

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Estudo das propriedades elétricas de filmes finos de alginato
de sódio dopados com Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+}

Cássia Miriam Lucas

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
BASE DE PESQUISA: ELETROQUÍMICA E CORROSÃO**



**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES
FINOS DE ALGINATO DE SÓDIO DOPADOS COM
 Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} E Cr^{3+}**

Cássia Miriam Lucas

Orientadora: Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante
Co-orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

Natal - 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
BASE DE PESQUISA: ELETROQUÍMICA E CORROSÃO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE
ALGINATO DE SÓDIO DOPADOS COM
 Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} E Cr^{3+}

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação
em Química da Universidade
Federal do Rio Grande do
Norte, como parte dos
Requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Cássia Miriam Lucas

Orientadora: Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante
Co-orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

Natal - 2007

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Lucas, Cássia Miriam.

Estudo das propriedades elétricas de filmes finos de alginato de sódio dopados com Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} / Cássia Miriam Lucas. – Natal [RN], 2007. 66 f.

Orientadora: Maria Gorette Cavalcante.

Co-orientador: Robson Fernandes de Farias.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Sódio - Dissertação. 2. Alginato de sódio - Dissertação. 3. EIS - Dissertação. 4. ATR - Dissertação. 5. Filme polimérico – Dissertação. I. Cavalcante, Maria Gorette. II. Farias, Robson Fernandes de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 546.33(043.3)

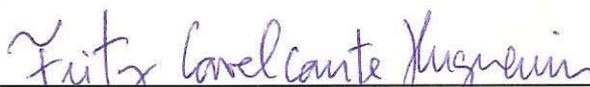
CÁSSIA MIRIAM LUCAS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE ALGINATO
DE SÓDIO DOPADOS COM Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+}**

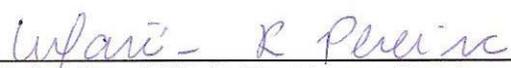
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 12/02/2007

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin – USP/Ribeirão Preto



Profa. Dra. Márcia Rodrigues Pereira – UFRN



Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante – UFRN (orientadora)

**Ao meu esposo,
Anderson Maciel
Verdadeiro companheiro.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, o Senhor da minha vida.

A Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante, um exemplo de vontade e capacidade, pela orientação e paciência.

Aos Profs. José Luis C. Fonseca, Márcia R. Perreira, Fritz C. Huguenin, Ótom A. Oliveira e Robson F. Farias.

Ao Prof. Osvaldo N. De Oliveira Jr., pelo apoio e orientação, durante os três meses em São Carlos.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, Márcia S. Lisboa, Alax N. Freitas, Ana Carolina P. Carmo, Bruno C. Barbalho, Melke A. do Nascimento, pela força.

Ao amigo Gilson A. do Nascimento, pelo companheirismo e incentivo mesmo distante.

A minha família.

Ao meu esposo e amigo, Anderson A. M. Silva pela compreensão e companheirismo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFRN.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante a interação com o grupo de polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física da USP de São Carlos.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Alginatos são polissacarídeos constituídos por unidades de ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico. Cada uma de suas unidades monoméricas apresenta um grupo carboxílico disponível para reagir com metais polivalentes. Nesse trabalho, o filme auto-sustentável de Alginato de Sódio foi preparado através do processo de evaporação em temperatura ambiente. Em seguida, foram modificados por imersão, mediante troca iônica, em soluções contendo íons de Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} em quatro diferentes concentrações, em um tempo de 5 min. Os filmes foram caracterizados quimicamente pelo método de Reflexão Total Atenuada e fisicamente por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os filmes modificados com íons divalentes apresentaram resistências de polarização de carga maior do que os filmes de Alginato de Sódio puro, essa modificação foi atribuída à predominância estrutural de geometria intermolecular, formada pela interação de dois monômeros de diferentes cadeias da molécula do Alginato com os íons Ca^{2+} e Mn^{2+} , na proporção do grau de substituição no intervalo de tempo usado. Enquanto que, os filmes modificados com os íons trivalentes apresentaram resistências de polarização de carga menor com relação ao filme de Alginato de Sódio não modificado. Provavelmente, esse comportamento deve-se a estrutura formada com geometria intramolecular, onde sua formação foi atribuída ao surgimento de uma nova banda no espectro de FTir-ATR, em 1732cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da dupla ligação entre o carbono e oxigênio do grupo carboxílico que fica livre pela interação dos íons, Al^{3+} e Cr^{3+} , com dois monômeros da mesma cadeia polimérica, aumentando o transporte iônico no filme polimérico na proporção do grau de substituição no tempo usado.

ABSTRACT

Alginates are polysaccharides consisting of β -D-mannuronate and α -L-guluronate units, which contains carboxyl groups in each of its monomeric units with ability to react with polyvalent metal cations. In this work, Sodium Alginate films were prepared through the evaporation process at room temperature. The films were modified by immersion, through ion exchange between Na^+ counter ions of the alginate macromolecular chains, with Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} ions in different concentrations, for 5 min. The films were chemically and physically characterized by Attenuated Total Reflection (ATR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) respectively. The modified films with divalent metal ions presented great resistance of charge polarization than film of pure Sodium Alginate, such result was attributed to structural changes having predominance of intermolecular geometry formed by interaction between the Alginate molecule and Ca^{2+} and Mn^{2+} ions at proportion of substitution degree at the time used. The films modified with trivalent metal ions presented smaller resistance of charge polarization with relationship to the film non-modified. This behaviour is probably due to predominance of structural intramolecular geometry, its formation is confirmed by the presence of a new band 1732cm^{-1} in the FTIR-ATR spectra. The ions interact with monomers of the same chain polymer increasing the ion transport at film polymer at proportion of substitution degree at the time used.

SUMÁRIO

	Pág.
1. OBJETIVOS	14
2. INTRODUÇÃO	15
3. ALGINATO DE SÓDIO	17
4. MÉTODOS ANALÍTICOS	24
Reflexão Total Atenuada (FTir-ATR - Attenuated Total Reflection)	24
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy)	27
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
Caracterização Física dos Filmes de Alginato de Sódio sem Modificação e Modificados com Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} .	41
Caracterização Química dos Filmes de Alginato de Sódio sem Modificação e Modificados com Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} .	52
7. CONCLUSÃO	60
8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	62
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1	Algas Phaeophyceae.	17
Figura 2	Produção do Alginato de Sódio. (1)Processo do Alginato de Cálcio, (2)Processo do Ácido Algínico[8].	19
Figura 3	Estrutura Clássica das Duas Unidades Monoméricas do Ácido Algínico.	20
Figura 4	Estrutura em Forma de Cadeira.	20
Figura 5	Numeração dos Carbonos de acordo com a Cadeia Polimérica.	21
Figura 6	Bloco Polimérico MM.	21
Figura 7	Bloco Polimérico GG.	21
Figura 8	Efeito do Índice de Refração no Feixe Incidente em Função do Ângulo de Incidência[23].	25
Figura 9	Representação do Caminho do Feixe de Radiação na Reflexão Total Atenuada. Sendo o Meio 1 Opticamente mais Denso que o Meio 2[24].	26
Figura 10	Indutor[27].	27
Figura 11	Capacitor[27].	29
Figura 12	Resistor[27].	29
Figura 13	Representação de um Diagrama de Argand-Gauss[32].	32
Figura 14	Circuito Elétrico e Diagrama de Impedância Correspondente[27].	33
Figura 15	Diagrama de Bode[31].	36
Figura 16	Espectrofotômetro, Nexus 470 FT-ir.	38
Figura 17	AUTOLAB USB INTERFACE para Medida de EIS. Eletrodos Paralelo Usado para os Contatos Elétricos.	39
Figura 18	Medidor Digital de Camadas Modelo Digi-Derm.	40
Figura 19	Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio.	41
Figura 20	Circuito Equivalente aos Dados da Medida de Impedância.	42
Figura 21	Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.	44

Figura 22	Modelo da Estrutura Caixa de Ovo, "Egg-Box" [11].	45
Figura 23	Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $Mn(NO_3)_2$.	46
Figura 24	Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $Cr(NO_3)_3$.	47
Figura 25	Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $Al(NO_3)_3$.	48
Figura 26	Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado nas Soluções de 2 e 5g do Sal/100ml de Água Deionizada.	49
Figura 27	Gráfico da Condutividade com Relação a Temperatura do Filme de NaAlg e dos Filmes Modificados na Concentração de 2g do Sal.	51
Figura 28	Gráfico da Condutividade com Relação a Temperatura dos Filmes Modificados na Concentração de 5g do Sal.	51
Figura 29	Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio sem Modificado.	52
Figura 30	Estrutura Química do Alginato de Sódio.	53
Figura 31	Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com Íon Ca^{2+} .	55
Figura 32	Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com Íon Mn^{2+} .	55
Figura 33	Estrutura do Alginato de Sódio Coordenado com um Metal Divalente	56
Figura 34	Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com Íon Al^{3+} .	57
Figura 35	Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com Íon Cr^{3+} .	57
Figura 36	Estrutura do Alginato de Sódio Modificada com um Íon Trivalente.	59

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1	Porcentagens de Ácido Manurônico e Ácido Gulurônico, Relação M:G e Quantidade de Alginato para Várias Espécies de Algas Pardas[9].	18
Tabela 2	Regiões Espectrais do Infravermelho[22].	24
Tabela 3	Valores de Capacitância por cm e suas Possíveis Interpretações[27].	35
Tabela 4	Concentrações dos Sais Usado na Modificação dos Filmes.	37
Tabela 5	Números de Ondas com suas Respectivas Indicações para o Filme de Alginato de Sódio sem Modificação.	53

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
$\bar{\nu}$	Número de onda
ν	Freqüência
Θ	Ângulo de incidência
Θ_c	Ângulo de incidência crítico
n_1	Índice de refração para o meio mais denso
n_2	Índice de refração para o meio menos denso
ca	Corrente alternada
cc	Corrente contínua
I	Corrente
V	Potencial elétrico
R	Resistência
R_c	Resistência de contato
R_Ω	Resistência do seio do filme ou ôhmica
R_p	Resistência de polarização de carga
R_{dc}	Resistência da dupla camada
L	Indutância
C	Capacitância
C_g	Capacitância geométrica
C_{dc}	Capacitância da dupla camada
q	Carga elétrica
Φ	Condutividade iônica
Z	Impedância
j	Número complexo
t	Tempo
T	Temperatura
C	Concentração
D	Deslocamento
d_p	Penetração da Radiação
ω	Freqüência angular

ϕ	Ângulo de fase
τ	Constante de tempo
M	Monômero manurônico
G	Monômero Gulurônico
NaAlg	Alginato de sódio
CaAlg	Alginato de Cálcio
EIS	Espectroscopia de impedância elétrica
ATR	Reflexão total atenuada

1 . OBJETIVOS

Objetivo Geral

Preparar filmes finos de Alginato de Sódio pelo método de evaporação de solvente (casting method) e, então, modificar por imersão, em um tempo de 5 minutos, em soluções de sais contendo Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} em concentrações de 2, 3, 4 e 5g do Sal / 100 mL de água deionizada.

Objetivos Específicos

Investigar as propriedades elétricas de filmes finos de Alginato de Sódio dopados com Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} e analisar a influência da valência dos cátions e do raio iônico nestas propriedades.

- Realizar a caracterização química a partir dos espectros de infravermelho usando a Reflectância Total Atenuada.
- Fazer a caracterização física pelo método de Espectroscopia de Impedância.

2. INTRODUÇÃO

A pesquisa científica com filmes poliméricos tem evoluído significativamente em função de seu grande potencial em aplicações tecnológicas, principalmente nas indústrias de alimentos, produzindo alimentos reestruturados, e biotecnológica como encapsulamento de drogas e produção de esferas para imobilização de células e enzimas.

Nessas pesquisas, os polímeros mais investigados e aplicados foram a Quitosana, Amido, Pectina, Agar, Metil-celulose, acrilamida, poli(álcool vinílico), poli(vinil-pirrolidona), poli(óxido de etileno), polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilonitrila entre outros[1,2].

O Alginato é de grande interesse na área de filmes biopoliméricos por apresentar várias propriedades importantes, sendo a mais cobiçada a sua capacidade de reagir com metais polivalentes para produzir géis resistentes e filmes finos insolúveis. Tendo, esses novos materiais, propriedades mecânicas, físicas e térmicas investigadas e direcionadas para aplicações em condições de umidade, variação de temperatura e resistência à tensão[3]. Vários trabalhos com complexo de alginato foram publicados e patenteados, mas, são poucas as informações das propriedades elétricas e cinéticas desses materiais[4,5,6].

Os Alginatos são sais derivados do Ácido Algínico, que é extraído, por diluição alcalina, de várias espécies de algas marinhas pardas (Phaeophyceae), sendo constituído de ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico, ligados pela posição (1-4). Podem formar complexos de Alginato por substituição do íon de sódio, presente na cadeia do sal de Alginato de sódio, por íons polivalentes. São capazes de formar filmes finos auto-sustentáveis, filmes camada por camada (layer-by-layer), produção de géis, emulsões, polimembranas capilares, entre outros.

Os complexos de Alginato com metais polivalentes formam duas estruturas geométricas, a intramolecular planar, onde os grupos funcionais envolvidos pertencem à mesma cadeia molecular, e a intermolecular não-planar, tendo grupos funcionais de cadeias diferentes. Essas associações inter- e intramolecular apresentam geometria octaédrica no complexo.

A modificação do filme polimérico é utilizada para melhorar suas propriedades e dependem da natureza do íon introduzido na molécula. Os

íons mais investigados[4,5,7] são: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} . Essa modificação pode ser realizada através de imersões dos filmes em soluções iônicas, induzindo ligações cruzadas pela interação entre os íons e as cadeias macromoleculares. Uma forma de analisar essas modificações é a partir da caracterização física e química desses filmes.

Neste trabalho, os filmes de Alginato de Sódio foram modificados através de imersões em soluções iônicas usando íons di- e trivalentes em quatro níveis do fator concentração e, as caracterizações química e física foram realizadas pelos métodos de Reflexão Total Atenuada e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para obtenção de informações estruturais e propriedades elétricas.

3. ALGINATO DE SÓDIO [3,8-11]

Resumo Histórico

Em 1883, o químico inglês E.C.C. Stanford, obteve uma massa gelatinosa, com aspecto de goma, através da extração alcalina, com carbonato de sódio, de algas pardas. Essa nova substância, derivada de alga, recebeu o nome de "Algina". Depois, outros produtos distintos foram obtidos como: Ácido Algínico e Sais de Alginato.

A produção de Alginato começou em 1929, na Califórnia. Em 1934 se iniciou uma produção em escala limitada na Grã-Bretanha, e durante a segunda guerra mundial surgiram às indústrias de Alginato na Noruega, França e Japão.

Fonte de Obtenção



Figura 1 - Algas Phaeophyceae.

As algas pardas da família das "phaeophyceae" (figura 1) constituem a matéria prima principal na produção do Alginato. Na composição das paredes celulares de tais organismos existem complexos insolúveis de Ácido Algínico, com sais de cálcio, magnésio e metais alcalinos em várias proporções. São organismos fotossintéticos catalogados como vegetais verdadeiros e têm altas taxas de crescimento e renovação anual, o que as tornam um recurso natural renovável de grande importância. Entre elas existem várias espécies que variam de tamanho, forma e porcentagem de monômero presente na cadeia polimérica (tabela 1), conseqüentemente a qualidade do Alginato depende da espécie da alga usada na extração[8,9,12].

Tabela 1 - Porcentagens de Ácido Manurônico e Ácido Gulurônico, Relação M:G e Quantidade de Alginato para Várias Espécies de Algas Pardas[9].

Espécie	% M	% G	M:G	Quantidade de Alginato de Sódio (% sobre algas secas)
Laminaria Hyperborea	30	70	0,45	25-27
Laminaria Digitata	55	45	1,20	20-26
Macrocystis Pyrifera	60	40	1,50	26
Ascophyllum Nodosum	65	35	1,85	26-28
Lessonia Nigrescens	60	40	1,50	35
Ecklonia Maxima	55	45	1,20	40

Existem dois processos para a produção do Alginato de Sódio que diferem, principalmente, pelos produtos intermediários de reação; estes são: processo do Alginato de Cálcio e processo do Ácido Algínico (figura 2). A química de ambos os processos é relativamente simples, as principais dificuldades se apresentam na separação física, tais como necessidade de filtrar resíduos de soluções viscosas e separar precipitados gelatinosos que retêm altas proporções de líquidos na sua estrutura, que resistem à filtração e centrifugação.

O processo do Ácido Algínico parece ser mais vantajoso por evitar a etapa de formação do Alginato de Cálcio, mas apresenta certas desvantagens. Quando o Ácido Algínico precipita em forma de uma massa gelatinosa, resulta em uma difícil etapa de separação com perda de massa considerável, devido à sua estrutura reter uma elevada proporção de líquidos, sendo necessário o uso do álcool como solvente para conversão à Alginato de Sódio aumentando o custo do processo.

O processo do Alginato de Cálcio apresenta várias vantagens como à possibilidade de precipitar o Alginato de Cálcio e o Ácido Algínico em forma de fibras que podem ser facilmente separadas, permitindo o uso da água como solvente diminuindo o custo da produção. O produto final, nesse processo, favorece a obtenção de uma pequena proporção de

Alginato de Cálcio para controle de viscosidade das soluções e diminui a degradação do composto.

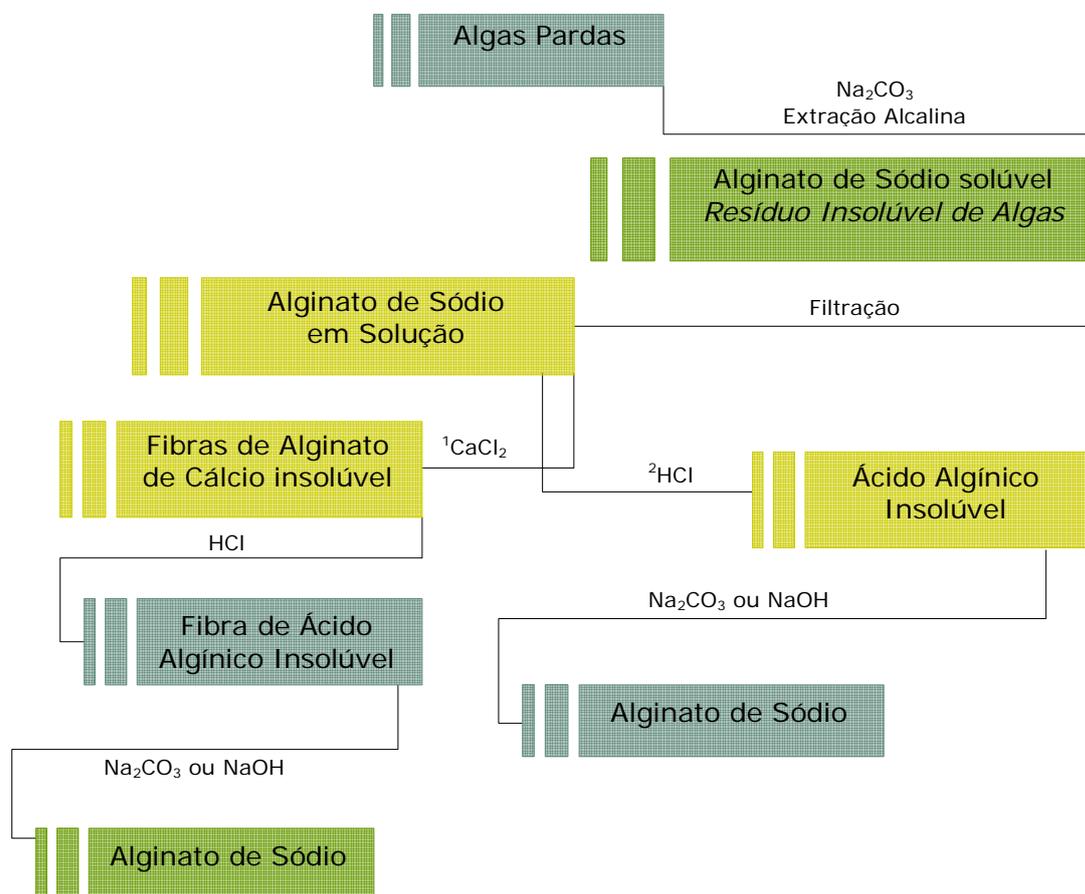
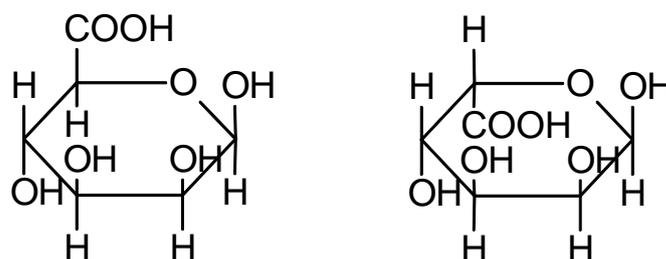


Figura 2 - Produção do Alginato de Sódio.

(1) Processo do Alginato de Cálcio, (2) Processo do Ácido Algínico[8].

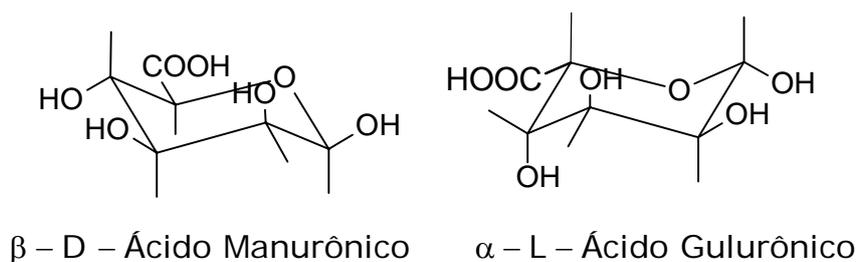
Estrutura Química

O Alginato é um polissacarídeo linear constituído por duas unidades monoméricas, o ácido β -D-Manurônico (M) e o ácido α -L-Gulurônico (G) (Figuras 3 e 4). Esses se agrupam em blocos aleatórios, de seqüências MM e MG, unidos por ligações glicosídicas β (1-4); e blocos GG e GM, unidos por ligações glicosídicas α (1-4).



β -D-Ácido Manurônico α -L-Ácido Gulurônico

Figura 3 - Estrutura Clássica das Duas Unidades Monoméricas do Ácido Algínico



β -D-Ácido Manurônico α -L-Ácido Gulurônico

Figura 4 - Estrutura em Forma de Cadeira

O copolímero Alginato é formado pela ligação dos monômeros do carbono na posição C1 com o carbono de outro monômero na posição C4 (figura 5) através de uma ponte éter-oxigênio. Assim, a cadeia polimérica é composta por três tipos de blocos. Os blocos M são baseados em D -

Ácido Manurônico, os blocos G contêm só unidades derivadas de L - Ácido Gulurônico e os blocos MG consistem em unidades intercaladas de D - Ácido Manurônico e L - Ácido Gulurônico. O bloco M forma um polímero linear devido às ligações dos grupos equatoriais C1 e C4 (figura 6), enquanto que o bloco G forma um polímero em forma de cachos resultantes das ligações dos grupos axiais C1 e C4 (figura 7). Essas formas de cadeias são muito importantes nas propriedades poliméricas.

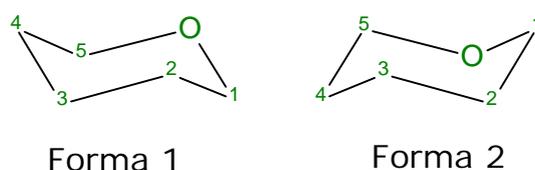


Figura 5 - Numeração dos Carbonos de Acordo com a Cadeia Polimérica

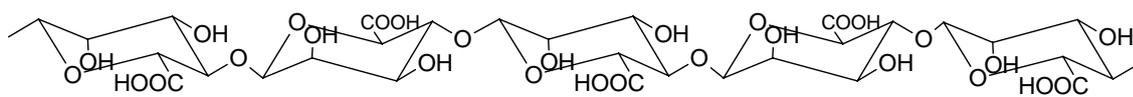


Figura 6 - Bloco Polimérico MM

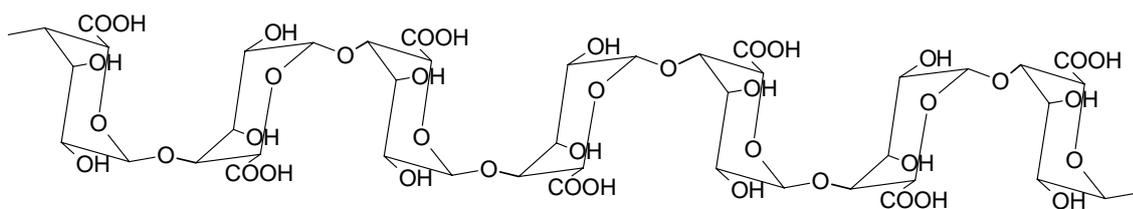


Figura 7 – Bloco Polimérico GG

As figuras 6 e 7 mostram as configurações espaciais adotadas pelos blocos M e G devido a suas diferentes ligações glicosídicas entre os carbonos C-1 e C-4 das unidades monoméricas.

Formação de Filmes

Os filmes de Alginato podem ser formados com diferentes propriedades: filmes solúveis em água (filme de Alginato de Sódio) e filmes resistentes em água (filme de Alginato de Cálcio).

Os filmes solúveis em água, geralmente, são feitos pelo processo de evaporação (casting method), em que uma solução de Alginato é preparada e o filme é formado pela evaporação do solvente. Estes filmes são permeáveis a vapores de água, mas, impermeáveis à graxa, gorduras e ceras. Eles são frágeis quando secos, mas sua plasticidade pode ser aumentada com reagentes específicos, como o glicerol[8,9,3].

Filmes de alginato insolúveis em água podem ser obtidos tratando um filme solúvel em uma solução com cátions di- ou trivalentes[13,14] (o íon de Ca^{2+} freqüentemente é o mais usado) ou incorporando o íon na solução de formação do filme. Entretanto, esses filmes insolúveis apresentam inchamento quando expostos, por um tempo prolongado, a presença de água[15,16].

Aplicação

A grande variedade de aplicações se baseia nas propriedades hidrocoloidais e sua reatividade frente aos íons, principalmente o cálcio, e ambas, são conseqüências das geometrias moleculares.

Os Alginatos são usados como espessante, estabilizante, emulsificante, gelificante, floculante nas indústrias alimentícia, têxtil, de cosméticos, de tintas, farmacêuticas e química em geral[1,8,17,18].

O Alginato em forma de filmes modificados pode ser usado como separador de camadas para prevenir migração de umidade em material com diferentes atividades em água (embalagem de conservação, copo de café, prato de sopa)[3], como membrana hidrofóbica[5,19] (destilação de membrana, destilação osmótica), membrana em célula combustível[20], encapsulamento de drogas para liberação controlada[21], imobilização de

enzimas, formação de película, géis, filmes camadas por camada (layer-by-layer)[21] entre outras.

4. MÉTODOS ANALÍTICOS

Reflexão Total Atenuada (FTir-ATR - Attenuated Total Reflection)^[22-25]

A espectrometria na região do infravermelho é uma ferramenta importante na determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares. A região espectral compreende radiação com número de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} . O espectro é dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante (tabela 2).

A técnica de Reflexão Total Atenuada encontra-se na região do infravermelho médio; nessa região os espectros de absorção e reflexão são fundamentais para determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas.

Tabela 2 - Regiões Espectrais do Infravermelho[22].

Região	Intervalo de Comprimento de Ondas (λ , μm)	Intervalo de Número de Ondas (ν , cm^{-1})	Intervalo de Freqüência (ν , Hz)
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Quando um feixe de radiação se propaga por meios com diferentes índices de refração n_1 e n_2 , sendo $n_1 > n_2$, estando esses meios em contato, o feixe é refratado e o tamanho dessa distorção depende do ângulo de incidência(θ) entre o feixe e o meio e da densidade óptica dos meios.

O processo físico do efeito da radiação que passa através dos dois meios com diferentes densidades ópticas está apresentado na figura 8.

Quando um feixe incide em um ângulo de 90° , ele sofre reflexão e transmitância na interface do meio de menor índice de refração, se o

ângulo de incidência for menor que o ângulo crítico ($\theta < \theta_c$) o feixe se divide em refletido e refratado, enquanto que para um ângulo de incidência maior que o ângulo crítico ($\theta > \theta_c$) o feixe é totalmente refletido. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência e o ângulo crítico é definido por:

$$\theta_c = \sin^{-1} n_{21} \quad (1)$$

sendo $n_{21} = n_2/n_1$.

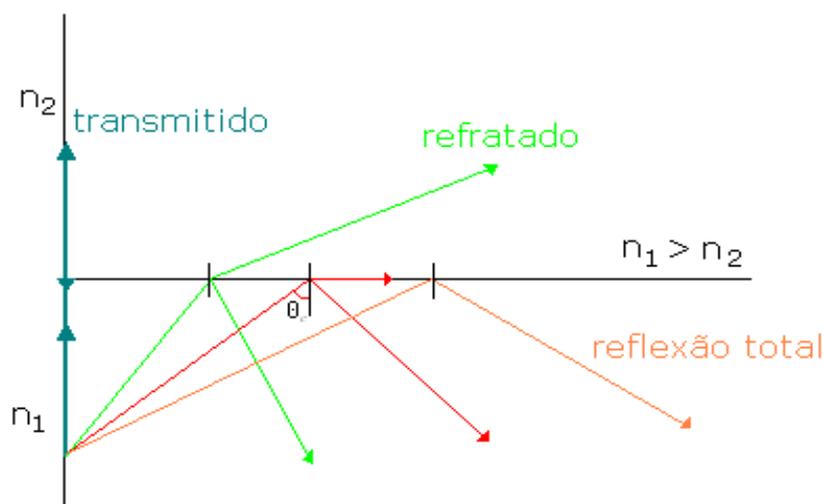


Figura 8 - Efeito do índice de Refração no Feixe Incidente em Função do Ângulo de Incidência[23].

Princípio Do Método

O tratamento teórico na Reflexão Total Atenuada é complexo, então se faz uma simplificação considerando que no meio 2 o coeficiente de absorção é muito pequeno. Assim, o tempo médio do fluxo de energia tende a zero no meio 2.

Quando o ângulo de incidência é maior que o ângulo crítico, a radiação que se propaga no meio 1, opticamente mais denso, com índice de refração n_1 , sofre total reflexão interna na interface com o meio 2, opticamente menos denso, com índice de refração n_2 , quando o ângulo de incidência é maior que o ângulo crítico (figura 9).

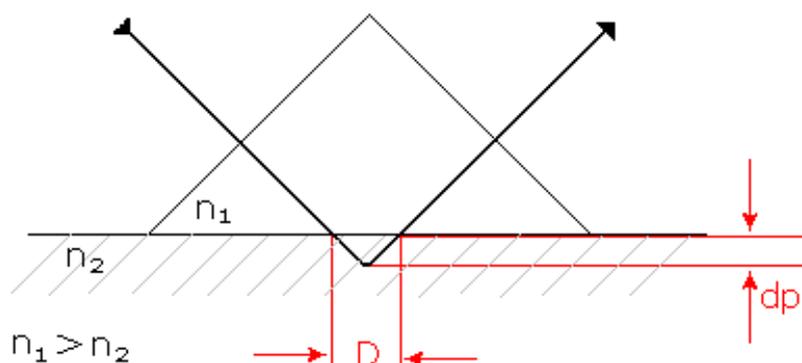


Figura 9 - Representação do Caminho do Feixe de Radiação na Reflexão Total Atenuada. Sendo o Meio 1 Opticamente mais Denso que o Meio 2[24].

Durante o processo de reflexão, o feixe se comporta como se, de fato, penetrasse um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra. De acordo com a Figura 9, o feixe penetra uma fração de um comprimento de onda, d_p , além da reflexão da superfície do médio 2, de índice refração n_2 , há um certo deslocamento, D , do feixe, em relação a superfície refletora. Esse deslocamento ou profundidade do feixe, chamado de onda evanescente, varia de uma fração até vários comprimentos de onda e depende: do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração dos dois meios e do ângulo do feixe incidente em relação à interface.

Uma característica importante da onda evanescente é que não é uma onda transversal e, então, tem componentes de vetor em todas as orientações de espaço e pode interagir com dipolos em todas as orientações. Logo, na Reflexão Total Atenuada se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy)^[26-35]

Circuitos de Corrente Alternada e Impedâncias

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste em uma resposta do sistema eletroquímico a um estímulo elétrico em função da frequência.

O fluxo de elétrons no circuito elétrico sofre um impedimento parcial proporcionado pela impedância característica de cada elemento do circuito (resistor, capacitor e indutor). Em consequência, quando esses elementos estão associados geram uma impedância total compreendendo o impedimento ao fluxo de elétrons. Então, impedância total é constituída de resistência (R) e reatância (X_C - reatância capacitiva e X_L - reatância indutiva).

É possível definir os principais componentes do circuito elétrico a partir da idealização dos elementos.

Indutor

Um indutor é construído ao enrolar fios na forma de uma espiral, ligando suas extremidades nos terminais de uma bateria e inserindo-o em uma caixa metálica (figura 10). Admitindo-se ser desprezível o campo magnético na região externa próxima aos terminais a e b e desprezando-se também qualquer resistência elétrica do fio, pode-se, assim, considerá-lo ideal.

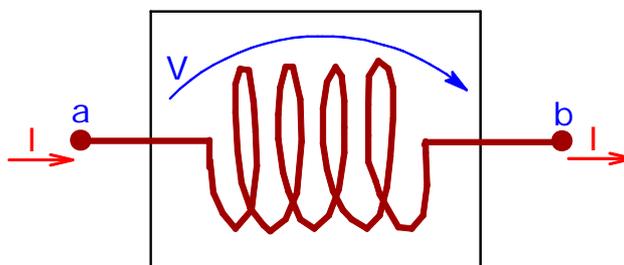


Figura 10 - Indutor[27]

Para uma indutância ideal a voltagem entre os terminais é:

$$V = L \frac{dI}{dt} \quad (2)$$

Sendo L a indutância da espiral, I a corrente que flui através do indutor e t o tempo.

A voltagem tem uma dependência linear com a corrente $E = f(I)$ e a constante de proporcionalidade entre elas é chamada de impedância (Z), que é uma função de frequência angular ω , $\omega = 2\pi\nu$.

$$E = IR \quad (3)$$

$I \rightarrow 0$:

$$E = IZ \quad (4)$$

Para a reatância indutiva, tem-se que:

$$Z_L = X_L = j\omega L \quad (5)$$

Capacitor

Um capacitor consiste de um par de placas condutoras, ambas unidas por fios ligados aos respectivos terminais, como indicado na figura 11. As placas podem ser de geometria variada e são, freqüentemente, separadas por um material dielétrico. Considera-se que as placas são feitas de material perfeitamente condutor, e o seu isolamento é igualmente perfeito não permitindo a migração de cargas elétricas por outras formas que não sejam os terminais. Também se considera que as placas estão próximas entre si e distantes de quaisquer outros circuitos, de forma que as linhas de campo migram de uma delas diretamente para a outra.

A tensão através de um capacitor ideal é:

$$V = \frac{q}{C} \quad (6)$$

Em que q é a carga e C é a capacitância das duas placas condutoras.

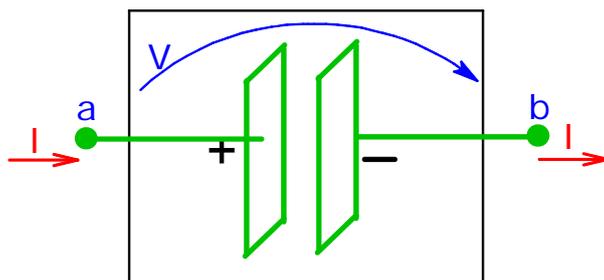


Figura 11 - Capacitor[27]

A corrente elétrica I que atravessa o circuito (figura 11), começando em a e saindo por b , é igual à taxa de mudança da carga elétrica nas placas, dq/dt .

Então, a reatância capacitiva é dada por:

$$Z_c = X_c = \frac{1}{I\omega C} \quad (7)$$

Resistor

Um resistor ideal (figura 12) é constituído por fios condutores perfeitos que seguem os terminais a e b passando por um material resistivo.

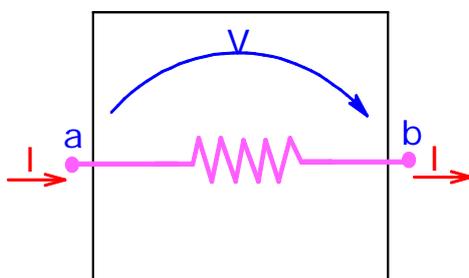


Figura 12 - Resistor[27]

A corrente I através do resistor é proporcional à voltagem V dos terminais:

$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

em que R é a resistência.

Então a impedância resistiva é:

$$Z_R = R \quad (9)$$

Nos circuitos ca a reatância desloca a corrente, em um ângulo de fase ϕ , com relação ao potencial imposto. Em um sistema puramente resistivo, não há deslocamento entre a corrente e o potencial, enquanto em um sistema puramente capacitivo e indutivo, ocorre um deslocamento de 90° negativo e positivo, respectivamente.

Na medida elétrica, não há preocupação com o que ocorre dentro dos elementos de circuito, o interesse maior é aplicar uma tensão e medir a corrente que sai ou flui deles. Cada elemento apresenta comportamentos distintos, embora relacionados, podendo se obter uma grande variedade de efeitos através de associações adequadas de quaisquer dois ou mesmo três desses elementos.

Teoria da Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância Elétrica tem adquirido grande importância, uma vez que possibilita a obtenção de um grande número de informações a partir de um único experimento.

Esse método apresenta diversas vantagens como à utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo e, possibilitam a investigação de fenômenos eletroquímico próximo ao estado de equilíbrio. Também podem ser determinadas, em uma mesma medida, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada. Uma outra vantagem tem sido a sua ampla aplicação aos mais variados setores da eletroquímica, como cinética de eletrodo, estudo de dupla camada, processos em baterias, eletroquímica em estado sólido e bioeletroquímica[31].

A obtenção de informações a partir dos dados de impedância elétrica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos de medidas, como circuito equivalente ou modelos matemáticos. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico constituído de resistores, capacitores e indutores.

A EIS envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial aplicado) sobre a qual é imposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude, que varia com o tempo, usando diferentes valores de frequência[30,32], em que ω é a frequência angular, $\omega = 2\pi\nu$, tempo e V_0 é o potencial de pico.

$$V(\omega) = V_0 \cos(\omega t) \quad (10)$$

Como resultado da aplicação de um potencial senoidal surge uma corrente de natureza senoidal[30,32],

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (11)$$

em que ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial.

Mediante as relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase, em que a impedância do sistema é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t}} = |Z| e^{-j\phi} \quad (12)$$

$Z(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z|$ e a fase ϕ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação abaixo:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + jI_m(Z) = Z' + jZ'' \quad (13)$$

em que $Re(Z)$ é a parte real e $I_m(Z)$ a parte imaginária da impedância Z , e ainda $j^2 = -1$ sendo o complexo. Assim,

$$Re(Z) = Z' = |Z| \cos \phi \quad (14)$$

$$I_m(Z) = Z'' = |Z| \sin \phi \quad (15)$$

com o ângulo de fase,

$$\phi = \arctg \frac{Z'}{Z''} \quad (16)$$

E o módulo de impedância,

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (17)$$

Estas relações definem o diagrama de Argand-Gauss, ou o Diagrama do plano Complexo ou ainda, diagrama de Nyquist apresentado adiante (figura 13).

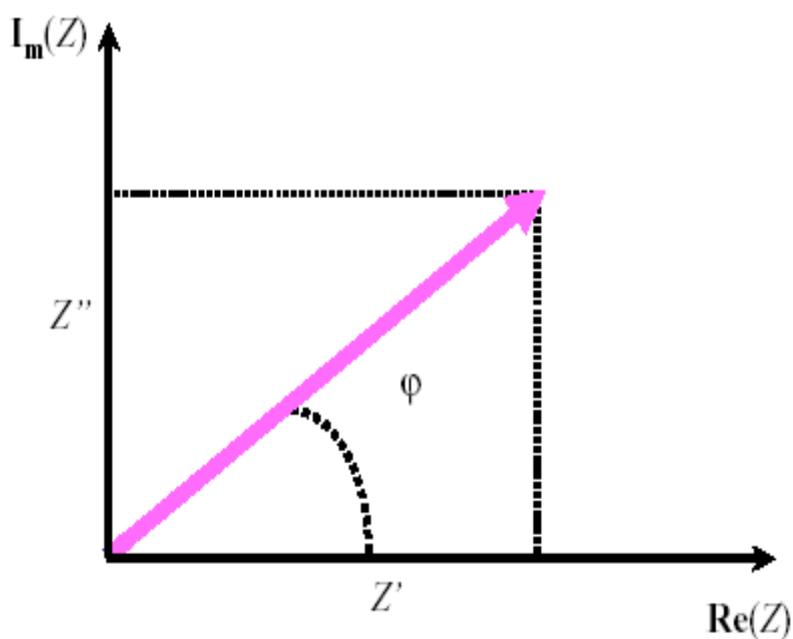


Figura 13 - Representação de um Diagrama de Argand-Gauss[32].

Logo, a Técnica de Impedância consiste em medir Z em função de ν (frequência de sinal) ou ω (frequência angular), sobre um amplo intervalo de frequências.

Análise dos Diagramas de Impedância

A análise dos gráficos permite uma boa compreensão do comportamento eletroquímico e boas estimativas de valores médios das propriedades estudadas.

A figura 14 apresenta um circuito elétrico em que uma resistência r se encontra em série com um conjunto de componentes RC em paralelo [27].

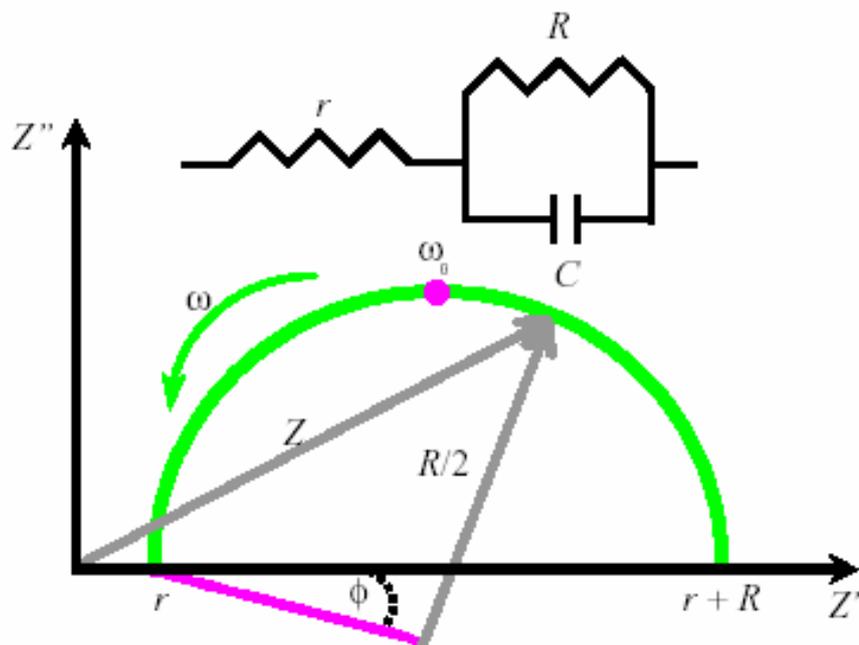


Figura 14 - Circuito Elétrico e Diagrama de Impedância Correspondente[27].

A impedância total referente à figura 14 pode ser escrita como:

$$Z(\omega) = r + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} + j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z' + jZ'' \quad (18)$$

Separando-se a parte real da imaginária,

$$\operatorname{Re}[Z(\omega)] = r + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z' \quad (19)$$

$$I_m[Z(\omega)] = -\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = Z'' \quad (20)$$

Representando a parte imaginária $\operatorname{Im}[Z(\omega)]$ em função da parte real $\operatorname{Re}[Z(\omega)]$, obtém-se:

$$\left[(\operatorname{Re}[Z(\omega)] - r)^2 - \frac{R^2}{2} \right]^2 - [I_m[Z(\omega)]]^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (21)$$

A equação (21) é uma equação de circunferência de raio $R/2$ e de centro $R/2$. No entanto, verifica-se experimentalmente que os centros dos semicírculos não são localizados sobre o eixo real.

Na prática, raramente dados experimentais apresentam um semicírculo completo, com o centro sobre o eixo real do plano complexo. Existem algumas perturbações que levam a estas discrepâncias[29], como por exemplo: a existência de outro(s) arco(s) em frequências maiores, a presença de elementos distribuídos na interface e no seio do material e constante de tempo de relaxação relativamente próximos, ocasionando sobreposição de semicírculos.

O semicírculo na figura 14 pode ser representado pela associação em paralelo da resistência R e da capacitância C de um circuito equivalente. Cada elemento RC pertencente a um semicírculo possui um tempo de relaxação τ particular e constante[27], ou seja,

$$\omega_o \tau = \omega_o RC = 1 \quad (22)$$

em que ω_o é a frequência angular representada por:

$$\omega_o = 2\pi\nu_o \quad (23)$$

sendo ν_o a frequência de relaxação.

A determinação da frequência de relaxação característica ν_o no ponto de máximo do semicírculo permite calcular a capacitância C_o do circuito:

$$C_o = \frac{1}{2\pi\nu_o R} \quad (24)$$

Os valores da capacitância estão relacionados a determinados fenômenos. A tabela 3 resume estas propriedades.

Tabela 3 - Valores de Capacitância por cm e suas Possíveis Interpretações[27].

Capacitância (F/cm)	Fenômenos Responsáveis
10^{-12}	Bulk – Grão
10^{-11}	Segunda fase (minoritária)
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno do grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grão Ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada Superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface Amostra – Eletrodo
10^{-4}	Reações Eletroquímicas

A representação de $\log |Z|$ e ϕ versus $\log \omega$ chamado de diagrama de Bode (figura 15), é importante para a interpretação de dados provenientes da EI, uma vez que as informações obtidas a partir destes gráficos podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist (figura 14).

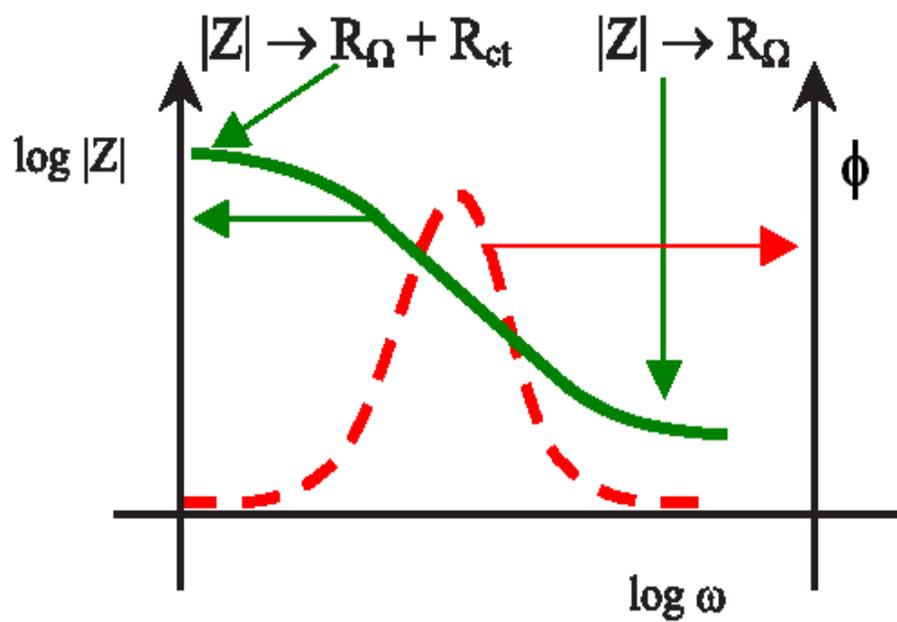


Figura 15 - Diagrama de Bode[31].

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais

Alginato de Sódio - ALDRICH

Nitrato de Cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) - VETEC

Nitrato de Manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) - MERCK

Nitrato de Cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) - MERCK

Nitrato de Alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) - RIEDER-DE HAËN

Preparação do Filme

A solução para formação do filme de Alginato foi preparada adicionando-se lentamente 2,5g do pó do Alginato de Sódio em 100mL de água deionizada, com agitação constante até a completa dissolução, aproximadamente 4h. Em seguida, foi adicionado, em uma placa de Petri com 15cm de diâmetro, 20g da solução, e colocou-se em uma superfície nivelada em condições ambiente por cerca de 5 dias, para formar o filme de Alginato de Sódio pela lenta evaporação do solvente.

Preparação das Soluções

As soluções dos sais, para modificação do filme de Alginato de Sódio por meio de imersão, foram preparadas em quatro diferentes concentrações de 2, 3, 4 e 5g do sal para 100mL da solução, (tabela 4).

Tabela 4 - Concentrações dos Sais Usados na Modificação dos Filmes.

Sais	C_{sal} (g / 100 mL Solução)
Nitrato de Cálcio	2, 3, 4 e 5
Nitrato de Manganês	2, 3, 4 e 5
Nitrato de Cromo	2, 3, 4 e 5
Nitrato de Alumínio	2, 3, 4 e 5

Modificação do Filme por Imersão

Depois de secos, foram cortadas amostras dos filmes de Alginato de Sódio em círculos, com diâmetro de aproximadamente 5 cm, e presos a extensores, para não enrugarem durante a imersão. Em seguida, cada amostra do filme foi mergulhada, nas soluções de sal em diferentes concentrações e, para cada concentração a imersão ocorreu em um período de tempo de 5 min. Após a imersão, o filme foi reservado em um local em condições ambientais para secar e, então, depois de secos as medidas de ATR foram realizadas. Por fim, esses filmes foram metalizados, para as medidas de impedância.

Medida de ATR (Attenuated Total Reflection)

Amostras dos filmes modificados e não modificados foram colocadas em um acessório acoplado a um espectrofotômetro - Nexus 470 FT-ir (figura 16), apropriado para medida de ATR em filmes sustentáveis, em uma atmosfera de nitrogênio para retirar a umidade do meio. As amostras foram colocadas sobre um cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe) e o feixe de incidência encontrava-se em um ângulo de 45 graus, com o número de varredura de 32 em uma resolução de 4 cm^{-1} a fim de fazer a caracterização química dos filmes. O objetivo da caracterização foi observar a estrutura química dos filmes não modificados e após as modificações pela imersão dos filmes na solução iônica.



Figura 16 - Espectrofotômetro , Nexus 470 FT-ir.

Medida de Impedância Eletroquímica

A figura 27, AUTOLAB USB INTERFACE - ECO CHEMIE, é uma ilustração do sistema usado para medida de impedância no presente trabalho. A célula apresentada contém dois eletrodos paralelos revestidos de ouro para o contato elétrico. Nesse trabalho, a célula usada tem o contato semelhante, mas os eletrodos ficam dentro de uma estufa com controle de temperatura.



Figura 17 - AUTOLAB USB INTERFACE para Medida de EIS. Eletrodos Paralelos Usados para os Contatos Elétricos.

Analisou-se as propriedades elétricas dos filmes pelo método de Espectroscopia de Impedância usando um analisador de frequência (Solartron SI 1260) acoplado a uma interface (Solartron 1296) e conectada a um computador. Em cada medida amostral se estudou o efeito da temperatura utilizando-se um Termostato (Gerfran 3300) e uma estufa otimizada nas seguintes temperaturas: 30, 40 e 50 °C. Para um melhor contato elétrico, as amostras foram metalizadas com ouro, e colocadas entre dois eletrodos paralelos de área 0,79 cm² que fazem parte da estufa otimizada. Aplicou-se uma diferença de potencial de 0,1V de amplitude sob uma faixa de frequência de 100 mHz a 1MHz. Os resultados foram analisados pelos diagramas Nyquist, que indicam as impedâncias real e imaginária relacionadas, respectivamente, com o comportamento resistivo e capacitivo do material.

Para determinar a condutividade iônica dos filmes a partir dos diagramas de impedância, as medidas de espessura dos filmes, de aproximadamente 30 mm, foram realizadas com um micrômetro - Mitutoyo, Série 979, (figura 18).



Figura 18 - Medidor Digital de Camadas Modelo Digi-Derm.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Física dos Filmes de Alginato de Sódio sem Modificação e Modificados com Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} .

EIS do filme de alginato de sódio não modificado

Para a amostra do filme auto-sustentável de Alginato de Sódio, a medida de Impedância Eletroquímica apresentou um semicírculo no gráfico do plano de impedância complexa, sendo visível à tendência de formação para o segundo semicírculo em frequências menores (figura 19). O circuito equivalente aos dados de impedância também é apresentado (figura 20).

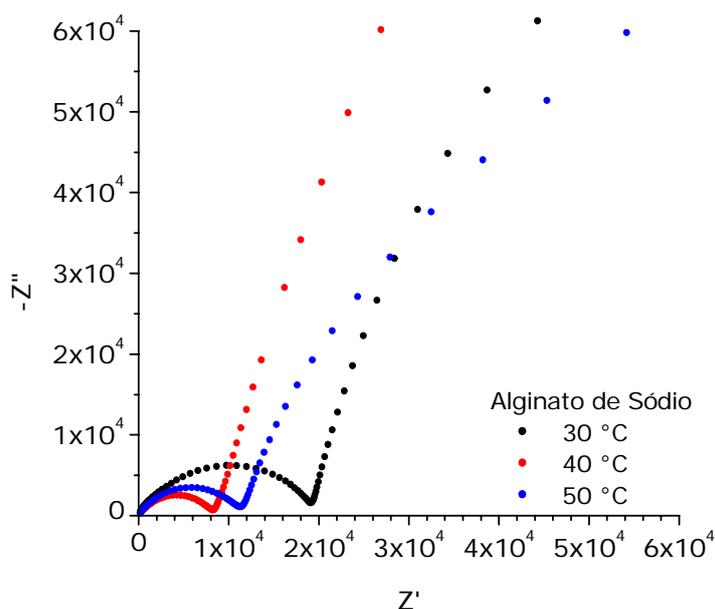


Figura 19 - Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio.

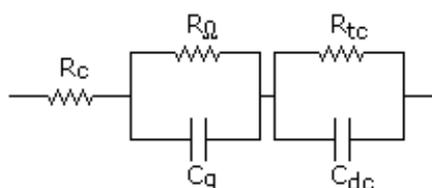


Figura 20 - Circuito Equivalente aos Dados da Medida de Impedância.

O plano complexo apresenta três espectros (figura 19), que correspondem à medida de impedância variando a temperatura em 30, 40 e 50°C. Os espectros mostram dois processos. O primeiro refere-se à resistência do filme (R_{Ω}) acoplada a uma capacitância geométrica (C_g) e o segundo processo, em menores frequências, indica uma resistência de polarização de carga (R_p) acoplada à capacitância da dupla camada (C_{dc}), a primeira resistência apresentada no circuito refere-se a uma resistência de contato (R_c) (figura 20), do circuito equivalente.

O espectro de menor temperatura (30°C) apresentou maior resistência de polarização de carga. Com o aumento da energia térmica a resistência foi reduzida, em consequência do aumento nos portadores de cargas, favorecendo ao material um comportamento semelhante a um semiconductor. Na temperatura de 50°C, observou-se um aumento na resistência de polarização de carga com relação à temperatura intermediária (40°C). De acordo com a literatura [36,37], o íon Na^{1+} tem maior interação com as moléculas de água nas condições estruturais do filme polimérico apresentado. Isso pode indicar uma quantidade maior de moléculas de água com relação aos espectros dos filmes modificados com os íons di- e trivalentes. Entretanto, na metalização dos filmes, o polímero perdeu moléculas de água que se encontravam adsorvidas e absorvidas, mas, como no filme de NaAlg a quantidade era maior, é provável que algumas moléculas de água absorvidas tenham permanecido coordenadas ao metal. Provavelmente, a resistência de polarização de carga aumentou devido à perda dessas moléculas de água absorvida na molécula do Alginato de sódio, com o aumento de temperatura (50°C) ou pela decomposição do filme com o aumento de temperatura no potencial aplicado.

EIS do filme de alginato de sódio modificado com os íons Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} na temperatura de 30°C .

EIS dos filmes modificados com íon Ca^{2+} a 30°C .

As medidas de Impedância dos filmes modificados com íon Ca^{2+} , em todas as concentrações, apresentaram aumentos de resistência de polarização de carga com relação ao filme não modificado (figura 21). Com relação à variação de concentração ocorreu modificação significativa no valor da resistência de polarização de carga na faixa de concentração iônica usada.

O aumento de resistência de polarização de carga dos filmes modificados com o íon Ca^{2+} deve-se a formação de ligações cruzadas que, instantaneamente, ocorre no momento da imersão do filme na solução iônica, onde o íon Na^+ é substituído pelo íon Ca^{2+} . As ligações cruzadas tornam as cadeias poliméricas mais organizadas, aumentando a reticulação com maior aproximação das cadeias macromolecular através da coordenação com o íon, tornando assim o filme mais resistivo.

A resistência de polarização de carga aumentou com o aumento da concentração iônica, passando por um máximo e, então, diminuiu acentuadamente na maior concentração usada nesse estudo. O aumento da resistência do filme, provavelmente, deve-se ao aumento da concentração iônica na solução, aumentando o número de ligações cruzadas e, em conseqüência, causando uma maior interação entre as cadeias. Esse comportamento acontece até a quantidade permitida de grau de substituição no tempo de modificação usado.

Quanto maior a quantidade de íons na solução, mais rapidamente se formarão as ligações cruzadas na estrutura do alginato no filme. Provavelmente, na maior concentração, a quantidade de íons presentes na solução causou uma saturação no grau de substituição, criando uma força repulsiva entre as cadeias do polímero pelo excesso de íons. Essa força repulsiva produz um afastamento das cadeias associado com os íons em excesso favorecendo a um aumento de portadores de cargas entre as cadeias poliméricas.

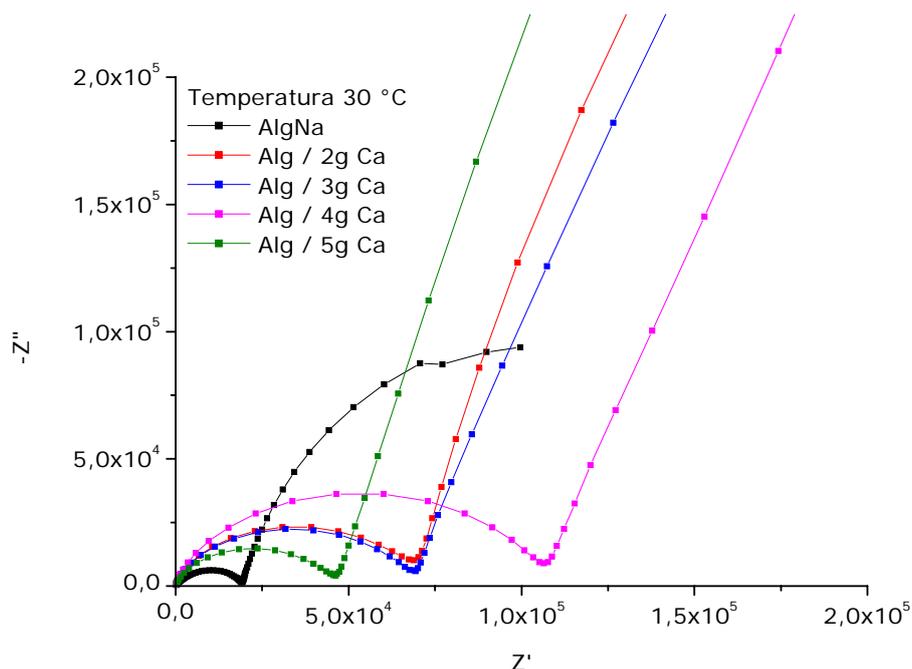


Figura 21 - Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Ainda existem dois fatores importantes, o primeiro é o tamanho do raio iônico e o segundo é o tipo de estrutura formada pelo íon Ca^{2+} com a molécula do Alginato. O raio do íon Ca^{2+} é maior do que o raio do íon Na^+ , dificultando o transporte iônico e sua penetração no interior do filme. O íon Ca^{2+} tem recebido particular atenção na estrutura formada com o alginato[10,11], CaAlg , uma vez que ele apresenta uma maior interação com o monômero gulurônico, formando a estrutura caixa de ovo ("egg-box") (figura 22), com geometria não-planar uma vez que os grupos funcionais pertencem a diferentes cadeias poliméricas. A associação é intermolecular em que o plano contendo o íon metálico é perpendicular à cadeia macromolecular. Nessa estrutura o íon fica mais coordenado à molécula dificultando os portadores de cargas.

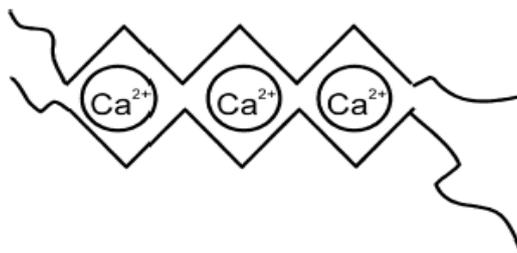


Figura 22 - Modelo da Estrutura Caixa de Ovo, "Egg-Box"[11].

EIS dos filmes modificados com íon Mn^{2+} a 30°C .

O gráfico de Impedância complexa dos filmes modificados com íon Mn^{2+} mostrou-se mais resistivo, em todas as concentrações, com relação ao filme não modificado (figura 23). Observa-se que, em consequência da variação de concentração, na faixa usada, ocorreu modificação significativa no valor da resistência de polarização de carga entre os filmes modificados.

A formação das ligações cruzadas que, instantaneamente, ocorre no momento da imersão do filme na solução iônica, é responsável pelo aumento na resistência de polarização de carga dos filmes modificados com o íon Mn^{2+} , com relação ao filme não modificado, sendo o íon Na^{+} substituído pelo íon Mn^{2+} na molécula do NaAlg. O aumento de reticulação também ocorre por intermédio da coordenação da cadeia polimérica com o íon, através dos grupos carboxílicos e de hidroxilas, tornando o filme mais resistivo.

A variação da resistência de polarização de carga aumentou com o aumento de concentração. Nas duas menores concentrações de modificação com esse íon, 2 e 3g, as resistências apresentaram valores menores do que nas respectivas concentrações de modificação com íon Ca^{2+} . Esse fato é atribuído ao menor raio iônico do íon manganês, com relação ao tamanho do raio iônico do cálcio, que em menores concentrações possibilita uma maior migração do íon através do filme polimérico, por não ficar tão preso à cavidade formada pelos monômeros gulurônicos. O manganês também pode formar estruturas com geometria planar e não planar, onde a planar pode favorecer o transporte do íon, uma vez que nesse tipo de estrutura o íon não fica tão preso como o da estrutura de geometria não planar, embora a predominância da estrutura,

para esse tipo de íon, seja a não planar, provavelmente, por esse motivo, a resistência não diminuiu significativamente.

O menor raio iônico e a possibilidade de interação do íon com os monômeros gulurônico e manurônico possibilitaram maior grau de substituição para a maior concentração, sem saturar as moléculas poliméricas, criando mais ligações cruzadas e possivelmente uma penetração maior desse íon no filme.

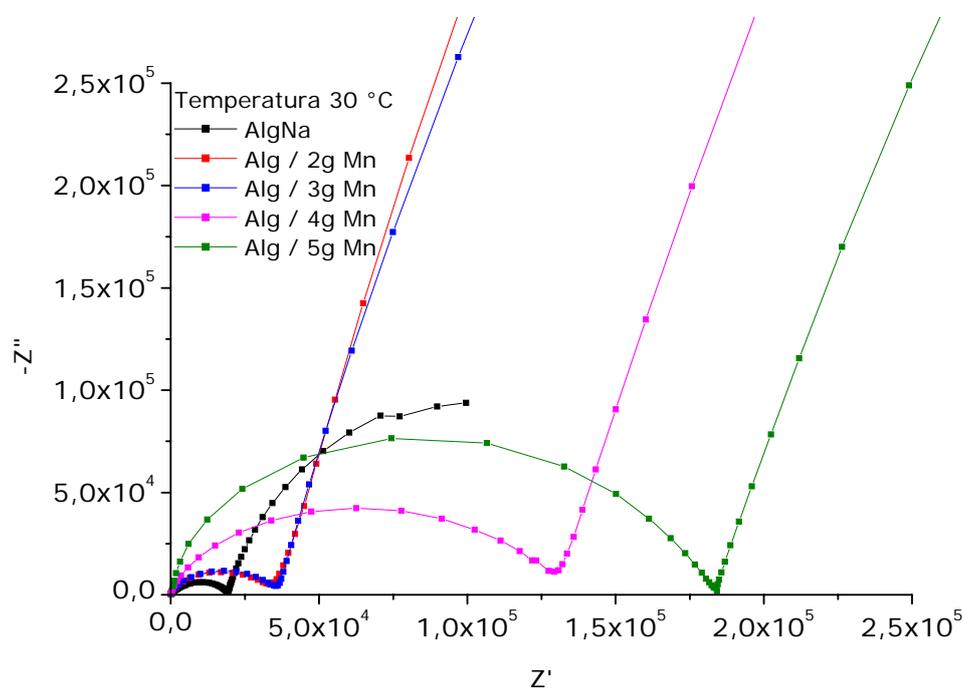


Figura 23 - Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $Mn(NO_3)_2$.

EIS do filme modificado com íon Cr^{3+} a 30°C.

Os filmes modificados com o íon Cr^{3+} apresentaram resistências de polarização de carga menores do que o filme de NaAlg (figura 24). Isso pode ser uma evidência da valência do íon presente. As ligações cruzadas ocorrem entre o copolímero e o íon Cr^{3+} , formando uma estrutura com os íons trivalentes que, provavelmente, favorece os portadores de cargas, onde o íon encontra-se no mesmo plano das cadeias poliméricas, e a

interação dos monômeros ocorre na mesma cadeia, deixando o íon mais livre. Com o aumento da concentração, 4 e 5 g, a resistência diminuiu, mostrando que, em uma solução iônica de maior concentração do íon Cr^{3+} , a variação do grau de substituição é menor do que em solução de maior concentração dos íons divalentes. O grau de substituição também pode ter influenciado a uma menor resistência dos filmes com relação ao não modificado e modificado com íon Ca^{2+} e Mn^{2+} .

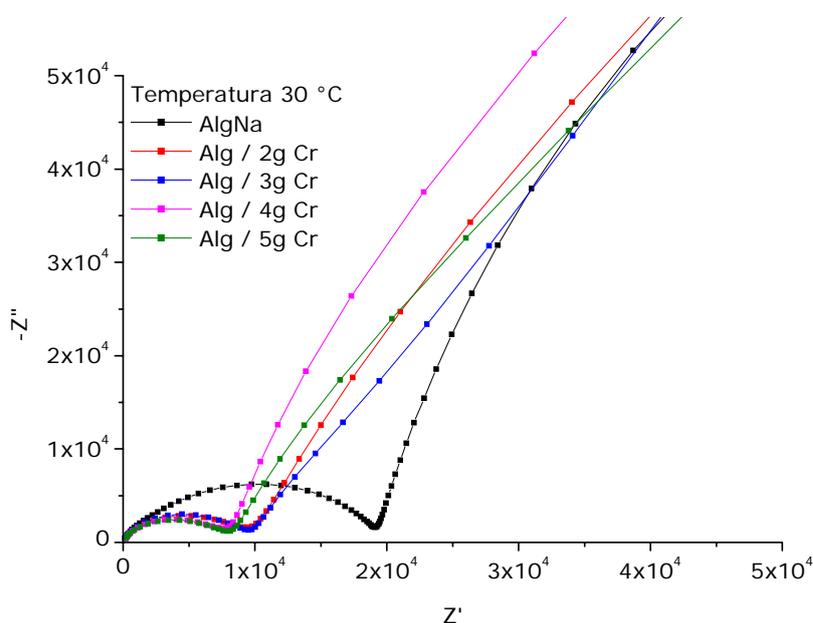


Figura 24 - Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

EIS do filme modificado com íon Al^{3+} a 30°C .

Os filmes modificados com o íon Al^{3+} apresentaram o mesmo comportamento do íon Cr^{3+} , com relação a menores resistências de polarização de carga, se comparado ao filme de NaAlg e os filmes modificados com íons divalentes, sendo que os valores são ainda menores. Essa menor resistência de polarização de carga presente no gráfico de impedância complexa (figura 25), é atribuída à valência do íon

e ao seu raio iônico. A interação do íon Al^{3+} com o NaAlg forma, através das ligações cruzadas, uma estrutura predominante com geometria planar intramolecular, sendo que essa substituição, com íons trivalentes, tem uma menor variação temporal de grau de substituição, e o íon Al^{3+} ainda apresenta o menor raio iônico favorecendo a menor resistência de polarização de carga. Com o aumento da concentração a resistência aumentou, sendo seu maior valor ainda menor do que as resistências de todos os outros filmes modificados com os outros íons. Esse fato é devido ao menor raio iônico que favorece a menor resistência observada, com relação a todos os outros filmes.

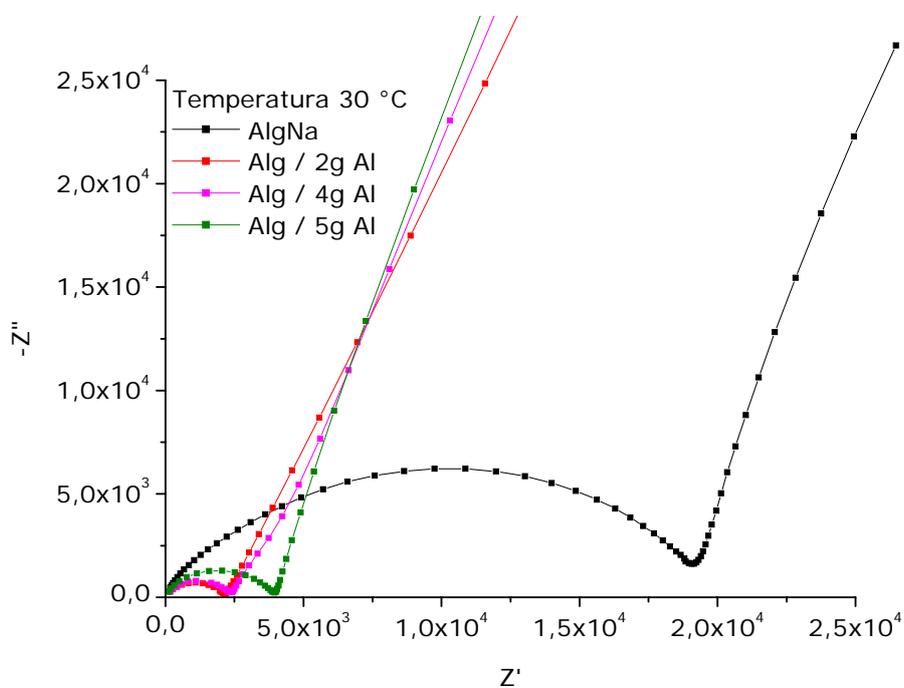


Figura 25 - Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o Sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

EIS dos filmes modificados por imersão nas soluções de concentrações 2g e 5g a 30°C.

Nas duas concentrações, 2 e 5g do sal/100mL de água deionizada, a variação da proporção do grau de substituição foi maior para os íons divalentes e, em menor proporção para os íons trivalentes (figura 26), em concordância com a literatura[7]. Sendo este grau de substituição relacionado com o tamanho do raio iônico e com a valência. Conseqüentemente, as resistências de polarização de carga são maiores para os íons divalentes, que formam um maior número de ligações cruzadas, no tempo de substituição adotado, e apresentam uma estrutura intermolecular predominante, onde os íons encontram-se mais presos à cadeia polimérica, dificultando os portadores de carga. Quanto maior o raio iônico, maior a variação do grau de substituição, de acordo com o observado. Na maior concentração, o cálcio atingiu uma saturação no número de ligações cruzadas intercadeias do filme, produzindo uma diminuição na resistência de polarização de carga.

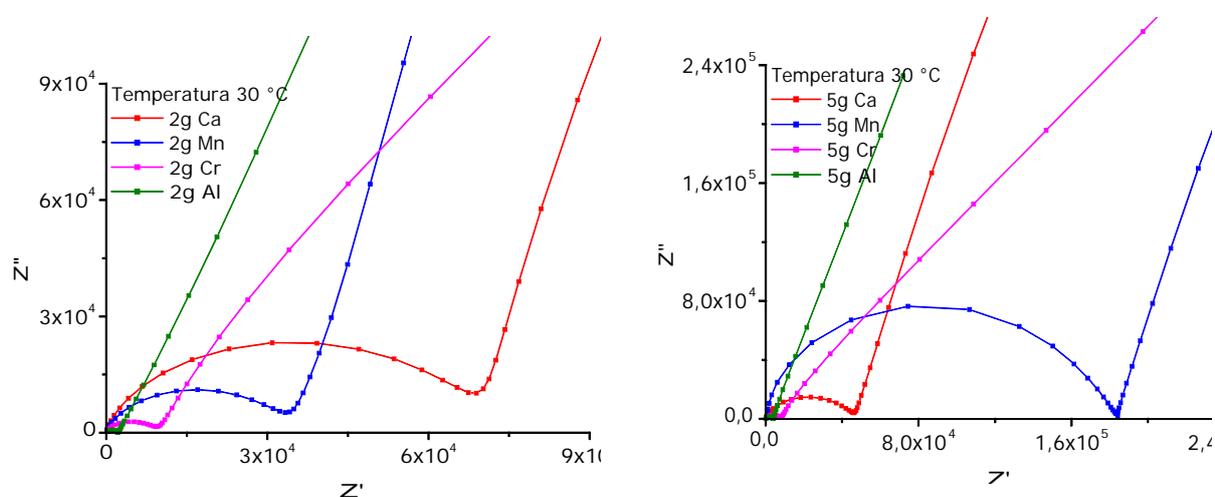


Figura 26 - Gráfico da Impedância Complexa do Filme de Alginato de Sódio Modificado nas Soluções de 2 e 5g do Sal/100mL de Água Deionizada.

Nos íons trivalentes, a proporção do grau de substituição é menor[7], mas apresenta o mesmo comportamento em relação ao tamanho do raio iônico. O íon cromo, que possui o maior raio iônico dos dois íons trivalentes, apresentou maior resistência de polarização de carga

com relação ao íon alumínio. Tendo uma predominância de estrutura intramolecular, de geometria planar. Nessa estrutura o íon fica menos preso a cadeia polimérica do que na estrutura proposta para os íons divalentes.

Condutividade Iônica dos filmes de alginato de sódio não modificado e modificado com os íons Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} .

As figuras 27 e 28 mostram o comportamento da condutividade dos filmes de Alginato de Sódio não modificados e modificados, nas três temperaturas usadas nas medidas de impedância (30, 40 e 50°C). Ocorreu diferença de comportamento da condutividade do filme de NaAlg com relação ao filme modificado. A condutividade do filme NaAlg tem uma tendência a aumentar com o aumento da temperatura, onde ocorre o oposto para os filmes modificados nas concentrações 2 e 5 g do sal/100mL de água deionizada.

A inclinação para o filme de NaAlg é atribuída ao aumento de mobilidade iônica com o aumento da energia térmica, conseqüentemente, aumentando os portadores de cargas. Nos filmes modificados, a condutividade apresentou um comportamento de redução com o aumento de temperatura. Provavelmente, esse comportamento se deve ao rearranjo dos íons dentro da molécula nesse intervalo de temperatura usado, onde algumas moléculas de água que ainda encontravam-se absorvidas tenham se desprendido pelo aquecimento, ou pode ter ocorrido decomposição do filme com o aumento de temperatura no potencial aplicado.

O comportamento da condutividade tem uma relação com o tamanho do raio iônico dos íons usados na modificação, quanto maior o raio menor a condutividade, esse comportamento só foi invertido com o íon Ca^{2+} na maior concentração, devido à saturação do grau de substituição na molécula do alginato.

A condutividade iônica foi maior para os íons trivalentes, nas duas concentrações analisadas nessa seção, com relação aos íons divalentes. Isso ocorreu devido à estrutura linear formada por esses íons, que favorece ao transporte iônico na molécula do alginato.

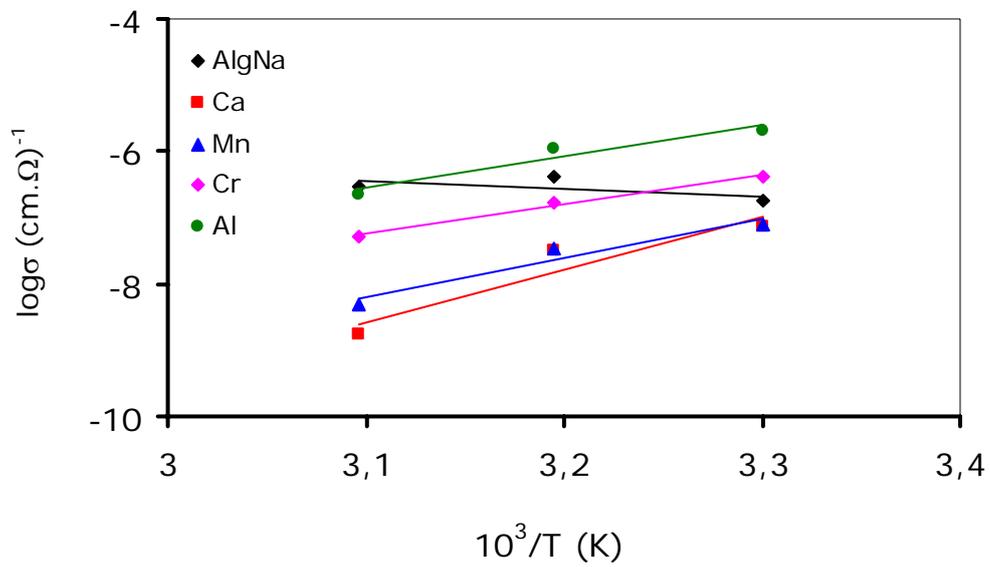


Figura 27 - Gráfico da Condutividade com Relação à Temperatura do Filme de NaAlg e dos Filmes Modificados na Concentração de 2g do Sal.

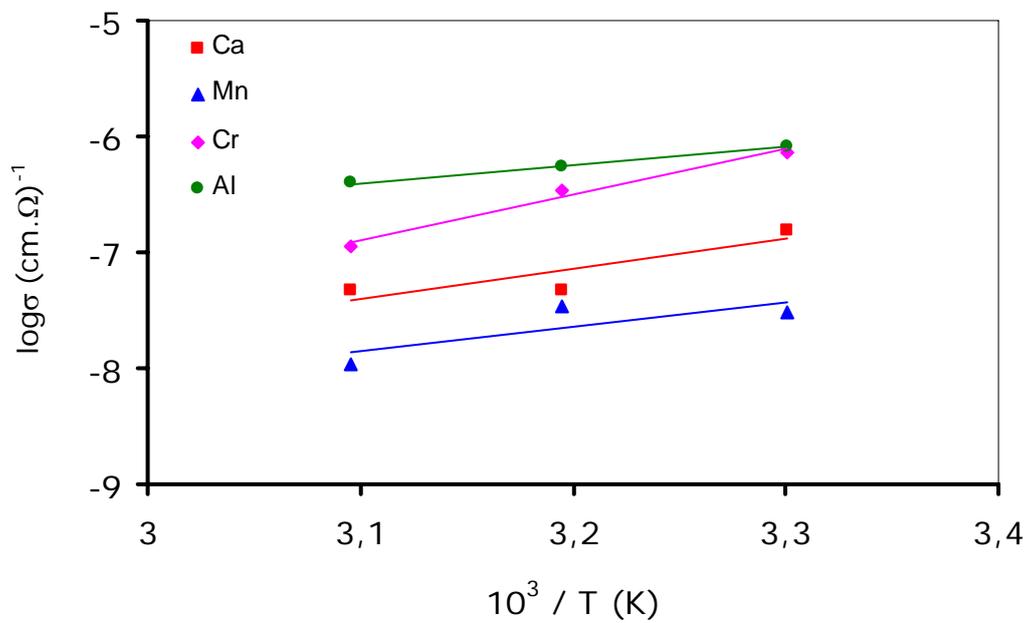


Figura 28 - Gráfico da Condutividade com Relação à Temperatura dos Filmes Modificados na Concentração de 5g do Sal.

Caracterização Química dos Filmes de Alginato de Sódio sem Modificação e Modificados com Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} .

ATR do filme auto-sustentável de alginato de sódio não modificado.

O espectro de ATR do filme de Alginato de Sódio sem modificação (figura 29), apresenta bandas que caracterizam sua estrutura mostrada na figura 30. O espectro do filme apresenta uma banda considerável do estiramento O-H na região de $3704 - 2969 \text{ cm}^{-1}$, o filme apresenta hidroxila em sua estrutura e tem uma interação significativa com a água aumentando a intensidade da banda mostrada. O espectro, também, apresenta duas bandas características do íon carboxilato, nas regiões de 1590 e 1407 cm^{-1} , comprovando a presença do íon na estrutura. Todos os números de ondas das bandas espectrais, com suas respectivas indicações, são mostrados na tabela 5.

Os dados foram plotados pelo número de onda versus % reflectância de acordo com a literatura[24].

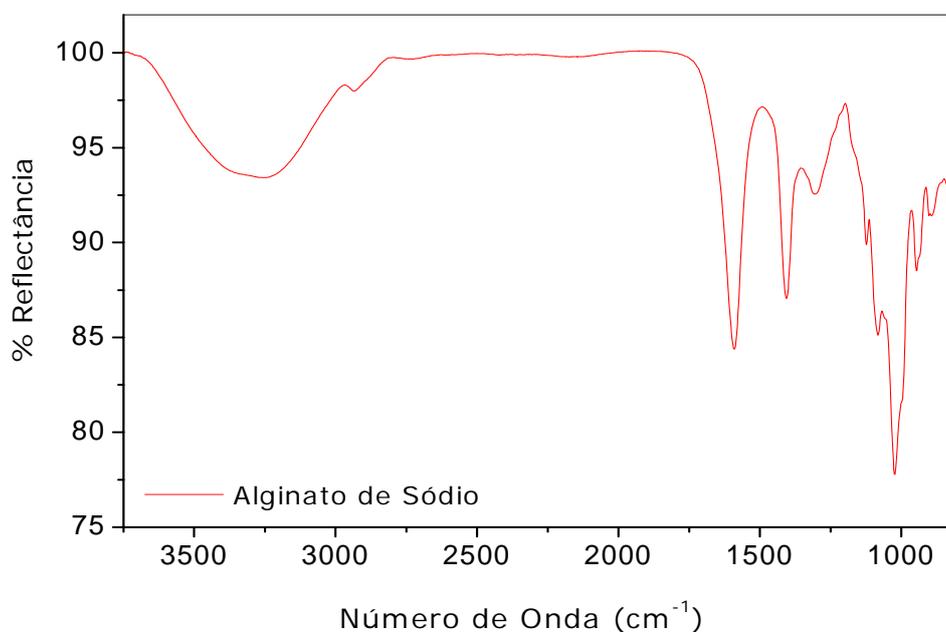


Figura 29 - Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio sem Modificação.

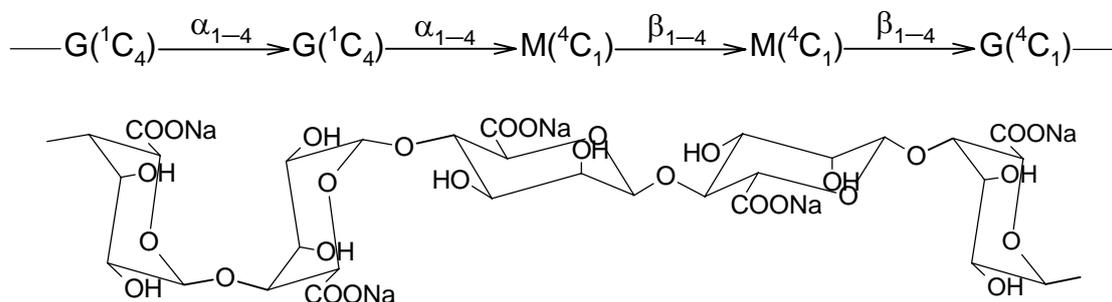


Figura 30 - Estrutura Química do Alginato de Sódio.

Tabela 5 - Números de Ondas com suas Respectivas Indicações para o Filme de Alginato de Sódio sem Modificação.

Espectros do FTir - Filme de Alginato de Sódio sem modificação			
Número de Onda (cm⁻¹)	Intensidade	Atribuição	Indicação do Grupo Funcional
3704-2969	Muito Larga	Est. O-H	Álcool, Carboxila
2934	Fraco – Ombro	Est. C-H	-CH-
1590	Muito Forte	Est. COO ⁻ assimétrico	Carboxila do Sal
1407	Forte	Est. COO ⁻ simétrico	Carboxila do Sal
1304	Médio	Est. C-O	Grupo Carboxílica
1124	Médio	Est. C-O-C simétrica	Grupo Éter
1082	Forte	Est. C-O-C assimétrica	Grupo Éter
1024	Forte	Est. C-O	CH-OH em Álcool Cíclico
947	Médio	Est. C-C	Alifático
900	Médio (f)	Def. O-H	Fora do Plano

ATR dos filmes modificados com os cátions divalentes: Ca^{2+} e Mn^{2+} .

Observa-se nos espectros ATR dos filmes modificados com os íons Ca^{2+} e Mn^{2+} (figuras 31 e 32), uma redução significativa na intensidade das bandas com relação ao espectro do filme não modificado, sem deslocamento significativo da faixa de número de onda indicado na tabela anterior (tabela 5). Nos grupos de espectros modificados com o mesmo íon, variando o fator concentração em quatro níveis (2, 3, 4 e 5g do sal/100mL de água deionizada) observa-se variação significativa nas intensidades das bandas relacionadas, mostrando uma dependência com a concentração da solução usada na imersão.

Os espectros mais afetados, entre os cátions divalentes, foram os modificados com o íon Mn^{2+} , isso pode ter ocorrido devido a variações nas interações dos íons com a molécula do Alginato, em razão da diferença de raio iônico.

Os cátions divalentes apresentam forte interação com o monômero gulorônico. Se dois blocos de guloronato estiverem em posições opostas entre si, formam uma cavidade que é favorável ao encaixe desses íons. O íon cálcio recebe uma atenção especial nessas interações, por apresentar um tamanho certo para inclusão no modelo da cavidade[11], enquanto o íon Mn^{2+} tem um raio iônico menor e, portanto, tem uma maior facilidade de deslocamento na cavidade.

A redução significativa das bandas $3700\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ e 1024 cm^{-1} , provavelmente ocorreu devido à interação do cátion com o oxigênio da hidroxila do carboxilato e do grupo álcool. As bandas em 1590 e 1407 cm^{-1} , que são do estiramento COO^- do carboxilato do sal, são fortemente afetadas, uma vez que as ligações cruzadas nos metais divalentes, ocorrem por intermédio dos oxigênios do carboxilato, modificando a vibração do estiramento COO^- tanto assimétrico como simétrico; uma modificação na rugosidade dos filmes imersos, também pode ter influenciado na variação de intensidade dos espectros diminuindo a absorção da onda evanescente nos intervalos dos comprimentos de ondas das bandas de absorção.

Espectros dos filmes modificados com Ca^{2+} e Mn^{2+} .

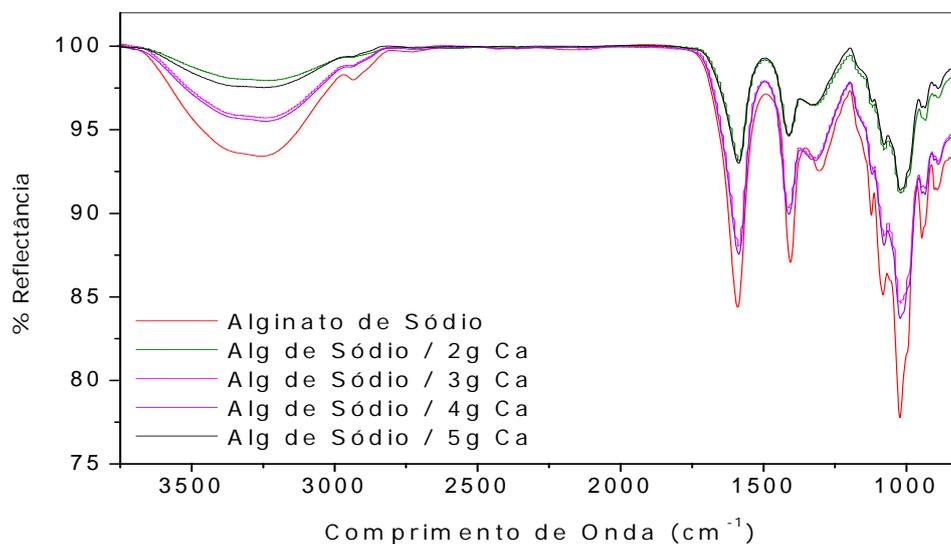


Figura 31 - Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com o íon Ca^{2+} . A quantidade em gramas apresentada no gráfico é do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ presente na solução.

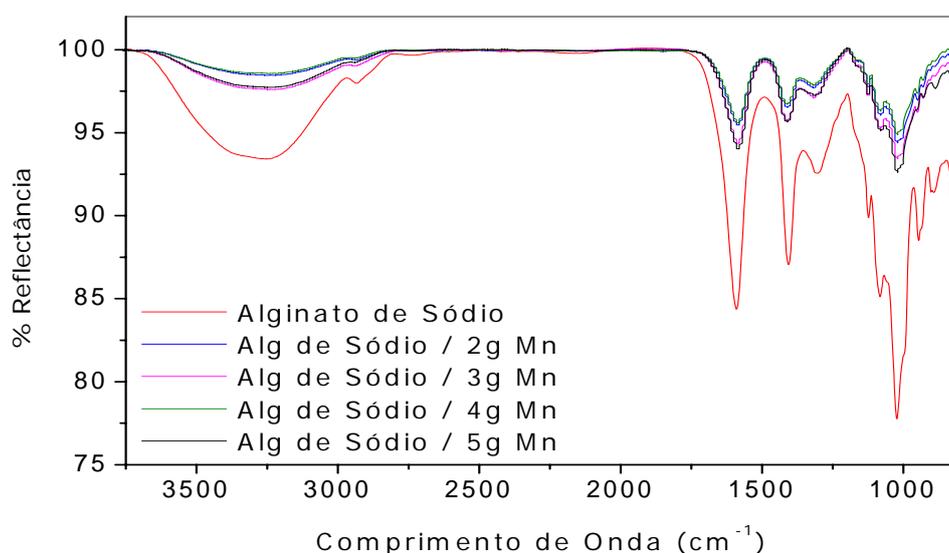


Figura 32 - Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com Íon Mn^{2+} . A quantidade em gramas apresentada no gráfico é do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ presente na solução.

De acordo com a análise dos espectros da EIS e ATR, foi sugerida uma coordenação predominante da molécula de alginato de sódio no filme modificado por imersão nas soluções com íons divalentes, onde os íons Ca^{2+} e Mn^{2+} ficam coordenados por dois monômeros gulurônicos, que pertencem a diferentes cadeias poliméricas, formando uma estrutura geométrica intermolecular (figura 33), causando um aumento na resistência de polarização de carga e uma modificação nas vibrações dos átomos devido à formação da estrutura "Egg-Box" (figura 22), conseqüentemente, diminui a intensidade dos espectros ATR.

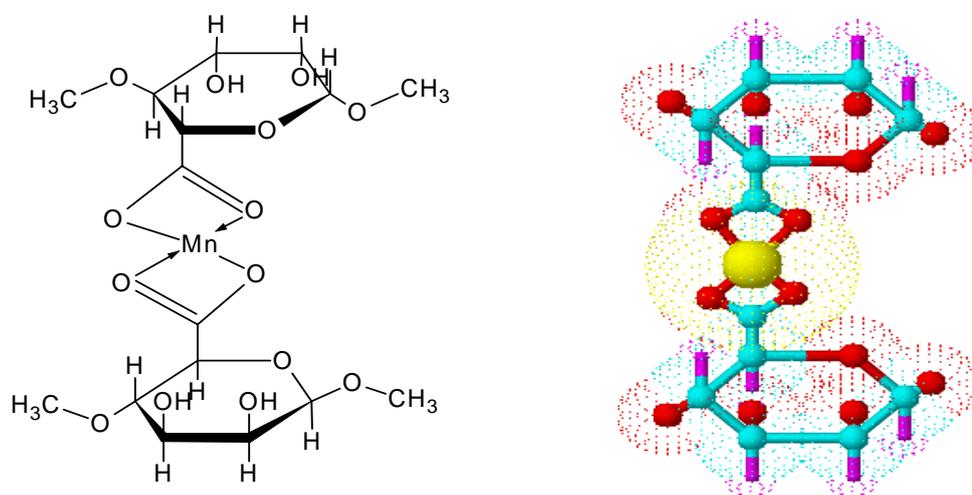


Figura 33 - Estrutura do Alginato de Sódio Coordenado com um Metal Divalente.

ATR dos filmes modificados com os cátions trivalentes: Al^{3+} e Cr^{3+} .

Os espectros ATR dos filmes modificados com cátions trivalentes Al^{3+} e Cr^{3+} (figuras 34 e 35), também mostram uma redução significativa na intensidade das bandas com relação ao espectro do filme não modificado. A redução e modificação do formato das bandas, além do surgimento de uma nova banda, mostram pontos característicos de acordo com o íon usado na modificação, mostrando a dependência com a valência e tamanho iônico dos íons. A intensidade das bandas nos grupos de espectros dos filmes modificados com o mesmo íon, variando o nível do fator concentração, também varia com a quantidade de íons na solução.

Espectros dos filmes modificados com Al^{3+} e Cr^{3+} .

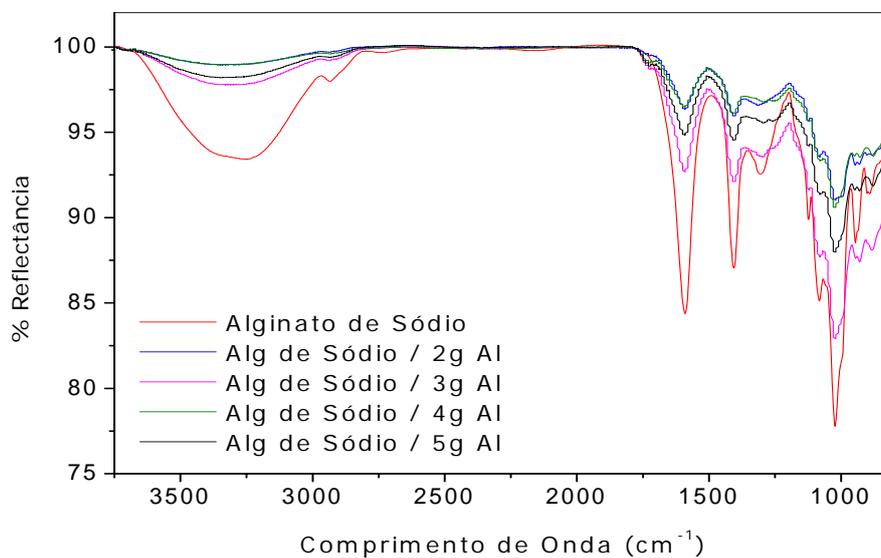


Figura 34 - Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com Íon Al^{3+} .
A quantidade em gramas apresentada no gráfico é do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ presente na solução.

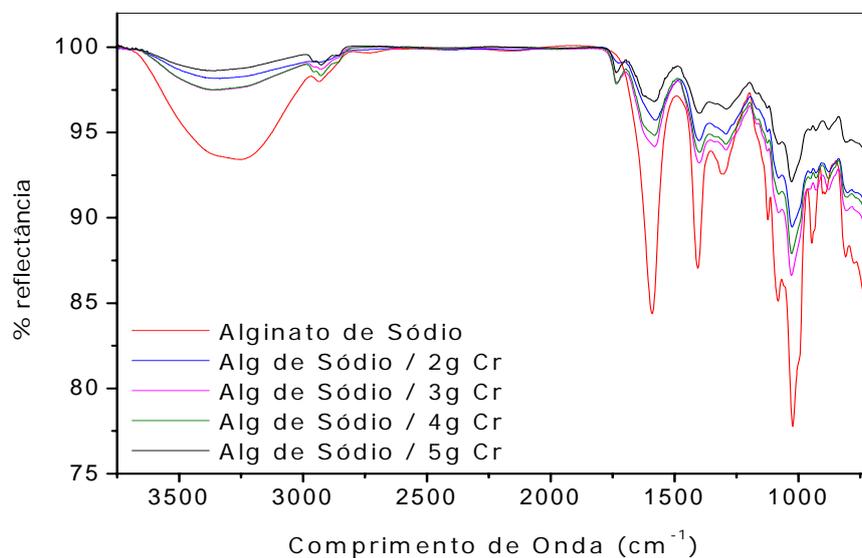


Figura 35 - Espectro de FTir-ATR do Filme de Alginato de Sódio Modificado com Íon Cr^{3+} .
A quantidade em gramas apresentada no gráfico é do $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ presente na solução.

A presença do íon na molécula do Alginato de Sódio, formando as ligações cruzadas, provavelmente tem uma influência na redução da intensidade dos espectros, variando a vibração dos átomos na molécula. A modificação, também pode ter aumentado a rugosidade na superfície do filme, diminuindo a reflexão do feixe. Provavelmente, o caráter iônico do íon seja responsável pela modificação no formato dos espectros e surgimento da nova banda em 1732 cm^{-1} (figura 34 e 35).

A redução significativa das bandas $3700\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ e 1024 cm^{-1} ocorreu devido à interação do cátion com o oxigênio da hidroxila do carboxilato e do grupo álcool, sendo que, na coordenação com o íon trivalente a interação é maior do que na coordenação do íon divalente para os oxigênios das hidroxilas no grupo do álcool cíclico da molécula do alginato. As bandas em 1590 e 1407 cm^{-1} , do estiramento COO^- do carboxilato do sal, são fortemente afetadas, isso ocorreu devido a ligação do metal com um oxigênio do carboxilato, deixando livre o oxigênio da dupla ligação com carbono. Isso é comprovado com o surgimento da banda 1732 cm^{-1} , um ombro com intensidade fraca, enfatizando o estiramento da ligação carbono dupla oxigênio da carbonila.

A figura 36 apresenta a coordenação predominante sugerida para a molécula de alginato de sódio no filme modificado por imersão, com íons trivalentes, onde o íon interage com os dois monômeros, mas a maior afinidade é para a formação da cadeia linear, formando uma estrutura de geometria intramolecular, onde o íon interage com monômeros da mesma molécula polimérica.

A estrutura sugerida foi baseada na menor resistência de polarização de carga dos filmes modificados com Al^{3+} e Cr^{3+} e o surgimento da nova banda de absorção em 1732 cm^{-1} .

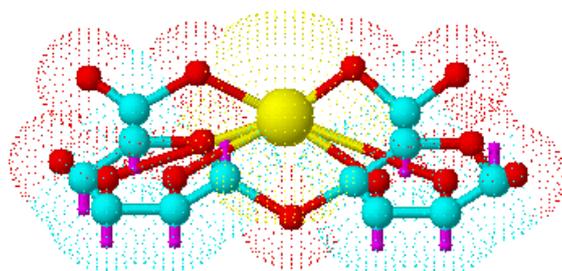
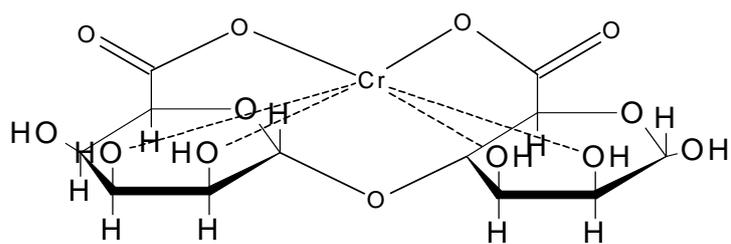


Figura 36 - Estrutura do Alginato de Sódio Modificada com um Íon Trivalente.

7. CONCLUSÃO

- A estrutura do NaAlg modificado por imersão, em solução iônica, depende da valência dos íons envolvidos. Os íons divalentes apresentaram predominância na estrutura intermolecular de geometria não-planar, onde os íons interagem com monômeros de diferentes cadeias poliméricas, diminuindo os espaços intercadeias. Enquanto que, os íons trivalentes mostraram maior predominância na estrutura intramolecular de geometria planar, onde os íons interagem com monômeros da mesma cadeia polimérica.
- A resistência de polarização de carga, dos filmes modificados, depende do raio iônico e da valência do íon. Os filmes modificados com íons divalentes, que apresentam geometria não-planar, são mais resistivos do que os filmes modificados com íons trivalentes, que apresentam geometria planar, devido à proporção da variação do tempo do grau de substituição ser maior para os íons divalentes. Os filmes modificados com íon de menor raio iônico apresentaram resistência de polarização de carga menor dentro do seu grau de valência.

Resistência de polarização de carga dos filmes modificados com os íons divalentes com relação ao raio dos íons: $R_p [Ca^{2+} > Mn^{2+}]$.

Resistência de polarização de carga dos filmes modificados com íons trivalentes com relação ao raio dos íons: $R_p [Cr^{3+} > Al^{3+}]$.

- A condutividade iônica, dos filmes de alginato, apresentou uma relação com o tamanho do raio iônico dos íons usados na substituição, por imersão, dos íons de Na^+ com os íons di- e trivalentes. Quanto menor o raio iônico do íon coordenado à molécula do alginato maior a condutividade iônica do filme.

Condutividade iônica, do filme modificado, com relação ao raio do íon: $\sigma [Al^{3+} > Cr^{3+} > Mn^{2+} > Ca^{2+}]$.

- Os filmes modificados com os íons di- e trivalentes apresentaram um comportamento de redução na condutividade iônica com o aumento de temperatura, devido ao rearranjo iônico com a quebra de ligação de algumas moléculas de água absorvida ou pela decomposição do filme com o aumento de temperatura no potencial aplicado.

8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer medidas de ATR dos filmes de NaAlg modificados com íons di- e trivalentes e não modificados em diferentes ângulos de incidência para analisar o grau de penetração da onda evanescente nos filmes tratados.
- Modificar, por imersão, filmes de NaAlg com um número maior de íons di- e trivalentes e observar se a predominância estrutural prevalece de acordo com a valência.
- Realizar medidas de espectroscopia de impedância com uma voltagem menor e no mesmo intervalo de temperatura para analisar, se realmente, ocorre decomposição do polímero e, em um intervalo de temperatura maior, para verificar a energia de ativação dos filmes, e observar o comportamento de suas propriedades elétricas (semicondutor e isolante) com relação à valência iônica.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mano, E. B. Introdução a polímeros. Edgard Blücher. 2ª ed. São Paulo, 1999.
- [2] Mano, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Edgard Blücher. 2ª ed. São Paulo, 2000.
- [3] Rhim, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensm.Wiss. U. Technol.* 37, p.323-330, 2004.
- [4] Wahab, S. M. A., Ahmed, M. A., Radwan, F. A., Hassan, R. M., Relative permittivity and electrical conductivity of some divalent metal alginate complexes. *Materials Letters.* 30, p.183-188, 1997.
- [5] Khairou, K. S., Al-Gethami, W. M., Hassan, R. M. Kinetics and mechanism of sol-gel transformation between sodium alginate polyelectrolyte and some heavy divalent metal ions with formation of capillary structure polymembranes ionotropic gels. *Journal of Membrane Science.* 209, p.445-456, 2002.
- [6] Larsen, C. K., Gaserod, O., Smidsrod, O. A novel method for measuring hydration and dissolution kinetics of alginato powders. *Carbohydrate Polymers.* 51, p.125-134, 2003.
- [7] Nakamura, K., Nishimura, Y., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. Thermal properties of water insoluble alginate films containing di- and trivalent cations. *Thermochimica Acta.* 267, p.343-353, 1995.
- [8] McHugh, D. J. Production and utilization of products from commercial seaweeds. *FAO Fish.Tech.Pap. Cap. 2.* Australian, 1987.
- [9] Lasta, M. S. D. Alginatos, compuestos comerciales y sus aplicaciones. *Ingeniera Química, Academic Press, New York & London,* 2002.

- [10] Braccini, I., Grasso, R. P., Pérez, S. Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydrate Research*. 317, p.119–130, 1999.
- [11] Straatmann A., Borchard W. Phase separation in calcium alginate gels. *European Biophysics Journal*. 32, p.412–417, 2003.
- [12] Tripathy, T., Pandey S. R., Karmakar, N. C., Bhagat, R. P., Singh, R. P. Novel flocculating agent based on sodium alginate and acrylamide. *European Polymer Journal*. 35, p.2057-2072, 1999.
- [13] Zheng, H. Interaction Mechanism in Sol-Gel Transition of Alginate Solutions by Addition of Divalent Cations. *Carbohydrate Research*. 302, p.97-101, 1997.
- [14] Chan, L. W., Jin, Y., Heng, P. W. S. Cross-Linking Mechanisms of Calcium and Zinc in Production of Alginate Microspheres. *International Journal of Pharmaceutics*. 242, p.255-258, 2002.
- [15] Remuñán-López, C., Bodmeier, R. Mechanical, Water Uptake and Permeability Properties of Crosslinked Chitosan Glutamate and Alginate Films. *Journal of Controlled Release*. 44, p.215-225, 1997.
- [16] Bajpai, S. K., Sharma, S. Investigation of Swelling/Degradation Behaviour of Alginate Beads Crosslinked With Ca^{2+} and Ba^{2+} ions. *Reactive & Functional Polymers*. 59, p.129-140, 2004.
- [17] Borges, O., Borchard, G., Verhoef, J. C., Sousa, A. Junginger, H. E. Preparation of Coated Nanoparticles for a New Mucosal Vaccine Delivery System. *International Journal of Pharmaceutics*. 299, p.155-166, 2005.
- [18] Mukhopadhyay, D., Reid, M., Saville, D., Tucker I. G. Cross-Linking of Dried Paracetamol Alginate Granules Part 1. The Effect of the Cross-Linking Process Variables. *International Journal of Pharmaceutics*. 299, p.134-145, 2005.

- [19] Xu, J. B., Bartley, J. P., Johnson R. A. Preparation and characterization of alginate–carrageenan hydrogel films crosslinked using a water-soluble carbodiimide (WSC). *Journal of Membrane Science*. 218, p.131–146, 2003.
- [20] Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A. A. Chitosan-Sodium Alginato Polyion Complexes as Fuel Cell Membranes. *European Polymer Journal*. 41, p.1859-1866, 2005.
- [21] Ye, S., Wang, C., Liu X., Tong, Z. Deposition temperature effect on release rate of indomethacin microcrystals from microcapsules of layer-by-layer assembled chitosan and alginate multilayer films. *Journal of Controlled Release*. 106, p.319–328, 2005.
- [22] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Princípios de análise instrumental*. Ed.5. Bookman. p.342-384, 2002.
- [23] PEREIRA, M. R. FTIR-ATR studies on polymer-polymer and polymer-liquid interfaces. *Tese de doutorado*, University of Durham, DURHAM, Inglaterra. 1994.
- [24] Harrick, N. J., *Internal reflection spectroscopy*. 3 th ed. Harrick Scientific Corporation. New York, 1987.
- [25] Cisneros, J. I. *Ondas eletromagnéticas: fundamentos e aplicações*. Editora da Unicamp. Campinas, SP. p.172-185, 2001.
- [26] Eisberg, R. M., Lerner L. S. *Física: fundamentos e aplicações*. V.4, p.1-59, 1983.
- [27] Nascimento, M. L. F. *Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos*. *Dissertação de mestrado*, USP, São Paulo, SP. 2000.

[28] Souza, J. E. Estudo das propriedades elétricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela técnica de espectroscopia de impedância. *Dissertação de mestrado*, USP, São Carlos, SP. 2005.

[29] Huguenin, F. C. Caracterização de eletrólitos poliméricos sólidos por impedância. *Dissertação de mestrado*, UFRN, Natal, RN. 1999.

[30] Wolynee, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo, Ed da Universidade de São Paulo, 2003.

[31] Damos, F. S., Mendes, R.K., Kubota, L.T. Aplicação de QCM, EIS e SPR na investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores. *Química Nova*. 27, p.970-979, 2004.

[32] Macdonald, J. R., Barsoukov E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. 2 th ed. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. Canada, 2005.

[33] West, A. R. Solid State Chemistry and its Applicatons. John Wiley & Sons, New York, 1984.

[34] Wang, J. C. Model for Impedance of a Solid Ionic Conductor Sandwiched Between Blocking Electrodes. *Electrochimica Acta*. 38, p.2111-2114, 1993.

[35] Garcia-Sánchez, M. F., M´Peko, J., Ruiz-Salvador, A. R., Fernández-Gutierrez, F., Delgado, A. An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. *Journal of Chemical Education*. 79, p.1-12, 2002.

[36] Wahab, S. M. A., Ahmed, M. A., Radwan, F. A., Hassan, R. M., Relative permittivity and electrical conductivity of some divalent metal alginate complexes. *Materials Letters*. 30, p.183-188, 1997.

[37] Gray, F. M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. VCH Publishers, inc. p.135-143, 1991.

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](#)