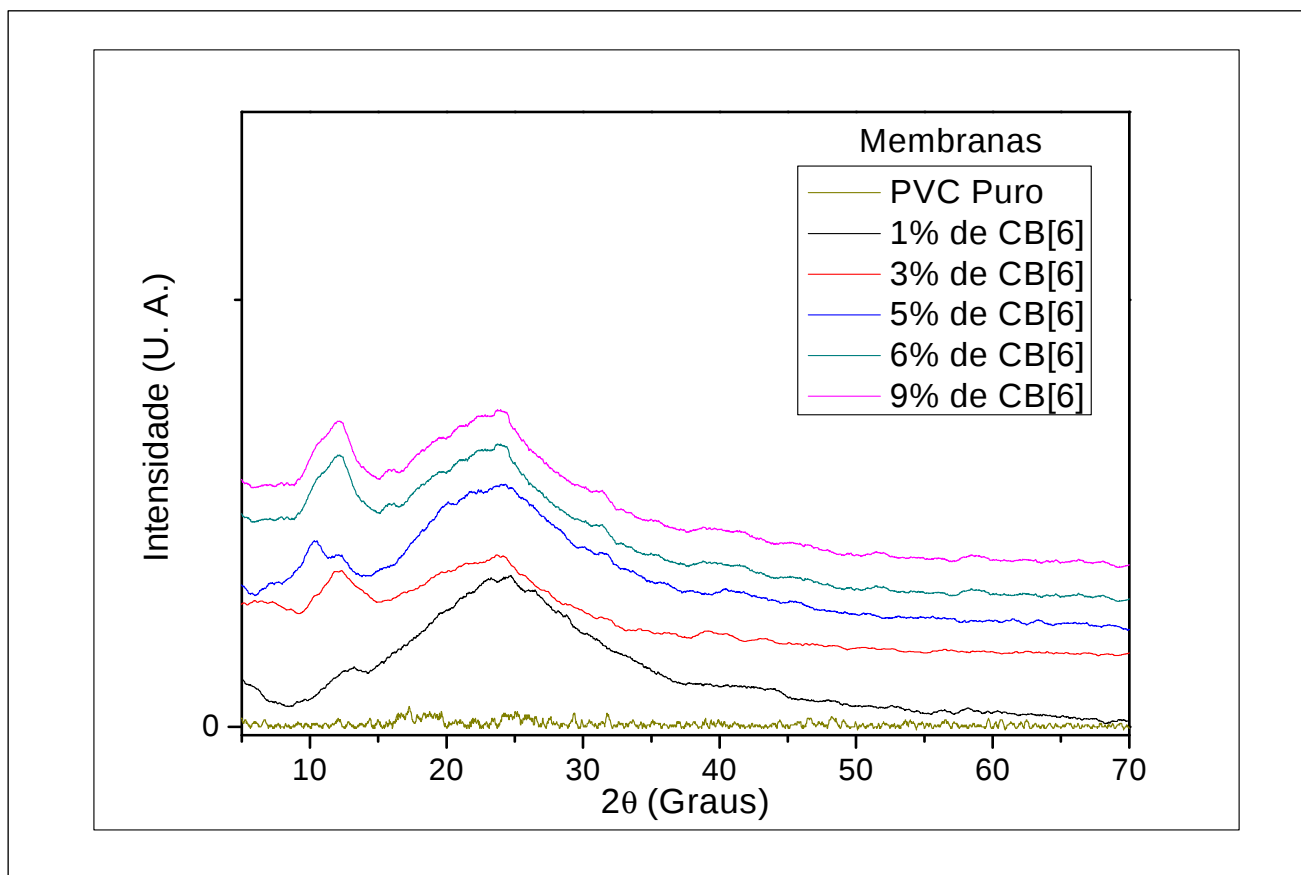


Figura 22: Difração de raio-X das membranas de PVC puro, 1 %, 3 %, 5 % 6 %, 9 %.

4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Todas as medidas de termogravimetria foram obtidas em atmosfera óxica. As curvas de análise térmica das membranas são todas muito parecidas entre si, apresentando de maneira geral 3 etapas de perda de massa. Estes processos são equivalentes aos que ocorrem no PVC puro segundo S. Chuayjulit e colaboradores⁴⁵⁻⁵⁰. O primeiro estágio da perda de massa, que ocorre em 292°C, corresponde à liberação de HCl devido à reação de desidrocloração. Já no segundo estágio que se observa em 449°C a liberação de pequenas cadeias de polienos que são gerados em consequência da reação de desidrocloração. Uma diferença básica pode ser notada quando comparamos o comportamento do PVC puro com o dos compósitos. No polímero sem CB[6], há uma pequena perda de massa logo no início da rampa de aquecimento, em torno de 100°C, que não é observada quando o CB[6] é adicionado à matriz polimérica. O cucurbitando age aqui, estabilizando o polímero frente à perda de massa com a temperatura. Quanto à temperatura da primeira perda, observamos que se desloca de 282°C no PVC puro para valores em torno de 292°C, ou quase 10 graus a mais quando da adição de CB[6].

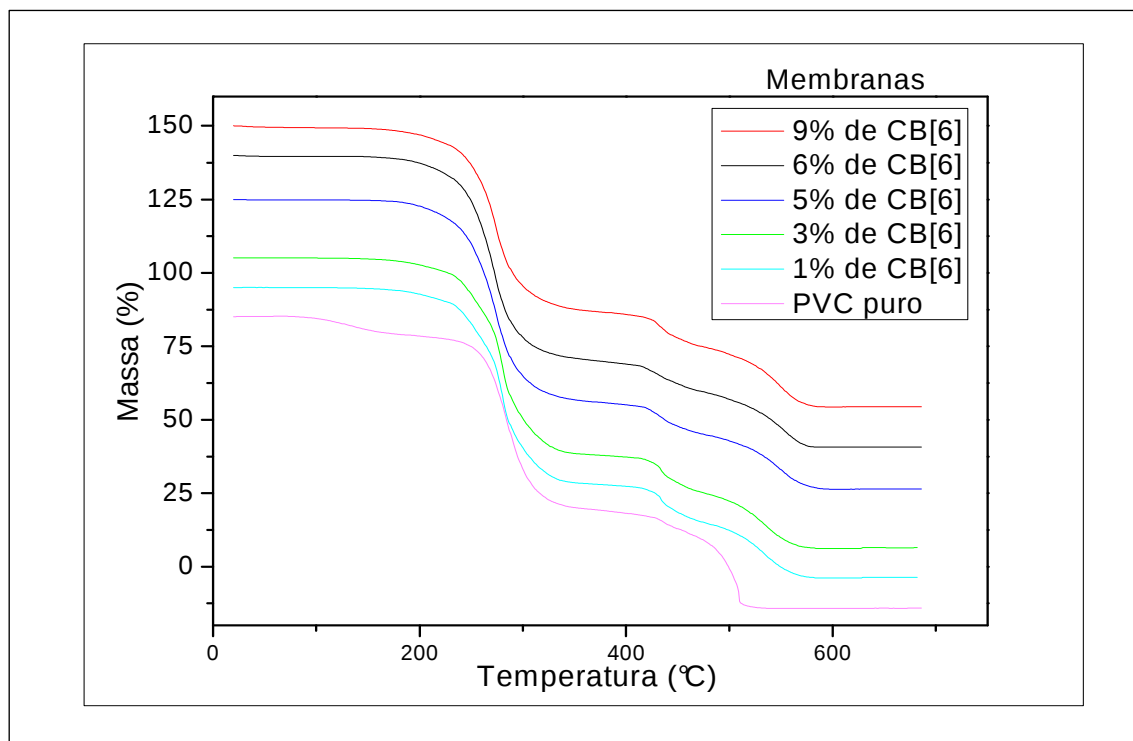


Figura 23: Análise termogravimétrica das membranas de PVC puro, 1 %, 3 %, 5 %, 6 % e 9%.

A adição de CB[6] à matriz polimérica, nos deu um resultado inesperado uma vez que aumentou a estabilidade térmica do polímero. Apesar de não possuímos dados de análise térmica diferencial, pudemos constatar esta estabilização. Este fato é muito importante quando pensamos em aplicações em células de combustível de hidrogênio, pois estas costumam operar a 80°C ou mais, o que poderia afetar a membrana caso não fosse tão estável termicamente.

4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Foram obtidos espectros na região do infravermelho de todas as membranas. Os espectros foram medidos diretamente através dos materiais sem dispersá-los em KBr. Isto explica por quê algumas bandas aparecem cortadas, devido a altas concentrações de cromóforos. Os espectros dos novos materiais foram comparados com o espectro de uma membrana de PVC puro. O PVC puro absorve fracamente na região de 1720 cm⁻¹ que é a região típica de absorção de carbonilas. Esta absorção pode ser devida a algum aditivo (o fabricante não revelou a composição completa do polímero). Nas membranas nota-se que esta banda em 1720 cm⁻¹ em relação ao espectro membrana de PVC puro, vai se intensificando à medida que aumenta a concentração de CB[6] na matriz (figura 24). Segundo Freeman¹², no CB[6] puro a deformação axial da ligação C=O das carbonilas glicolurílicas aparecem em 1720 cm⁻¹. Portanto quanto maior teor de CB[6] tem-se bandas mais intensas. Também foi observada em todos os espectros a banda referente a deformação axial^{51,52} em C-H aproximadamente 2900 cm⁻¹. Estes espectros revelam duas coisas importantes: A primeira delas é que o CB[6] está de fato sendo incorporado à matriz na razão em que é adicionado, e a segunda é não é observado nenhum deslocamento destas bandas, indicando que as carbonilas permanecem livres e aptas à coordenação. Este é o mecanismo que deve assegurar a seletividade frente a íons alcalinos e alcalino-terrosos.

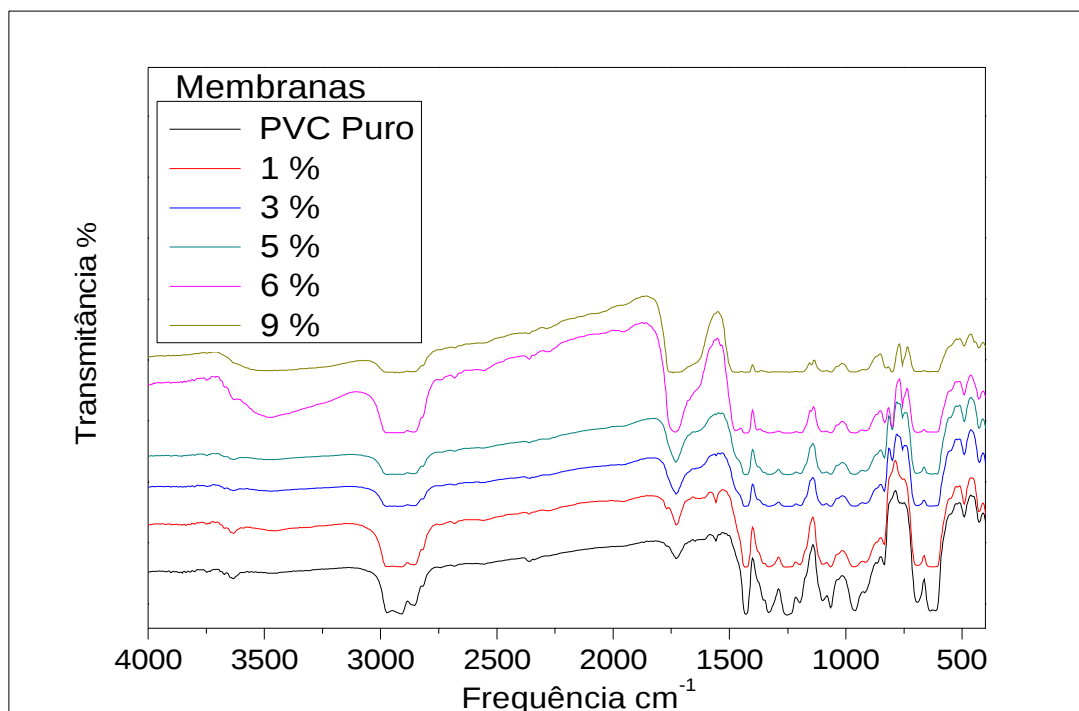


Figura 24: Espectros de Infravermelho das membranas de PVC puro, 1 %, 3 %, 5 %, 6 % e 9 %.

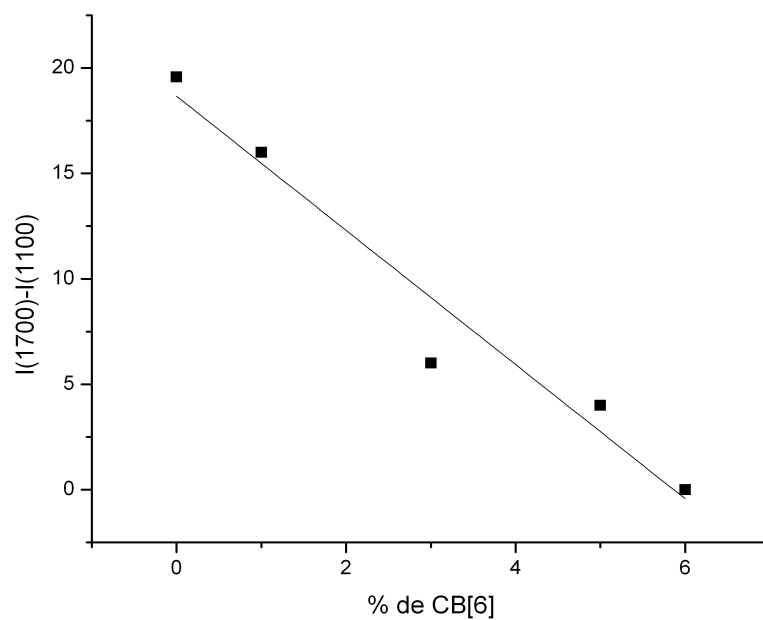


Figura 25: Diferença de intensidade entre uma banda do PVC (1100 cm^{-1}) e do CB[6] (1700 cm^{-1}) mostrando que a banda de 1700 vai ficando cada vez mais intensa.

4.5 Medidas de permeação de prótons

A difusão de prótons pelas membranas foi estudada de duas formas distintas: em uma célula pequena sem agitação, monitorando o pH do meio hipotônico, e em células grandes, sob agitação e utilizando medidas de condutância ao invés de pH. Estas últimas são mais confiáveis.

- Medidas sem agitação:

A permeação a prótons das membranas foi estimada utilizando-se medidas de pH por vários dias na célula compartimentada descrita nos materiais e métodos. Basicamente todas exibem um comportamento similar, e previsível. O pH diminui sensivelmente ao longo do tempo devido à migração de prótons do meio hipertônico para o meio hipotônico. A diminuição não é simples e segue um decaimento exponencial de segunda ordem. Flutuações de pH são observadas por conta da variação da temperatura ambiente durante os experimentos que duram vários dias e noites, além de gradientes locais de concentração (fig.25). O valor final do pH do meio hipotônico vai ser governado pelo gradiente de potencial químico entre os dois meios e a membrana além da polarização elétrica que ocorre na membrana por conta da dificuldade de permeação dos íons cloreto e de migração osmótica em contra-fluxo.

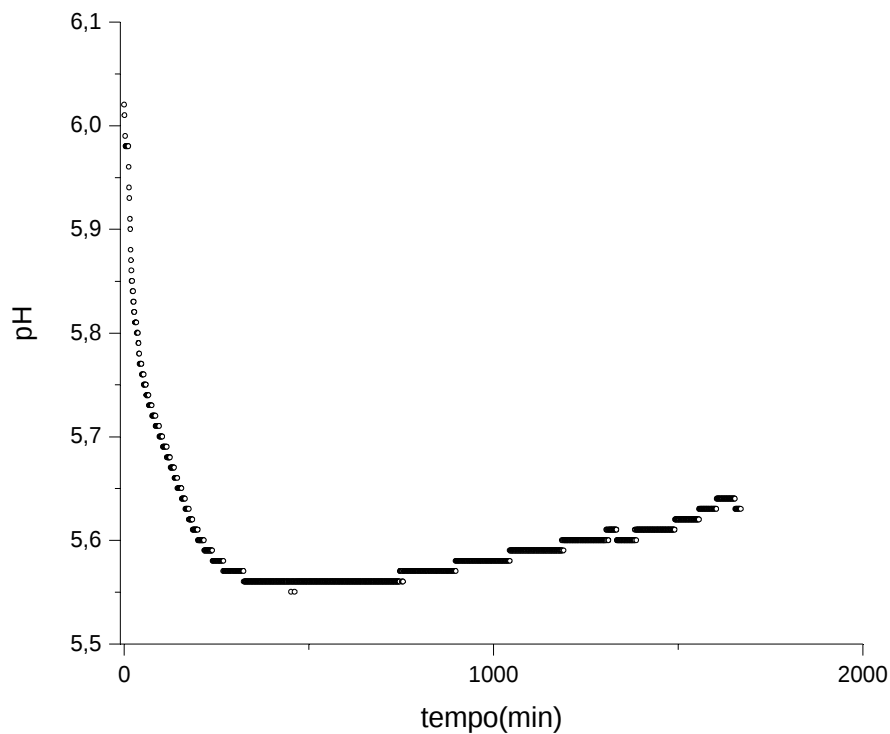


Figura 26: Evolução do pH da célula hipotônica em função do tempo por uma membrana de 3% de CB[6].

O fluxo de prótons pode ser calculado e seus coeficientes de difusão podem ser obtidos a partir da lei de Fick. A partir daí obtemos os valores de L (coeficientes de difusão aparentes) para as membranas com diversos teores de ionóforos. Observamos que os valores de L crescem até estabilizarem-se em torno de 300 min após o início do experimento (Fig. 26). Quando correlacionamos estes valores, após o equilíbrio, com o teor de CB[6] das membranas notamos uma correlação evidente exceto por um dos pontos (Fig. 27).

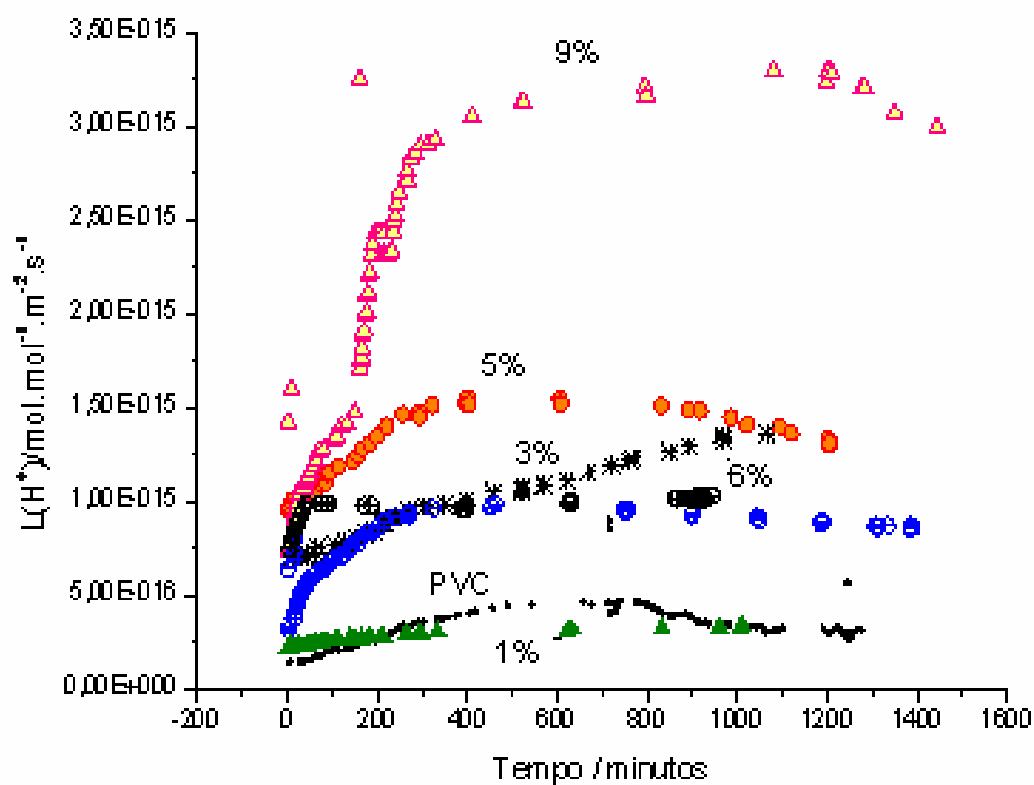


Figura 27: Coeficiente de difusão aparentes de íons H^+ em membranas contendo vários teores de ionóforo CB[6].

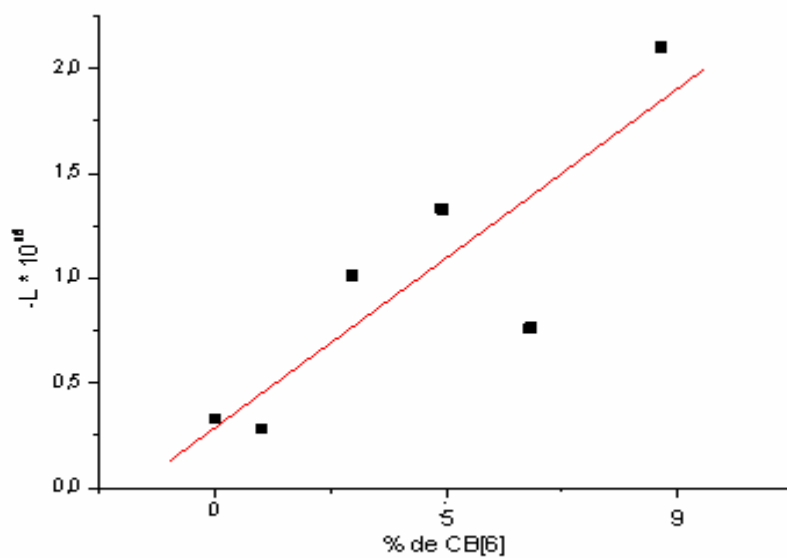


Figura 28: Correlação entre os coeficientes de difusão aparentes após 400 min e a composição das membranas, salientando que os ionóforos são responsáveis pela condução de prótons nos materiais. (Grad. 1 M)

- Medidas sob agitação:

Com as medidas anteriores, não podemos saber exatamente qual a razão das flutuações de fluxo e coeficientes de difusão. Durante todos estes experimentos, o gradiente se mantém alto e a diferença de concentração entre os meios não varia a ponto de afetar sensivelmente os coeficientes de difusão como observamos. Um dos principais pontos que podem provocar isto é a criação de gradientes locais no compartimento hipotônico. A fim de eliminar isto refizemos as medidas com agitação. As concentrações iônicas foram medidas por condutividade, que foram convertidas em concentração com auxílio de uma curva de calibração.

Desta vez pudemos verificar que as variações de condutância crescem monotonicamente, que era esperado nesta situação, pela primeira lei de Fick(anexo 1).

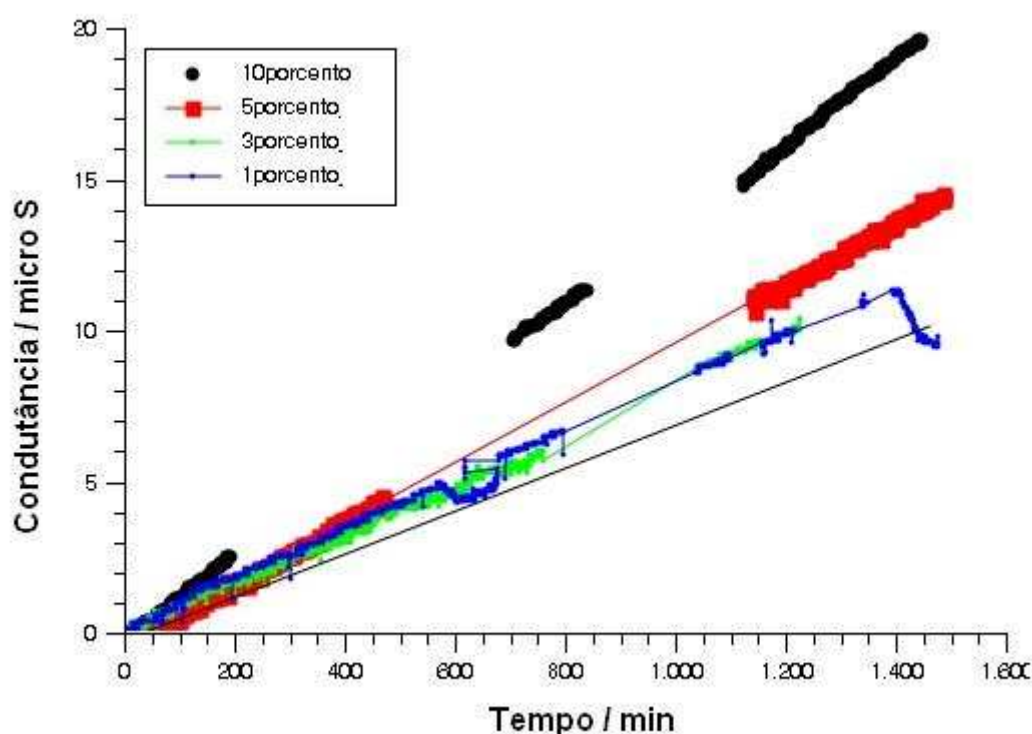


Figura 29: Difusão de prótons em gradientes de 1M de HCl sob agitação com diversas membranas em função do tempo.

Analisando a relação entre os coeficientes angulares destas retas em função do teor de cucurbitando nos polímeros, observamos uma relação linear.(Figura 29)

Isto é o melhor indício de que os ionóforos estão diretamente envolvidos no transporte de massa por estas membranas. Provamos assim que o CB[6] é o condutor de prótons e não algum eventual canal ou furo na matriz polimérica.

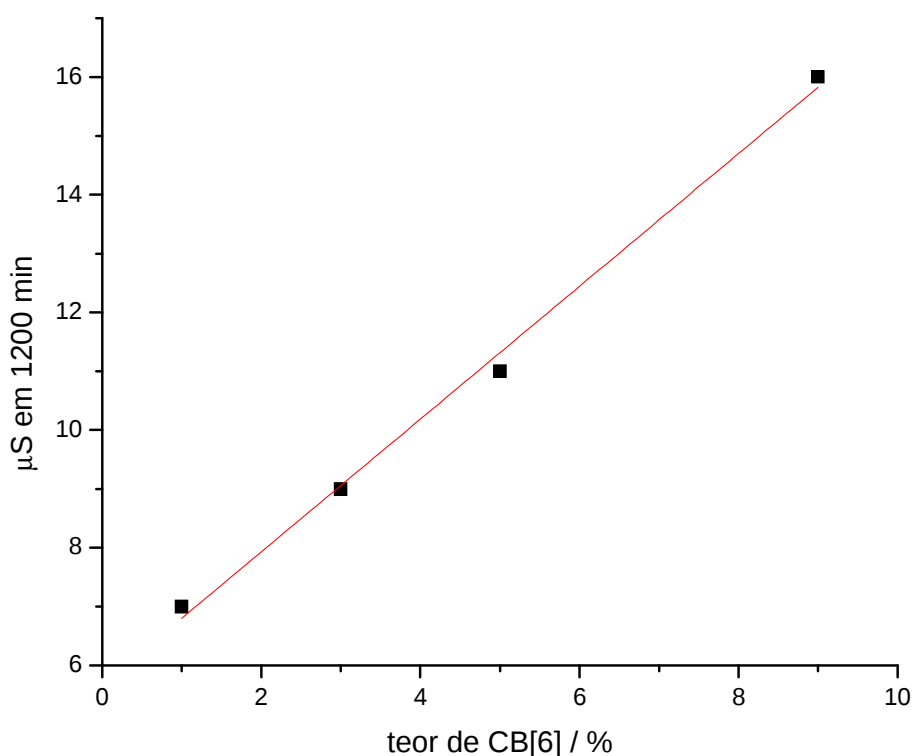


Figura 30: Condutividades do meio hipotônico em 1200 min em função do teor de CB[6] ($R=0,995$).

A fim de avaliar quais os parâmetros determinantes para o fluxo de íons pelas membranas, foi construída uma matriz de experimentos onde variamos todos os parâmetros do sistema, mantendo o teor de CB[6] na membrana fixo. Trocamos inicialmente o íon do experimento em questão. Usamos cloretos de Li^+ e Na^+ além de HCl. O tempo total dos experimentos é aproximadamente o mesmo em todos os experimentos, da ordem de 1200 minutos ou 20 horas. O gradiente de concentração também foi alterado sendo a diferença de concentração dos meios de 0,5 mol/L e 3M. Também realizamos o

teste com PVC puro para fins de comparação. A tabela a seguir apresenta todos os experimentos realizados.

Tabela 1: Correlação dos experimentos de permeação nas membranas de 9 % e PVC - puro. Constam da esquerda para a direita o tipo de membrana, o eletrólito, o gradiente de concentração, o tempo do experimento, a condutividade da solução ao fim do experimento, a constante de formação global dos complexos de CB[6] com estes metais e o raios destes cátions.

Memb.	Sal/Ácido	[]	Tempo total	$\kappa/\mu\text{s}$	$K\beta$	$r(\text{\AA})$
9%	LiCl	0,5	1531 min.	0	2,38	0,6
9%	KCl	0,5	1153 min.	0	3,96	1,33
9%	HCl	0,5	1225 min.	15,0	3,02	~0
9%	HCl	3M	1360 min.	33,8	3,02	~0
PVC-puro	HCl	0,5	1272 min.	0	-	~0

Para os experimentos com prótons podemos observar que o PVC não é permeável. Depois de 20 horas num gradiente de HCl a 0,5 mol/L não houve variação de condutividade que pudesse ser medida. O mesmo experimento com a membrana a 9% de CB[6] apresentou uma variação de condutividade de 15,0 μS . Aumentando este gradiente de concentração para 3 mol/L a condutividade passa a ser de 33,8 μS . O gradiente é importante para a difusão de prótons, e há uma dependência linear entre estes dois fatores. Os experimentos com outros íons, no caso K^+ e Li^+ também não resultou em variação de condutividade, provando assim que estes íons não atravessam as membranas.

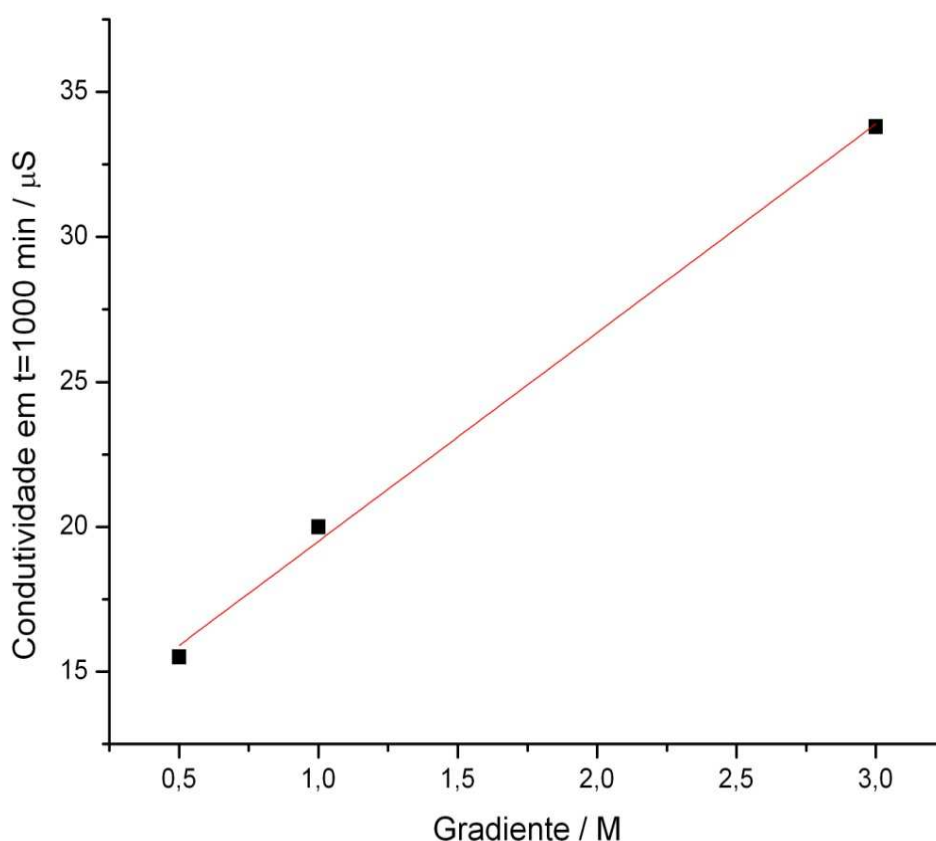


Figura 31 : Efeito do gradiente inicial de concentração de HCl para membranas de 9% de CB[6] na condutância do meio hipotônico em 1000 minutos. ($R=0,99$).

Sabendo que os valores das constantes de formação global dos complexos do tipo $\text{CB}[6]_x$, tanto para os sais quanto para o ácido são próximos, não pudemos obter nenhuma relação direta entre a afinidade dos íons e permeação. Já em relação aos raios vemos a diferença do KCl e do HCl, pois o próton tem valor próximo de zero, e por ser bem menor em relação aos outros, isso possibilita dizer que há uma probabilidade de o próton atravessar o $\text{CB}[6]$ que não existe para íons maiores.

Há estudos no grupo que provam que a permeação através do $\text{CB}[6]$ tem relação com o efeito quelato, por exemplo, o potássio tem número de coordenação 4, o estudo prova através de cálculos que quando o potássio se aproxima da cavidade do $\text{CB}[6]$ e entra em contato com os oxigênios, ocorre o efeito quelato, ou seja, o potássio se liga a quatro oxigênios dificultando a sua passagem através do $\text{CB}[6]$. Já o lítio possui número de coordenação 3, sendo assim ocorre o mesmo processo do efeito quelato, ele se liga a três oxigênios dificultando sua passagem. E o próton como possui número de coordenação “1,5”, o estudo prova que o mesmo se liga a um oxigênio e tende a se ligar a outro, e por ficar “migrando” nos oxigênios ele acaba atravessando o $\text{CB}[6]$.

Portanto estes dados nos permitiram concluir que é o $\text{CB}[6]$ que possibilita a passagem de prótons e não de outros íons através das membranas, que bloqueiam os outros íons basicamente por serem muito grandes. Os gradientes de concentração exercem influem no fluxo de íons, mas não linearmente. O experimento com PVC – puro prova que não há a evidência de furos na membrana.

Um teste com uma membrana de 9% foi realizado com um gradiente inicial de 0,5 mol/L de HCl. Após um período de 2000 minutos foram adicionados a mesma quantidade de KCl na célula na mesma concentração. Observamos que a adição de KCl ao meio afeta consideravelmente o fluxo de prótons, mas o efeito parece ser um efeito de diluição simplesmente, pelo fato do coeficiente angular da curva de após a adição de KCl ser aproximadamente a metade do que era antes da adição (Figura 32).

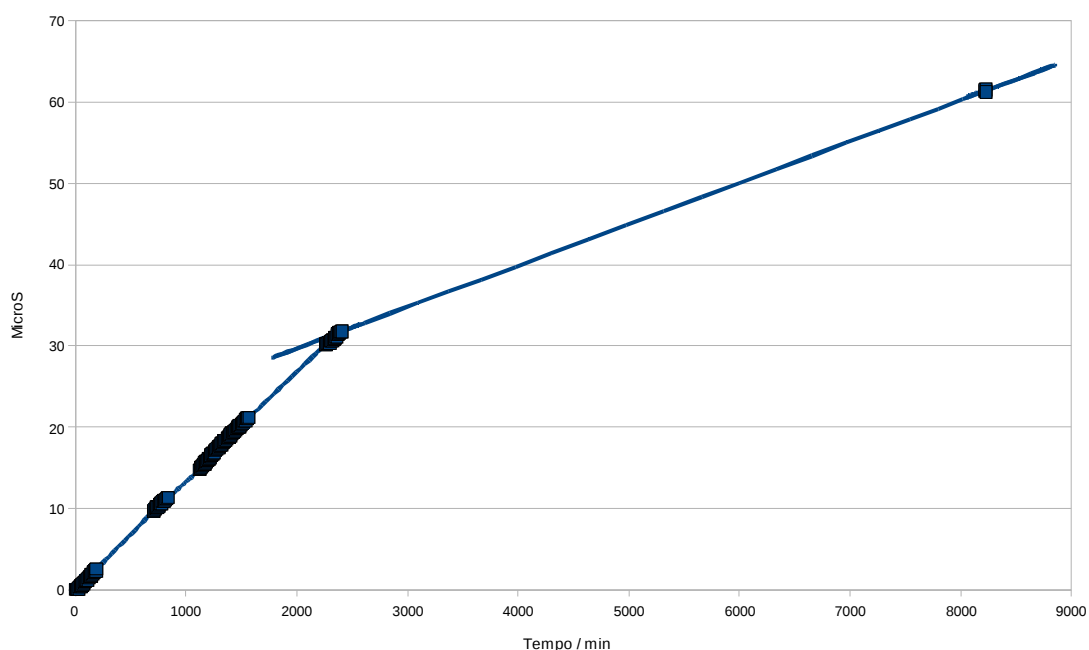


Figura 32: Variação da condutância do meio em gradiente de concentração misto de HCl e KCl, com uma membrana de 9%.

4.6 Medidas de Impedância eletroquímica (EIS)

Os espectros de impedância elétrica mostram que o sistema comporta-se como um capacitor em série com um resistor após um condicionamento de 6 horas em água. Este comportamento pode ser deduzido da reta a quase 90° paralela ao eixo imaginário (fig. 33 e 34). Como é de se esperar todos os espectros apresentam altíssimas impedâncias, uma vez que a difusão dos íons é bastante lenta nas membranas, quando se a compara com um líquido. Numa primeira abordagem foram realizados experimentos com uma membrana contendo 5 % de CB[6] na presença com prótons e íons Na^+ em uma faixa de frequências de 10^{-3} a 10^3 Hz. O potencial de base foi 0 V ao qual se sobrepôs uma perturbação P.A. de 10 mV. Uma extrapolação simples permite calcular a resistência da solução para ambos os casos, como mostra a tabela.

Tabela 2: Valores de impedância transmembrana com prótons e íon sódio.

Íon	Rsol (Ohms)
H^+	2 425
Na^+	114 500

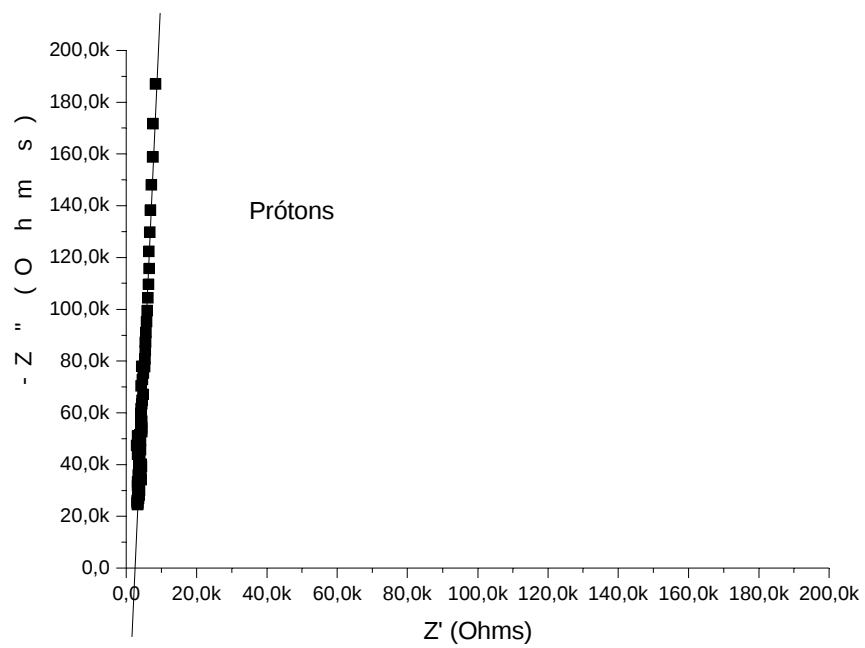


Figura 33: Espectro de impedância elétrica de 1 mHz a 1 kHz da membrana a 5 % com prótons como eletrólito.

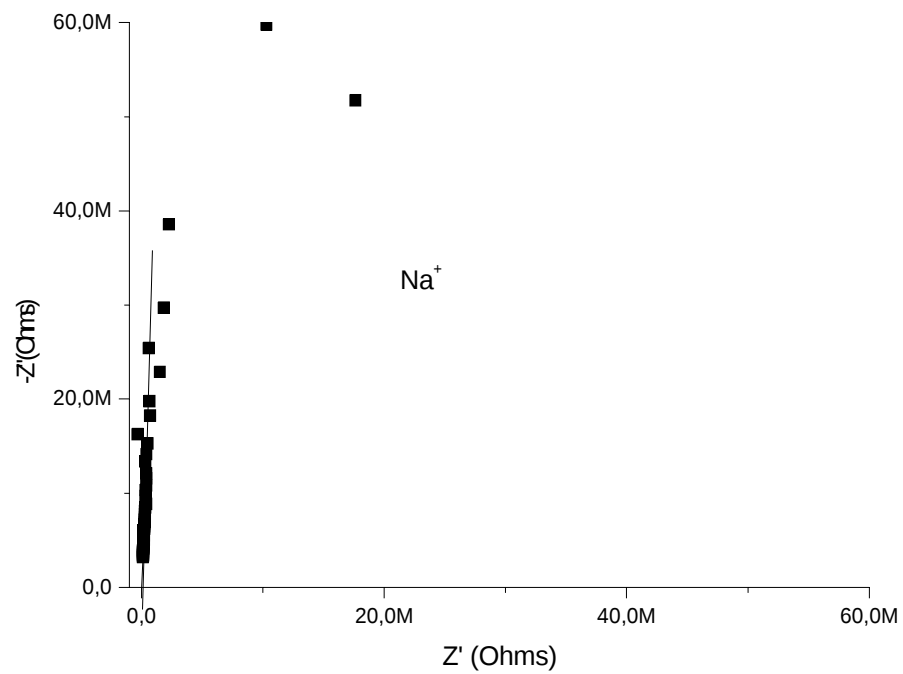


Figura 34: Espectro de impedância elétrica de 1 mHz a 1 kHz da membrana a 5 % com prótons.

Os espectros obtidos não estão muito bem resolvidos uma vez que apresentam dispersão em baixas frequência, mas mesmo assim é possível observar a escala em Zimagnário de ambos experimentos. O primeiro é da faixa de $k\Omega$ e o segundo de $M\Omega$. Os espectros obtidos com íons K^+ e Li^+ são muito parecidos, apresentando também muita dispersão em baixas frequências. Com base nestes resultados, estimamos que a difusão forçada (pelo campo elétrico) de íons alcalinas é pelo menos 50 vezes menos importante do que de prótons, mostrando assim que as membranas são bem seletivas quanto ao que deixa passar por seus poros.

V - Conclusões

5.0 Conclusões

Ao fim deste trabalho, considerando os resultados apresentados, acreditamos que os objetivos inicialmente propostos, foram alcançados.

Fomos capazes de criar membranas extremamente finas, regulares e homogêneas utilizando o processo de “casting” que consiste em evaporar o solvente de uma suspensão. Até então não existia um método específico para obtê-las na literatura, e testamos uma grande série de solventes e misturas de solvente que conseguissem casar poder solvente, pressão de vapor e viscosidade adequados sendo que o tetrahidrofurano se mostrou o mais eficiente em todos os aspectos. Foi possível obter desta forma membranas poliméricas com vários teores de CB[6] de 1 até 9% em massa sem alterações muito significativas das propriedades do polímero. As membranas apresentaram um ligeiro aumento de cristalinidade que pode em princípio alterar suas propriedades ópticas e mecânicas. As análises de morfologia não permitiram verificar a presença de furos.

Demonstramos aqui que as membranas são permeáveis a prótons e que os cucurbitandos são diretamente responsáveis pela sua passagem no seio do polímero, já que os fluxos de íons são proporcionais à concentração de ionóforo e intensidade do gradiente de concentração. As medidas de condutividade para utilizando LiCl, NaCl, KCl e H^+ mostraram que a permeabilidade a outros cátions que não prótons, é praticamente nula sendo que não é observada a passagem dos íons maiores mesmo depois de vários dias e diferenças de concentração da ordem de 1 mol/L entre os meios hipotônico e hipertônico. O gradiente de concentrações de prótons é determinante no mecanismo de difusão como era de se esperar. As medidas de permeação em campo elétrico mostraram que o fluxo de íons H^+ é no mínimo 50 vezes maior que o de íons Na^+ mas estas medidas podem sofrer influência da polarização da membrana. A passagem de contra-íons pela membrana pode ser difícil, fazendo com que se acumulem na superfície desta. Assim teríamos membranas carregadas após um certo tempo, o que prejudicariam o transporte de cátions por difusão natural. O processo de osmose também poderia ocorrer criando um contra-fluxo de massa e prejudicando alguns experimentos.

O trabalho foi determinante para demonstrar que este tipo de membrana é semi-permeável, e que pode e deve ser estudado para diferentes áreas de pesquisa e da indústria. Este trabalho foi classificado como um dos finalistas da olimpíada de inovação da USP de 2009, o que reforça esta tese.

VI – Referências

6.0 Referências Bibliográficas

- [1] – Ubricht, M., *Polymer*, **2006**, 47, 2217-2262.
- [2] – Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **1991**.
- [3] – Michael, A.S., *Membranes, membrane processes, and their applications: Needs, Unsolved problems and Challenges of the 1990's Desalination*, **1990**, 77, 5-34.
- [4] – Richard W. Baker, *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons Ltd, second edition, California, **2004**.
- [5] – Lagona, J., Mukhopadhyay. P., Chakrabarti. S., Isaacs. L. *Angewandte Chimie*, **2005**, 44, 4844-4870.
- [6] – Demets, G. J. -F. *Química Nova*, **2007**, 30, 5, 1313-1322.
- [7] – Zhao, J., Kim, H. -J., Oh, J., Kim, S. -Y., Lee, J. W., Sakamoto, S., Ymaguchi, K., Kim, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 22, 4233-4235.
- [8] – Carlqvist, P., Maseras, F. *Chem. Commun.*, **2007**, 748-750.
- [9] – Buschmann, H. -J., Cleve, E., Jansen, K., Wego, A., Schollmeyer, E., *J. Inc. Phen. and Macrocyclic Chem.*, **2001**, 40, 117-120.
- [10] – Behrend, R.; Meyer, E.; Rushe, F.; *J. Liebigs Am. Chem.*, **1905**, 339,1.
- [11] – Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N. Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7367.
- [12] – Kim, J.; Jung, I. S.; Kim, S. Y.; Lee, E.; Kang, J. K.; Sakamoto, S.; Ymaguchi, K.; Kim, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 540-541.
- [13] – Hoffmann, R, Knoche, W. Fenn, C. Buschmann, H. -J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1507-1511.
- [14] – Wu, A., Fettingner, J. C., Isaacs, L., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 9769-9777.

- [15] – Nunes, L. R., Rodolfo, A. Jr., Ormanji, W., *Tecnologia do PVC*. São Paulo, ProEditores / Braskem, **2002**.
- [16] – Nass, L. I., Heiberger, C. A., *Encyclopedia of PVC*. V. 1, p. 271, New York: MarcelDekker, **1976**.
- [17] – Rabello, M. *Aditivação de Polímeros*, Artliber Editora LTDA, São Paulo, **2000**.
- [18] – Brydson, J. A., *Plastics Materials*, Chapel River Press, **1966**.
- [19] – Clark, D. T., Feast, W. J., *Polymer surfaces*, Chichester: Wiley, **1978**.
- [20] – Garbassi, F., Morra M., Occhiello, E., *Polymer surfaces*, Chichester: Wiley, **1994**.
- [21] – Chan, C. M., *Polymer surface modification and characterization*, Munich: Hanser, **1993**.
- [22] – Guo, L., Shi, G., Liang, Y., *Polymer*, **2001**, 42, 5581-5587.
- [23] – Ghosh, P. *et al.*, *European Polymer Journal*, **1987**, 23, 493-496.
- [24] – Holländer, A., Zimmermann, H., Behnisch, J., *European Polymer Journal*, **1991**, 27, 959-963.
- [25] – Endo, K., Emori, N., *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 74,113-117.
- [26] – Herrero, M. *et al.*, *Polymer*, **2002**, 43, 2631-2636.
- [27] – Roudman, A. R., Kusy, R. P., *Polymer*, **1998**, 39, 3641-3649.
- [28] – Guarrotxena, N., *et al.*, *Polymer*, **2000**, 41, 3331-3336.
- [29] – Reinecke, H., Mijangos, C., *Polymer*, **1997**, 38, 2291-2294.
- [30] – Splitz, R. M., *et al.*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, 30, 99-104.
- [31] – Splitz, R., -Darricades, M. -F. L., Michael, A., Guyot, A., Mijangos, C., Martinez, G., Millan, J. L., *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, 30, 99-104.

- [32] – Robila, G., Buruiana, E. C., Caraculacu, A., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **1995**, 32, 2, 301.
- [33] – Bilcak, N., *et al.*, *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 801-805.
- [34] – Bilcak, N., Senkal, B. F., Gazi, M., *Polymer Bulletin*, **2003**, 51, 231-236.
- [35] – Labarta, J. -R., *et al.*, Wetchemical Surface Modification of Plasticized PVC. Characterization by FTIR-ATR and Ramam Microscopy. *Polymer*, **2003**, 44, 2263-2269.
- [36] – Mijangos, C., Martinez, G., Méndez, A., Gómez, J. M. -L., Millán, J., *European Polymer Journal*, **1989**, 25, 361-364.
- [37] – Guarrotxena, N., *et al.*, *Rev. Plast. Mod.*, **1993** 65, 441, 252-6.
- [38] – Sacristán, A., *et al.*, *Macromolecules*, **2000**, 33, 6134-6139.
- [39] – López, D., *et al.*, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7108-7115.
- [40] – Reinecke, H. *et al.*, *Macromolecules*, **2000**, 33, 2049-2054.
- [41] – Hidalgo, M., Reinecke, H., Mijangos, C., *Polymer*, **1999**, 40, 3525-3534.
- [42] – Jaheon, K., Jung, I. -S., kim, S. -Y., Kang, E. L. J. -K., Sakamoto S., Yamaguchi, K., Kim, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 540-541.
- [43] - Chuayjuljit, S., Thongraar, R., Saravari, O., *J. of R. Plastics and Composites*, **2008**, 1, 1-12.
- [45] – Karayildirin, T., Yanik, J., Yuksel, M., Saglan, M., Vasile, C. and Bockhorn, H., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2006**, 75, 2, 112-119.
- [44] – Nair, R., Thomas, M. N. G. V., Nair, G., M. R. *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 2, 189-196.

- [45] – Jennings, T. C., Starnes, W. H. Jr., *PVC stabilizers and lubricants*, in: *PVC handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers & C. A. Daniels (ed.), Hanser Gardner Publishers, Cincinnati, **2005**.
- [46] – Braun, D., Bezdadea, E., *Theory of degradation and stabilization mechanisms*, in: *Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties*, 2. ed, L. I. Nass & C. A. Heiberger (ed.), Marcel Dekker, Nova York, **1986**.
- [48] – Šimon, P., *Polymer Degradation and Stability*, **1992**, 36, 85.
- [49] – Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5^a.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, **1994**.
- [50] – Beltrán, M., García, J. C., Marcilla, A., *European Polymer Journal*, **1997**, 33, 453-462.

VII - Anexos

Anexo 1 :

Leis de Fick

1º Lei de Fick

A primeira lei de Fick relaciona o fluxo difusivo com o campo da concentração, postulando que o fluxo vai de regiões de altas concentrações às regiões de baixa concentração com uma grandeza que é proporcional ao gradiente de concentração (derivada espacial). Em uma dimensão (espacial) que é

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

- J é o fluxo da difusão nas dimensões (mol/m². s), ele mede a quantidade de substância que passará através de uma pequena área durante um pequeno intervalo de tempo.
- D é o coeficiente de difusão ou difusibilidade nas dimensões (m²/s).
- ϕ é a concentração nas dimensões (mol/m³).
- x é comprimento em (m).

D é proporcional ao quadrado da velocidade das partículas que difundem, no qual depende da temperatura, viscosidade do fluido e do tamanho da partícula de acordo com a relação de Stokes-Einstein. Em soluções aquosas diluídas os coeficientes da maior parte dos íons são semelhantes e tem valores que está à temperatura ambiente na faixa de $0,6 \times 10^{-9}$ a $2,0 \times 10^{-9}$ m²/s. Para moléculas biológicas os coeficientes de difusão normalmente variam de 10^{-11} a 10^{-10} m²/s.

Em duas ou mais dimensões temos que utilizar ∇ , gradiente operador no qual generaliza a primeira derivada, obtendo

$$J = -D \nabla \phi.$$

A força motriz para a difusão em uma dimensão é a quantidade - $\partial\Phi/\partial x$ no qual para misturas ideais é o gradiente de concentração. Em sistemas químicos não ideais, a força motriz para a difusão de cada espécie é o gradiente de potencial químico destas espécies. Então a lei de Fick pode ser escrita como:

$$J_i = - \frac{D c_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

- onde o índice **i** denota as espécies, **c** é a concentração (mol/m³), **R** é a constante universal dos gases (J/ (Kmol)), **T** é a temperatura absoluta em (K), e **μ** é o potencial químico (J/mol).

2º Lei de Fick

A segunda lei de Fick prediz como a difusão causa uma mudança na concentração com o tempo:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$$

Onde,

- **Φ** é a concentração em (mol/m³)
- **t** é o tempo em (s)
- **D** é o coeficiente de difusão em (m²/s)
- **x** é a comprimento em (m)

Isto pode ser derivado da primeira lei de Fick:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} J = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)$$

Assumindo o coeficiente de difusão **D** como constante, nos podemos trocar a ordem da diferenciação e multiplicação pela constante:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} \phi \right) = D \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \phi = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

E, assim, receber a forma das equações de fick como dito acima.

Para o caso de duas ou mais dimensões a segunda lei de fick torna-se:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \nabla^2 \phi.$$

No qual é análoga a equação do calor.

Se coeficiente de difusão não é uma constante, mas depende da coordenada e/ou concentração, segundo a lei de fick gera:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \phi)$$

Um exemplo importante é o caso onde ϕ que está em um estado estável, ou seja, a concentração não muda com o tempo, assim a parte esquerda da equação acima é idêntica a zero. Na primeira dimensão com a constante D, a solução para a concentração será uma mudança linear ao longo de x. Em duas ou mais dimensões obtemos,

$$\nabla^2 \phi = 0.$$

Referências Bibliográficas:

- D. Brogioli and A. Vailati, *Diffusive mass transfer by nonequilibrium fluctuations: Fick's law revisited*, Phys. Rev., 2001, E **63**, 012105/1-4.
- Jean Philibert, *One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, before and beyond*, Diffusion Fundamentals **2**, 2005 1.1-1.10

Anexo 2:

Propriedades Físicas e Toxicológicas dos Compostos Utilizados.

Tetrahidrofurano (THF):

- Ponto de Fusão: -108,5°C
- Ponto de Ebulição: 66°C
- Densidade: 0,8892 g/cm³

Toxicidade:

- Irritante para a pele, olhos e mucosas.

• **Ácido Clorídrico (HCl):**

- Densidade: 1,18 g/cm³
- Grau de pureza: 38%
- Massa Molar: 36,46 g/mol

Toxicidade:

- Após a inalação: Irritações das mucosas, tosse e dispnéia.
- Após contato com a pele: pode causar queimaduras.
- Após contato com os olhos: queimaduras, risco de cegueira.
- Após ingestão: Queimadura na boca, garganta e gastro intestinal. Risco de perfuração do esôfago e do estômago.

• **Cloreto de Sódio (NaCl):**

- Densidade: 2,17 g/cm³
- Massa Molar: 58,45 g/mol
- Ponto de Fusão: 804°C
- Ponto de Ebulição: 1465°C

Toxicidade:

- Não apresenta risco para a saúde.

- **Cloreto de Lítio (LiCl):**

- Densidade: 2,07 g/cm³
- Massa Molar: 42.394 g/mol
- Ponto de Fusão: 613°C
- Ponto de Ebulição: 1360°C

Toxicidade:

- Absorção prolongada pode causar distúrbio no equilíbrio eletrolítico e insuficiência renal.

- **Cloreto de Potássio (KCl):**

- Densidade: 1,98 g/cm³
- Massa Molar: 74,55 g/mol
- Ponto de Fusão: 773°C
- Ponto de Ebulição: 1420°C

Toxicidade:

- Grande doses por via oral pode causar irritação, fraqueza e distúrbios circulatórios.

- **Poli(Cloreto de Vinila)-PVC:**

- Ponto de Fusão: não aplicável
- Observação: amolecimento (transição vítrea): de 75 a 85°C
- Densidade aparente: 300 – 650 Kg/m³
- Granulometria: < 180 um
- Solubilidade:
 - ✓ insolúvel : água.
 - ✓ Solúvel: dimetilsulfoxido, tetrahydrofurano e metilhidrofurano.

Toxicidade:

- Contato com os olhos: Irritação mecânica devido às partículas do produto.

- **Cucurbit[6]urila:**

- Temperatura de decomposição: 425°C
- Solubilidade: insolúvel em água.
- Massa molar: 996 g/mol

Toxicidade:

- Desconhecida.

- **Referências Bibliográficas:**

- Rahway, N. J., *The MERCK INDEX*, Tenth Edition, Merck & CO., Inc., U.S.A., **1983**.

Anexo 3:

Súmula Curricular

TIAGO MATEUS BEZERRA TEODÓSIO

Dados Pessoais

Nascimento: 13/06/1984

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Ribeirão Preto

Formação Acadêmica

E.E.P.S. G. Profº Eugênia Vilhena de Moraes, ensino fundamental, concluído em 1999.

E.E. Otoniel Mota, ensino médio, concluído em 2002.

Licenciado em Química, concluído em 2006, no Instituto de Ensino Superior-COC, Faculdades COC, Ribeirão Preto.

Apresentação em Congresso

Demets, G. J.-F.; Teodósio, T. M. B., “ *Difusão de Prótons por Membranas à base de Poli(Cloreto de Vinila) e Cucurbit[6]urila*”. Simpósio de Processos de Separação com Membranas, Rio de Janeiro, Julho 2009. (aceito)

Demets, G. J.-F.; Teodósio, T. M. B., “*Proton Permeation Through Cucurbit[6]uril/PVC Membranes*”. 1st International Conference on Cucurbiturils, Seul, Coreia do Sul, Julho 2009. (aceito)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)