Milena Pinotti Segato

**Estudos termoanalíticos do ácido algínico e
dos alginatos de metais alcalinos, alcalino-
terrosos, amônio, mono-, di- e
trietanolamônio**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, como um dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Ciências
(Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

**São Carlos
2007**

*Aos meus pais, Milton e Teresa, dos quais
me orgulho muito, ao meu irmão, Thiago, e
ao meu namorado, Marcelo. Por amá-los
tanto e como gratidão, dedico este trabalho.*

*Ao Prof. Dr. Éder T. G. Cavalleiro, meu
“pai científico”, pela amizade, orientação,
incentivo, dedicação e confiança.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus.

Ao Prof. Dr. Gilberto Chierice pela disponibilidade do laboratório e pela receptividade.

Ao Luiz, tio Lu, pela paciência e ajuda no laboratório sempre que precisei, e não foi pouco.

À Dr^a. Carla pela ajuda, amizade e consideração.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro pela colaboração, principalmente com os RMN's.

Ao Prof. Dr. Alan Riga pelas rápidas, porém muito importantes discussões.

Às meninas, Amandão, Amandinha, Bärbie, Claudinha, Isabel, Ivana, Josy, Ju Parra, Ju Schmidt, Kátia, Laura, Livia, Lucinéia, Mariana, Priscila, Raquel, Ritinha e Roberta, pela amizade e pelas conversas intermináveis.

Aos amigos do LATEQS e GQATP: Carol, Puff, Toni, Royal, Felipe, Luciana (tia Lu), Grazi, Érica, Sandra, Braba, Bruno, Júnia, Erik, Paulo, Rafael, Toninho, Marli e Salvador, pela colaboração, mesmo que indiretamente, pelas várias horas compartilhadas de trabalho e pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos da turma de 2001 e demais amigos do IQSC, pelos bons momentos juntos.

Aos professores do IQSC, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos Mauro, Silvana, Carlinhos, Paulo e Augusto, pela disponibilidade e auxílio em diversas medidas.

À Andréia, Silvia, Fátima, Dani, Maria do Carmo, Veroneide, Eliana, Bernadete, Regina e demais secretárias e bibliotecárias do IQSC, sempre prestativas e bem humoradas.

À FAPESP, pelo suporte financeiro.

A todos que, de algum modo, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Os alginatos de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+), alcalino-terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), de amônio, mono-, di- e trietanolamônio foram sintetizados por neutralização do ácido algínico com os respectivos hidróxidos, ou carbonatos, e com as aminas. Os sais foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho, confirmando as sínteses. Após caracterização, os compostos foram submetidos à análise térmica (TG/DTG, DTA e DSC) para avaliar seu comportamento térmico e seus resíduos de decomposição, que foram caracterizados por IR e XRD. Os alginatos de amônio e etanolamônio se decompuseram com liberação de amônia ao final do experimento. Os alginatos de metais alcalinos foram convertidos nos seus respectivos carbonatos, enquanto os alginatos de metais alcalino-terrosos se decompuseram formando carbonatos, em seguida óxidos. Foi feita uma avaliação de procedimentos de secagem por estufa a vácuo a 40 °C e liofilização; e o último método mostrou-se mais eficaz. A água residual, não-congelável, sai associada à decomposição do material e não foi possível definir exatamente seu teor. Um método de medir o grau de substituição nos sais das aminas foi desenvolvido com base em ^{13}C – NMR em fase sólida.

Abstract

The alkaline (Li^+ , Na^+ and K^+), earth-alkaline (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}), ammonium, mono-, di- and triethanolammonium alginic acid salts were obtained from the neutralization reaction between alginic acid and the respective hydroxides or carbonates, and the amines. The salts were characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy, confirming the synthesis. After the characterization, the compounds were submitted to thermal analysis (TG/DTG, DTA and DSC), in order to evaluate their thermal behavior. The thermal decomposition residues were characterized by IR and/or XRD. The NH_4^+ and ethanolammonium alginates decomposed *via* NH_3 release without residue in the crucible at the end of the experiment. The alkaline alginates were converted to the respective carbonates, and the earth-alkaline decomposed with production of the carbonates followed by conversion to the oxides. An evaluation of drying procedures involving heating under vacuum up to 40 °C and lyophilization were performed, pointing better results in the last case. The residual water, of the non-freezing type, was completely released only during the decomposition of the biopolymer, and it was not possible to define its exact content in the samples. An attempt to estimate the substitution degree in the ethanolammonium salts using ^{13}C – NMR data, in solid state, was also described.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Cadeia polimérica de um alginato formada por blocos-M, blocos-G e blocos-MG. 16
- Figura 2.** Esquema mostrando a interação dos blocos-G na presença de íons Ca^{2+} , “egg-box model”. Os círculos pretos representam os átomos de oxigênio envolvidos na coordenação do cátion..... 17
- Figura 3a.** Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg comercial, sem secagem ou liofilização para 3 amostras. 50
- Figura 3b.** Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg secas em estufa sob pressão reduzida por 24 horas, para 3 amostras. 50
- Figura 3c.** Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg liofilizadas por 14 horas, para 3 amostras. 51
- Figura 3d.** Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg liofilizadas por 24 horas, para 3 amostras. 51
- Figura 4.** Espectros de IR dos compostos obtidos em diferentes tempos de reação..... 56
- Figura 5.** Curvas TG(—) e DTG(---) dos compostos obtidos após 1, 2, 3, 5 e 7 dias de reação entre Halg e SrCO_3 , obtidas sob atmosfera de ar sintético (vazão 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se aproximadamente 5 mg de amostra, em suporte de alumina..... 58
- Figura 6a.** Espectros de IR do Halg e dos sais de metais alcalinos. 61
- Figura 6b.** Espectros de IR do Halg e dos sais de metais alcalino-terrosos. 62
- Figura 6c.** Espectros de IR do Halg e dos sais de amônio e etanolamônio. 63
- Figura 6d.** Espectro de IR do Naalg comercial. 64
- Figura 7.** Espectros de ^{13}C – NMR do ácido algínico (a), alginato de monoetanolamônio (b), alginato de dietanolamônio (c) e alginato de trietanolamônio (d), obtidos para estimar o grau de substituição. Regiões hachureadas dos picos foram usadas para cálculo das áreas. Regiões escuras foram descartadas. 69
- Figura 8.** Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas sob atmosfera de ar para o Halg, NH_4alg e sais de etanolamônio. Vazão de 100 mL min^{-1} , massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de alumina. 73
- Figura 9.** Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de ar, com vazão de 100 mL min^{-1} , massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de alumina. 77

Figura 10. Curvas TG (—) e DTG (---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de ar, com vazão de 100 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e suporte de amostra de alumina.....	80
Tabela 8. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de metais alcalino-terrosos sob atmosfera de ar	81
Figura 11. Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas sob atmosfera de N ₂ para o Halg, NH ₄ alg e sais de etanolamônio. Vazão de 100 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e suporte de amostra de alumina.	84
Figura 12. Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 100 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e suporte de amostra de alumina.....	87
Figura 13. Curvas TG (—) e DTG (---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 100 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e suporte de amostra de alumina.....	89
Figura 14. Curvas DSC obtidas sob atmosfera de N ₂ para o Halg, NH ₄ alg, MEAalg, DEAalg e TEAalg. Vazão de 50 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 3 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , entre -50 e 150 °C, em suporte de amostra tampado de alumínio com orifício central.	91
Figura 15. Curvas DSC obtidas para o Halg e para os alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 3 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , entre -50 e 150 °C, em suporte de amostra tampado de alumínio com orifício central.	92
Figura 16. Curvas DSC obtidas para o Halg e para os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 3 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , entre -50 e 150 °C, em suporte de amostra tampado de alumínio com orifício central.	93
Figura 17. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de Lialg a 550 °C e do Li ₂ CO ₃ da Aldrich FT-IR Library.	95
Figura 18. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de Naalg a 750 °C e do Na ₂ CO ₃ da Aldrich FT-IR Library.	97
Figura 19. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de Kalg a 650 °C e do K ₂ CO ₃	98
Figura 20. Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo de Mg(alg) ₂ a 900 °C (a) e do MgO (b).....	100
Figura 21. Difratoograma de raios X do resíduo de Mg(alg) ₂ a 900 °C.	101

Figura 22. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de $\text{Ca}(\text{alg})_2$ a 900 °C e do CaO	102
Figura 23. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de $\text{Sr}(\text{alg})_2$ a 1000 °C e do SrCO_3 (a) e do SrO (b).....	103
Figura 24. Difratoograma de raios X do resíduo de $\text{Sr}(\text{alg})_2$ a 1000 °C.....	104
Figura 25. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de $\text{Ba}(\text{alg})_2$ em 900 °C e do BaCO_3	105
Figura 26. Difratoograma de raios X do resíduo de $\text{Ca}(\text{alg})_2$ a 400 °C.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações dos alginatos em alimentos	22
Tabela 2. Valores de teor e mols de hidratação das amostras de Naalg, e eficiência dos procedimentos de secagem.....	53
Tabela 3. Teores de carbono e hidrogênio experimentais e calculados para amostras de alginato de estrôncio obtidas em diferentes tempos de reação.....	55
Tabela 4. Valores de teor percentual e moléculas de hidratação das amostras, além dos valores experimentais e calculados dos resíduos em 700 °C e 900 °C [Calc. = calculado (para SrCO_3 e SrO , respectivamente); Exp.= experimental] ..	60
Tabela 5. Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio experimentais e calculados para o ácido algínico e seus sais investigados neste trabalho	67
Tabela 6. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG do Halg e seus sais de amônio, mono-, di- e trietanolamônio, sob atmosfera de ar.....	74
Tabela 7. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de metais alcalinos sob atmosfera de ar	78
Tabela 9. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG do Halg e seus sais de amônio e etanolamônio sob atmosfera de nitrogênio	85
Tabela 10. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de nitrogênio	88
Tabela 11. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de nitrogênio.....	90

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Ácido Algínico.....	14
1.1.1 Estrutura	15
1.1.2 Propriedades	18
1.1.3 Aplicações	20
1.2 Etanolaminas.....	26
1.3 Considerações sobre as técnicas utilizadas.....	26
1.3.1 Análise Térmica	26
1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)	28
1.3.3 Análise Elementar (EA).....	28
1.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (^{13}C – NMR).....	29
1.3.5 Análise por Difração de Raios X (XRD)	29
1.4 Revisão Bibliográfica: análise térmica do ácido algínico e seus derivados	30
2 OBJETIVOS	33
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Reagentes e soluções.....	35
3.2 Otimização do procedimento de retirada de água dos alginatos.....	36
3.3 Purificação do Halg	37
3.4 Síntese dos alginatos de metais alcalinos.....	37
3.4.1 Alginato de Lítio (Lialg)	38
3.4.2 Alginato de Sódio (Naalg).....	38
3.4.3 Alginato de Potássio (Kalg).....	39
3.5 Estudo da síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos.....	39
3.6 Síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos	41

3.6.1 Alginato de magnésio [Mg(alg) ₂]	41
3.6.2 Alginato de cálcio [Ca(alg) ₂]	41
3.6.3 Alginato de estrôncio [Sr(alg) ₂]	41
3.6.4 Alginato de bário [Ba(alg) ₂]	42
3.7 Síntese dos alginatos de amônio, mono di e trietanolamônio	42
3.7.1 Alginato de amônio (NH ₄ alg)	42
3.7.2 Alginato de monoetanolamônio (MEAalg)	43
3.7.3 Alginato de dietanolamônio (DEAalg)	43
3.7.4 Alginato de trietanolamônio (TEAalg)	44
3.8 Caracterização dos compostos por espectroscopia na região do infravermelho (IR)	44
3.9 Caracterização dos compostos por Análise Elementar (EA)	45
3.10 Determinação do grau de substituição nos sais de mono- , di- e trietanolamônio por ¹³ C – NMR	45
3.11 Estudos termoanalíticos	46
3.11.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	46
3.11.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
3.12 Obtenção e caracterização dos resíduos metálicos	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Otimização do procedimento de retirada de água dos alginatos	49
4.2 Estudo da síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos	54
4.3 Caracterização dos compostos por espectroscopia na região do infravermelho (IR)	60
4.4 Análise elementar	66

4.5 Determinação do grau de substituição nos sais de mono- , di- e trietanolamônio por ^{13}C – NMR.....	67
4.6 Resultados termoanalíticos	72
4.6.1 Curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de ar.....	72
4.6.2 Curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio	83
4.6.3 Curvas DSC.....	90
4.7 Caracterização dos resíduos metálicos.....	95
4.7.1 Alginatos de metais alcalinos.....	95
4.7.2 Alginatos de metais alcalino-terrosos	99
5 CONCLUSÃO.....	107
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 Ácido Algínico

O ácido algínico (Halg) é um biopolímero linear, constituído por unidades monoméricas dos ácidos *D*-manurônico (M) e *L*-gulurônico (G), que ocorre na parede celular de algas marinhas castanhas usualmente na forma de um sal misto de cálcio, magnésio, sódio e potássio^{1,2}. Os alginatos, sais do ácido algínico, são polissacarídeos usados freqüentemente em vários setores industriais e podem ser preparados quando íons H^+ deste ácido são substituídos por cátions mono ou divalentes³.

O ácido algínico foi isolado de algas castanhas em 1881 pelo inglês Edward Stanford¹. A produção comercial de alginatos teve início em 1929 pela companhia Kelco, uma divisão da Merck, na Califórnia e, no mesmo ano, os alginatos foram introduzidos na indústria alimentícia como estabilizantes para sorvetes². Com o desenvolvimento do alginato de propileno glicol, em 1944, houve um aumento do uso destes compostos como aditivos em alimentos e na indústria em geral¹. Mais de 30000 toneladas de alginatos foram produzidas no ano de 2001 no mundo inteiro, sendo os principais produtores a Europa e a Ásia⁴.

As algas marinhas castanhas, pertencentes à classe *Phaeophyceae*, constituem a principal fonte de obtenção do ácido algínico, que é o polissacarídeo mais abundante nestes organismos, podendo representar até 40 % de sua massa seca².

As principais algas utilizadas para a produção comercial de alginatos incluem a *Macrocystis pyrifera*, encontrada ao longo das costas das Américas do Norte e do Sul, da Nova Zelândia, Austrália e África; espécies de *Laminaria*, encontradas na

Europa e no Japão; a *Ascophyllum nodosum*, na Europa; e a *Ecklonia*, encontrada na África do Sul².

O processo básico de obtenção do ácido algínico e seus sais começa com a extração alcalina (carbonato de sódio) da massa de algas, obtendo-se um extrato composto de alginato de sódio solúvel e resíduos insolúveis de algas, que são separados por filtração. À solução de alginato de sódio pode ser adicionado cloreto de cálcio ou ácido clorídrico, precipitando o polímero na forma de alginato de cálcio ou ácido algínico, respectivamente. Se o processo é feito por meio do alginato de cálcio, adiciona-se ácido clorídrico ao sal de cálcio para precipitá-lo na forma de ácido algínico. Uma vez precipitado, o ácido algínico pode ser tratado com a base adequada para a obtenção do sal desejado^{1,5}.

O processo via alginato de cálcio produz o polímero na forma de fibras, que podem ser separadas facilmente, ao contrário do processo direto, no qual o ácido algínico forma um precipitado gelatinoso, cuja separação é difícil e pode diminuir consideravelmente o rendimento do processo de obtenção⁵.

Embora as algas marrons sejam a fonte utilizada para a produção comercial do ácido algínico, algumas bactérias também são capazes de sintetizá-lo, na forma de polissacarídeo capsular. Entre elas estão a *Azotobacter vinelandii*, a *Azotobacter chroococcum* e algumas espécies do gênero *Pseudomonas*⁶.

1.1.1 Estrutura

Como já foi dito, o ácido algínico é um polissacarídeo linear composto por dois ácidos urônicos, o ácido β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G), unidos por ligações glicosídicas 1→4 em três tipos de segmentos poliméricos: um consiste essencialmente de unidades de ácido D-manurônico, blocos-M; um

segundo de unidades de ácido *L*-gulurônico, blocos-G; e o terceiro consiste de uma alternância destas unidades, blocos-MG⁷.

Uma estrutura representativa do ácido alginico está apresentada a seguir, com *x* unidades de ácido manurônico (M) e *y* unidades de ácido gulurônico (G).

Devido à orientação das ligações glicosídicas, as regiões da cadeia nas quais predominam blocos-M adquirem forma linear, enquanto as regiões de blocos-G adquirem forma ondulada⁷, como representado na Figura 1.

Figura 1. Cadeia polimérica de um alginato formada por blocos-M, blocos-G e blocos-MG.

Quando as regiões de blocos-G das cadeias poliméricas se aproximam na presença de íons divalentes, como os íons Ca^{2+} , forma-se uma estrutura dimérica, e os íons localizam-se nos interstícios entre as cadeias de alginato, interagindo com o ânion carboxilato e com os grupos hidroxila. O modelo que explica a interação das

cadeias de alginatos com os íons Ca^{2+} é o modelo caixa de ovo (do inglês “*egg-box model*”), apresentado na Figura 2, no qual os íons Ca^{2+} representam os ovos, dispostos nos espaços que existem entre os blocos-G emparelhados, que fazem o papel da caixa^{8,9}. Esta interação é responsável por uma das principais propriedades dos alginatos, que é a capacidade de formar géis⁹.

Figura 2. Esquema mostrando a interação dos blocos-G na presença de íons Ca^{2+} , “egg-box model”. Os círculos pretos representam os átomos de oxigênio envolvidos na coordenação do cátion.

A razão entre as unidades M:G e a quantidade relativa dos três segmentos poliméricos varia com a fonte de obtenção. Assim, os alginatos extraídos de algas marinhas distintas apresentam composição e estrutura polimérica diferentes e, conseqüentemente, suas propriedades também são diferentes¹. Uma diferença importante é observada na característica dos géis. Alginatos com maior porcentagem de blocos-G formam géis mais rígidos e quebradiços, que podem sofrer sinérese. Já os géis de alginatos com maior porcentagem de blocos-M são mais elásticos e dificilmente sofrem sinérese¹.

1.1.2 Propriedades

Tanto para aplicações científicas como comerciais, a viscosidade é a propriedade fundamental das soluções de alginatos, pois junto com a reatividade dos polímeros frente aos íons Ca^{2+} , proporciona a estes compostos características únicas como espessantes, estabilizantes e geleificantes¹⁰.

As soluções de alginatos são viscosas devido às interações do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos polares da estrutura polimérica, especialmente a hidroxila, com os solventes hidroxilados, como a água¹¹.

A viscosidade das soluções de alginatos depende de vários fatores, dentre eles a massa molar e a concentração do polímero. Quanto maior a massa molar ou a concentração do alginato, mais viscosas são suas soluções. Os alginatos disponíveis comercialmente resultam em soluções com diferentes graus de viscosidade – baixo, médio e alto – que podem ser controlados variando-se a concentração⁵.

Em relação à temperatura, a viscosidade das soluções de alginatos diminui cerca de 2,5 % para cada 1 °C de aumento na temperatura. Este processo é reversível até temperatura em torno de 40 °C, a partir da qual inicia-se a despolimerização parcial do material conduzindo à sua plastificação¹.

A viscosidade das soluções de alginatos é independente do pH entre 5-10, mas abaixo de pH 4,5 a viscosidade aumenta devido à diminuição da solubilidade do ácido algínico livre, que precipita em torno de pH 3^{1,5}.

A força iônica também influencia na viscosidade das soluções de alginatos. A viscosidade da solução diminui levemente quando se adicionam sais de cátions monovalentes, pois o polímero, em solução, contrai-se com o aumento da força

iônica¹. Ao contrário, quando se adicionam cátions polivalentes à solução de alginato, principalmente Ca^{2+} , a viscosidade aumenta⁵.

A solubilidade dos alginatos também é influenciada por vários fatores, tanto físicos como químicos. Dentre os fatores físicos estão o tamanho e a forma das partículas. As partículas maiores e menos uniformes se dispersam mais facilmente, apesar da baixa velocidade de hidratação, enquanto as partículas na forma de pó se dissolvem mais rapidamente, mas podem aglomerar-se e dificultar o processo de solubilização⁵.

A presença de compostos que competem com as moléculas de alginatos pela água necessária para sua hidratação representa um dos fatores químicos que diminui a solubilidade dos alginatos em água. Estes compostos podem ser açúcares, proteínas, amido e sais de cátions monovalentes, como o cloreto de sódio⁵.

Pequenas concentrações de cátions polivalentes na solução inibem a hidratação dos alginatos e, em concentrações elevadas, estes cátions provocam a precipitação do biopolímero. Este efeito é observado pela difícil solubilização do alginato de sódio em água dura ou em leite, pois ambas contêm Ca^{2+} em concentrações razoáveis⁵.

Em geral, os alginatos são insolúveis em solventes miscíveis com a água, como álcoois e cetonas⁵. Em soluções aquosas (1 %), os alginatos precipitam após adição de aproximadamente 30% destes solventes orgânicos¹².

Devido à presença de grupos carboxila e hidroxila na cadeia polimérica, o ácido algínico apresenta forte interação com diversos íons metálicos. Esta propriedade é muito utilizada em várias aplicações, principalmente na área ambiental, para a remoção de metais de águas residuárias¹³.

1.1.3 Aplicações

As propriedades físicas e químicas descritas anteriormente e a forte interação com metais são responsáveis pela aplicação do ácido algínico e seus sais em diversas áreas; tais como alimentícia, farmacêutica, médica, ambiental e odontológica⁴⁻⁷. A descrição de todos os trabalhos sobre aplicações do ácido algínico tornaria muito extensa esta introdução. Alguns exemplos significativos e representativos destas aplicações são apresentados abaixo.

Alimentos

Na área alimentícia, os alginatos são largamente utilizados por sua capacidade de absorver água, formar gel e poder estabilizante de emulsões, suspensões e espumas. Os principais produtos nos quais os alginatos são adicionados incluem sobremesas geladas, laticínios, produtos de panificação, molhos e temperos para salada, bebidas, e sobremesas em gel. Em sorvetes, os alginatos contribuem para uma textura suave (macia), controlando a formação de cristais de gelo. Também podem ser adicionados para estabilizar sorvetes a base de água, picolés e “milk-shakes”. Os alginatos também são adicionados como estabilizantes em vários produtos de laticínios, incluindo queijos frescos e pastosos e cremes batidos. Os alginatos também são usados para estabilizar pudins e coberturas de padaria, assim como para evitar a aderência do produto no papel da embalagem. Outros produtos de panificação nos quais são adicionados alginatos incluem merengues e recheios de tortas de frutas.

O alginato de propileno glicol é um excelente espessante e estabilizante para temperos de salada engarrafados. Vários molhos para carnes também são estabilizados pelo alginato de propileno glicol. Este alginato também é usado para

suspender a polpa em alguns sucos de frutas, e é usado em cervejas como estabilizante da espuma. O alginato de sódio é aplicado em sobremesas na forma gel que podem ser preparadas em temperatura ambiente, em pudins de preparo rápido, e em manjares que contenham leite ou sólidos de leite, deixando-os macios sem formar uma película externa dura^{4,14,15}.

Tabela 1. Aplicações dos alginatos em alimentos¹⁴

Propriedade	Produto	Efeito
<i>Retenção de água</i>	Alimentos Congelados	Mantém a textura durante o ciclo congelar – degelar
	Recheios Pastosos	Encorpa o produto, amacia e suaviza a textura
	Coberturas	Suspende sólidos e controla a consistência do fluido
	Pudins de Padaria	Previne rachadura e aderência do produto na embalagem
	Misturas em pó	Absorve água ou leite rapidamente
	Merengues	Estabiliza a massa
	Sobremesas congeladas	Protege contra choque térmico
<i>Geleificante</i>	Pudins instantâneos	Permite uma textura firme e melhor liberação do sabor
	Pudins cozidos	Estabiliza o sistema do pudim, firma o corpo, e reduz a perda de líquido
	Recheios de torta	Atua como uma base em gel de água fria, produz um gel macio resistente a uma larga faixa de temperatura; aumenta a liberação do sabor
	Sobremesas em gel	Produce géis claros, firmes e de rápido preparo com água quente ou fria
	Alimentos industrializados	Prove um sistema único de ligações que geleifica rapidamente sob uma vasta faixa de condições
<i>Emulsificante</i>	Temperos para salada	Emulsifica e estabiliza vários tipos
	Molhos para carne	Emulsifica óleos e suspende sólido
<i>Estabilizante</i>	Cerveja	Estabiliza a espuma da cerveja sob condições adversas
	Suco de fruta	Estabiliza a polpa em sucos concentrados ou prontos para beber
	“Milk-shakes”	Provê maciez e cremosidade

Áreas médica e farmacêutica

Por apresentarem estrutura linear, os alginatos também podem ser obtidos em forma de fibras. Desde a década de oitenta, as fibras de alginatos vêm sendo bastante empregadas na indústria de curativos, nos quais suas capacidades de troca iônica e formação de géis são particularmente úteis para o tratamento de feridas purulentas. Nesta aplicação, as propriedades dos alginatos são exclusivas em vários aspectos^{4,16-18}:

- ✓ Por ser um biopolímero, é não-tóxico e seguro para ser usado na superfície e no interior de feridas (biocompatibilidade).
- ✓ Quando o alginato de cálcio, insolúvel em água, entra em contato com o pus da ferida, os íons cálcio são substituídos pelos íons sódio no fluido do corpo, e na forma solúvel podem ter ação hemostática.
- ✓ Conforme os íons cálcio vão sendo substituídos pelos íons sódio, a cadeia de alginato absorve uma grande quantidade de pus e forma um gel, que ajuda a manter uma interface úmida na superfície da ferida.
- ✓ Por ser um polímero natural, o alginato é um recurso renovável com suprimento ilimitado na natureza.

Por dispersar-se rapidamente por inchamento (do inglês “*swelling*”) em água, o ácido algínico tem sido utilizado como desintegrante de tabletes em algumas aplicações específicas. Também tem sido utilizado em alguns alimentos dietéticos, como controlador de apetite; ele incha no estômago quando ingerida quantidade suficiente, e promove uma sensação de saciedade, fazendo com que a pessoa deixe de comer demasiadamente⁴.

Os alginatos têm sido bastante empregados sozinhos ou em combinação com outros polímeros geleificantes na liberação controlada de fármacos e de outras

substâncias químicas. Em algumas aplicações, a substância ativa é colocada dentro de uma microesfera (do inglês “*bead*”) de alginato e é lentamente liberada conforme a esfera entra em contato com o órgão ou tecido adequado para ação da substância. No fluido gástrico, por exemplo, o alginato de sódio hidratado é convertido em um filme poroso e insolúvel de ácido algínico, o que previne a liberação do fármaco no estômago, que ocorre somente depois de atingir a região de pH mais elevado do trato intestinal, na qual o filme de ácido algínico é convertido em uma camada solúvel viscosa que, em combinação com o polímero geleificante, controla a liberação do fármaco por um mecanismo de erosão¹⁹. Recentemente, sistemas de liberação controlada oral empregando microesferas de alginato vêm sendo testados como um meio de liberação de várias drogas⁴.

Odontologia²⁰

Os alginatos são utilizados como moldes em impressões dentárias para a confecção de próteses parciais removíveis, também são usados para a confecção de modelos de estudo, em impressões infantis etc.

Existem diferentes classificações de alginatos para impressões dentárias:

- ✓ *Convencionais* – sem adição de outros materiais, compostos somente por alginato;
- ✓ *Com aditivos* – adição de aditivos para melhorar a superfície dos moldes;
- ✓ *Cromáticos* – adição de indicadores de pH que, por mudança de coloração, indicam o momento em que o molde deve ser colocado ou retirado da boca;

- ✓ *Com óleo de silicone* – adição do óleo para melhorar a reprodução de detalhes e atenuar variações dimensionais;
- ✓ *Com substâncias anti-sépticas* – adição de anti-sépticos para evitar infecções cruzadas.

A principal desvantagem do uso dos alginatos para a impressão dentária é a possibilidade de ocorrerem variações dimensionais, que podem ser provocadas por dois processos contrários, o primeiro denominado de encharcamento (do espanhol “*imbibición*”), e o segundo de sinérese. No processo de encharcamento, o gel de alginato absorve água e aumenta suas dimensões; isso ocorre quando o material fica submerso em água por algum tempo ou quando fica exposto, por muito tempo, em ambientes muito úmidos. Na sinérese, o gel perde água e diminui suas dimensões, podendo ocorrer quando a impressão é deixada sobre a mesa de trabalho, próxima de lâmpadas incandescentes, por muito tempo.

As vantagens da utilização dos alginatos para esse tipo de aplicação incluem o fato de serem materiais econômicos, fáceis de manipular, apresentarem tempo de vida útil adequado e propriedades hidrofílicas.

Meio Ambiente^{13,21}

Uma das principais aplicações dos alginatos no meio ambiente é como bioissorventes para a remoção de metais de águas residuárias.

Os alginatos bioissorventes são preparados, geralmente, na forma de resina de troca iônica à base de alginato de cálcio (CA, abreviada também por CABIER, do inglês “*calcium alginate-based ion-exchange resin*”). Esta resina apresenta uma capacidade de sorção extremamente alta e cinética favorável para remoção de íons

de metais pesados, e tem se apresentado estável sob várias condições químicas e físicas.

Normalmente, os carvões ativados podem absorver íons de metais pesados na quantidade de 0,05 – 0,15 mmol-metal por 1 g de carvão, enquanto a capacidade de absorção da CA pode chegar a 3 mmol (M^{2+})/g(CA).

Em geral, o processo de bioabsorção de metais pesados pode ser explicado considerando-se diferentes tipos de interações químicas e físicas entre os metais em solução e os grupos funcionais presentes no bioabsorvente. Os grupos mais populares são carboxila, fosfato, sulfato, amino, amida e hidroxila.

1.2 Etanolaminas

As etanolaminas são compostos de grande importância e aplicação na indústria farmacêutica, química e de cosméticos²². Entretanto, pouco se conhece a respeito de sua interação com o ácido algínico²³. As fórmulas estruturais das etanolaminas podem ser representadas por

sendo: monoetanolamina (MEA): $m=2$, $n=1$;

dietanolamina (DEA): $m=1$, $n=2$;

trietanolamina (TEA): $m=0$, $n=3$.

1.3 Considerações sobre as técnicas utilizadas

1.3.1 Análise Térmica

A análise térmica foi definida por Mackenzie²⁴ como:

“Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura”.

O campo da análise térmica compreende, atualmente, várias técnicas, entre as quais está a Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma determinada amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura^{25,26}. Embora dependa de inúmeros fatores experimentais²⁵⁻²⁸, quando associada a outras técnicas instrumentais, adquire aplicabilidade quase ilimitada, possibilitando investigar profundamente a estrutura das mais variadas substâncias e materiais²⁸. Parâmetros cinéticos como energia de ativação (E), fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e tempo de vida de substâncias podem ser obtidos por curvas TG²⁹.

Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Análise Térmica Diferencial acompanha-se a variação da temperatura da amostra em relação a um material que não apresenta absorção ou liberação de calor (termicamente inerte), denominado referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura^{25,28,30}.

A Calorimetria Exploratória Diferencial, juntamente com TG e DTA, é uma das técnicas termoanalíticas mais utilizadas. Por meio dela, acompanha-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento^{25,28,30}. Detalhes instrumentais e operacionais podem ser encontrados nas referências 25, 28 e 30.

1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)

A espectroscopia é uma área da química que envolve técnicas baseadas na análise da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por substâncias químicas³¹.

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se na absorção de radiação infravermelha por moléculas de uma determinada substância. Esta técnica é útil para investigar a presença de grupos funcionais em um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectro de infravermelho, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido³².

1.3.3 Análise Elementar (EA)

Atualmente, existe uma variedade de instrumentos automáticos para a análise de um ou mais elementos comumente encontrados em compostos orgânicos, incluindo carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Todos esses instrumentos estão baseados na oxidação dos compostos orgânicos em alta temperatura, que converte os elementos de interesse em moléculas gasosas³³.

Em alguns instrumentos, os gases são separados em uma coluna cromatográfica, enquanto outras separações estão baseadas em absorvedores específicos. Na maioria dos instrumentos, a detecção da condutividade térmica serve para completar as determinações. Geralmente, estão equipados com dispositivos que automaticamente carregam amostras de massa determinada para a área de combustão³³.

1.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (^{13}C – NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência de cerca de 4 a 900 MHz. Diferentemente das absorções no ultravioleta, visível e infravermelho, núcleos dos átomos, em vez, de elétrons externos, estão envolvidos no processo de absorção. Adicionalmente, para se fazer com que os núcleos desenvolvam os estados de energia necessários para que a absorção aconteça, é preciso colocar o analito em um campo magnético intenso³³.

A NMR é uma das ferramentas mais poderosas disponíveis para químicos e bioquímicos para elucidar a estrutura de espécies químicas. A técnica é útil também para a determinação quantitativa da espécie absorvente³³.

No caso da ^{13}C – NMR, os núcleos que absorvem radiação são os dos átomos de carbono-13. A baixa abundância natural do isótopo (1,1%) e a pequena razão giromagnética, que é cerca de 0,25 vezes a do hidrogênio, são responsáveis pela baixa intensidade do sinal do núcleo do carbono-13. Esses fatores combinam-se para tornar a ^{13}C – NMR cerca de 6 mil vezes menos sensível que a NMR de hidrogênio (^1H -NMR)³³.

1.3.5 Análise por Difração de Raios X (XRD)

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimento de onda dos raios X vai de cerca de 10^{-5} Å até 100 Å. A espectroscopia de raios X convencional utiliza raios X na região de 0,1 Å até 25 Å³³.

Da mesma forma que para as outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa resulta no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto destrutiva como construtiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem da grandeza que o comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração³³.

1.4 Revisão Bibliográfica: análise térmica do ácido algínico e seus derivados

Devido à importância do ácido algínico e de seus sais na indústria em geral e na alimentícia em particular, existe na literatura um número muito grande de publicações a respeito destes compostos, no entanto, são poucos os trabalhos que descrevem o comportamento térmico destes materiais, e não foram encontrados trabalhos sobre compostos formados entre o ácido algínico e as etanolaminas.

Aqui, são descritos apenas os artigos mais relevantes para o desenvolvimento do trabalho, envolvendo análise térmica do ácido algínico e seus derivados.

Em 1993, Said e Hassan³⁴ estudaram a decomposição térmica de géis de alginatos divalentes usando TG e DTA. Segundo os autores, a decomposição térmica dos alginatos de metais divalentes ocorre via formação de oxalato metálico como fragmentos intermediários, resultando em óxidos metálicos, em torno de 600 °C. Os compostos foram caracterizados por IR e os espectros apresentaram bandas intensas em aproximadamente 1600 e 1400 cm⁻¹, atribuídas às vibrações simétricas e assimétricas dos grupos carboxílicos.

Em 1994, Said, Adb El-Whab e Hassan³⁵ estudaram a decomposição térmica dos alginatos de Ag⁺, Se⁴⁺ e UO₂²⁺ por TG e DTA, bem como sua condutividade

elétrica, após a caracterização por IR. Os resultados mostraram que as decomposições destes compostos ocorreram via formação de oxalatos metálicos como fragmentos intermediários.

Em 1995, Nakamura *et al.*³ estudaram as propriedades térmicas de filmes de alginatos insolúveis em água, contendo cátions di e trivalentes. Os resultados mostraram que as moléculas de alginato formam uma grande quantidade de estruturas compactas. A mudança na estrutura do filme de alginato, durante a troca iônica, foi investigada pela temperatura de transição vítrea (T_g) e capacidade calorífica (C_p), usando DSC. A T_g dos alginatos decresceu na seguinte ordem: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Na^+$. A C_p dos alginatos obedeceu a seguinte ordem: $Na^+ > Fe^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Al^{3+}$. Os autores concluíram que os valores de T_g e C_p dependem do raio iônico dos cátions.

A importância do comportamento de moléculas de água presentes em polímeros hidrofílicos foi estudada em 1998, por Hatakeyama e Hatakeyama³⁶. A relação entre a quantidade de água presente e as propriedades térmicas foi o início para melhor entender os polímeros hidrofílicos, segundo estes autores.

Em 2002, Khairou³⁷ estudou a cinética de decomposição térmica dos alginatos de Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} por TG e DTG em atmosfera de ar. Os parâmetros cinéticos foram determinados por diferentes modelos, na tentativa de propor o mecanismo de decomposição dos referidos compostos. As curvas TG/DTG apresentaram três etapas de perda de massa. A desidratação ocorreu na primeira etapa, seguida da decomposição do complexo formado nas etapas subseqüentes. A energia de ativação e a temperatura máxima de decomposição evidenciaram que a estabilidade dos alginatos diminuiu, obedecendo a seguinte ordem: $Hg > Cd \cong Pb > Sn$.

Em 2004, Zohuriaan e Shokrolahi³⁸ estudaram o comportamento térmico de

várias gomas industriais, incluindo o alginato de sódio, por meio de TG e DSC sob atmosfera de nitrogênio. Os resultados mostram que os diferentes polissacarídeos exibem comportamentos térmicos distintos devido a diferenças estruturais e funcionais. Os autores conseguiram determinar uma ordem de estabilidade térmica para as gomas investigadas. O alginato de sódio apresentou-se menos estável que a quitosana, carboximetilcelulose, metilcelulose e goma xantana, e mais estável que a goma arábica e a hidroxietilcelulose.

Recentemente³⁹⁻⁴⁰, estudos preliminares sobre o comportamento térmico do ácido algínico e seus sais com cátions de metais alcalinos, alcalino-terrosos e amônio foram realizados. Após a síntese dos sais, a caracterização foi feita utilizando-se espectroscopia na região do infravermelho (IR) e análise elementar. Nestes estudos, fez-se uma avaliação do comportamento térmico destes compostos utilizando-se TG e DSC.

2 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho envolve a síntese, a caracterização, e os estudos termoanalíticos do ácido algínico e de seus sais de metais alcalinos, alcalino-terrosos, amônio, mono-, di- e trietanolamônio.

Os objetivos gerais do trabalho são:

- ✓ Sintetizar os alginatos de lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, amônio e os sais de mono-, di- e trietanolamônio, a partir do ácido algínico comercial.
- ✓ Caracterizar os compostos por análise elementar e por espectroscopia na região do infravermelho (IR).
- ✓ Determinar o grau de substituição de H^+ pelos íons etanolamônio na cadeia polimérica utilizando-se ^{13}C – NMR.
- ✓ Caracterizar as etapas de decomposição térmica dos compostos e seus intermediários, utilizando-se técnicas termoanalíticas (TG/DTG), difração de raios X e IR.
- ✓ Observar, a partir das curvas DSC, mudanças físico-químicas decorrentes da substituição do ácido algínico com os íons metálicos, com os íons amônio e os íons etanolamônio.

Estes estudos se justificam, pois faltam avaliar termicamente o ácido algínico e seus sais derivados no que diz respeito à determinação e observação dos efeitos dos diferentes cátions metálicos nos parâmetros cinéticos da decomposição térmica em fase sólida, melhor definir os perfis térmicos e, ainda, caracterizar intermediários e produtos finais de decomposição térmica.

Considerando-se que as etanolaminas são bases, neste trabalho preparou-se os sais destas aminas com o ácido algínico para a investigação de suas propriedades térmicas.

O entendimento das interações entre os biopolímeros e estas aminas poderá servir de modelo para problemas mais complexos, como a liberação controlada de fármacos, assim como a retirada de poluentes orgânicos de águas contaminadas.

Os estudos termoanalíticos desenvolvidos neste trabalho podem auxiliar no entendimento do comportamento destes alginatos, quando utilizados nas diversas aplicações, considerando etapas térmicas envolvidas no processamento industrial.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Para a realização deste trabalho, utilizou-se como reagentes o ácido algínico (Halg - Aldrich), hidróxidos de lítio (LiOH - Merck), de sódio (NaOH - Merck), de potássio (KOH - Merck), de amônio (NH₄OH - Merck), de cálcio [Ca(OH)₂ - Synth] e de bário [Ba(OH)₂.8H₂O - Synth], carbonato de estrôncio (SrCO₃ - Riedel-de-Haën), carbonato básico de magnésio [4MgCO₃.Mg(OH)₂.4H₂O - Synth], monoetanolamina (J. T. Baker), dietanolamina (Mallinckrodt) e trietanolamina (Merck).

Empregou-se o alginato de sódio (Naalg - Aldrich) para a otimização do procedimento de retirada de água dos alginatos.

Para a purificação do ácido algínico comercial utilizou-se solução de hidróxido de sódio (NaOH - Merck) e solução de ácido clorídrico (HCl - J. T. Baker), ambas na concentração de aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.

Utilizou-se brometo de potássio (Spectrum) de grau espectroscópico no preparo das pastilhas para análise por IR.

Os alginatos solúveis em água foram precipitados em solução aquosa de etanol (Synth), com exceção dos alginatos de lítio e de sódio, que foram precipitados em solução aquosa de acetona (Synth).

No preparo das soluções foi utilizada água destilada em destilador tipo Pilsen, seguida de nova destilação em destilador de quartzo.

3.2 Otimização do procedimento de retirada de água dos alginatos

Por meio desta interação com as moléculas de água, as propriedades físicas dos polímeros, como as propriedades térmicas, são notavelmente influenciadas.

Esta etapa do trabalho foi realizada para estabelecer o procedimento mais eficiente na retirada de água das amostras de alginatos.

Para isso, amostras de alginato de sódio (Naalg) comercial foram submetidas, em triplicata, a três diferentes procedimentos de retirada de água:

- 1) 0,100 g de Naalg secas em estufa sob pressão reduzida por 24 horas;
- 2) 0,100 g de Naalg congeladas em N₂ líquido e liofilizadas por 14 horas;
- 3) 0,100 g de Naalg congeladas em N₂ líquido e liofilizadas por 24 horas.

As amostras, após serem retiradas da estufa e do liofilizador, foram levadas imediatamente para a termobalança, sendo o teor de água determinado por Termogravimetria (TG). Para minimizar a absorção de água pelas amostras durante a pesagem, a manipulação das mesmas foi feita sob a luz de uma lâmpada incandescente, de 60 Watts de potência, localizada próxima da termobalança, para diminuir a umidade nas vizinhanças.

A eficiência de cada procedimento pôde ser calculada comparando-se as curvas termogravimétricas (curvas TG) das amostras “secas” com as curvas TG das amostras de Naalg comercial (sem secagem ou liofilização), também feitas em triplicata.

As curvas TG foram obtidas no módulo SDT – Q600 da TA Instruments, sob atmosfera de ar sintético, à vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, no intervalo de temperatura entre 25 e 800 °C, utilizando-se aproximadamente 7 mg de amostra, em suporte de alumina.

3.3 Purificação do Halg

Para a purificação do Halg dissolveu-se 5 g do polímero comercial em 50 mL de água e adicionou-se 100 mL de solução de NaOH aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para a solubilização do polímero na forma do sal de sódio. Manteve-se a solução sob agitação durante 3 horas, em seguida adicionou-se, lentamente, 120 mL de solução de HCl aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e deixou-se sob agitação durante 24 horas. Observou-se a precipitação do Halg, que foi filtrado em papel quantitativo e lavado, com água, até a ausência de cloreto, cujo teste foi feito com solução de nitrato de prata. Após a obtenção, o ácido algínico foi liofilizado por 24 horas, manipulado sob a lâmpada incandescente de 60 Watts, e mantido em dessecador à pressão reduzida sobre sílica gel para ser utilizado nas sínteses dos alginatos.

Durante o período de trabalho, amostras adicionais de ácido algínico foram purificadas conforme a quantidade necessária para as sínteses dos sais.

3.4 Síntese dos alginatos de metais alcalinos

O procedimento de síntese utilizado nesta etapa foi desenvolvido segundo procedimento descrito por Segato⁴¹, e baseia-se na reação de neutralização entre o ácido algínico purificado e os hidróxidos dos cátions correspondentes. Em todas as sínteses, utilizou-se quantidades estequiométricas do ácido algínico e dos respectivos hidróxidos. As massas exatas utilizadas neste trabalho são apresentadas a seguir.

3.4.1 Alginato de Lítio (*Lialg*)

Pesou-se 1,94 g de ácido algínico, que foram suspensos em água suficiente para sua dispersão e agitou-se a solução durante 3 horas. Em seguida, adicionou-se 0,29 g de hidróxido de lítio e manteve-se a solução sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente.

O *Lialg* é solúvel em água e foi precipitado em solução H_2O :acetona 50 % (v/v). O sal também precipita em solução H_2O :etanol 50 % (v/v), no entanto, a precipitação é mais lenta neste meio.

3.4.2 Alginato de Sódio (*Naalg*)

Pesou-se 1,98 g de ácido algínico, que foram suspensos em água suficiente para sua dispersão e agitou-se a solução durante 3 horas. Em seguida, adicionou-se 0,44 g de hidróxido de sódio e manteve-se a solução sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente.

O *NaAlg*, assim como o *Lialg*, é solúvel em água e foi precipitado em solução H_2O :acetona 50 % (v/v). Este sal também precipita em solução H_2O :etanol 50 % (v/v), no entanto, a precipitação também é mais lenta neste meio.

3.4.3 Alginato de Potássio (Kalg)

Pesou-se 1,64 g de ácido algínico, que foram suspensos em água suficiente para sua dispersão e agitou-se a solução durante 3 horas. Em seguida, adicionou-se 0,58 g de hidróxido de potássio e manteve-se a solução sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente.

O Kalg, assim como os alginatos de lítio e sódio, é solúvel em água. No entanto, ao contrário dos demais, precipitou mais rapidamente em solução H_2O :etanol 50 % (v/v), que na mistura H_2O :Acetona 50 % (v/v).

Após a precipitação, os sais de metais alcalinos foram filtrados sob pressão reduzida, em papel quantitativo, e lavados até a neutralidade do filtrado, que foi testado com o indicador ácido-base azul de bromotimol.

Os compostos foram liofilizados por 24 horas, manipulados sob a lâmpada incandescente de 60 Watts, e mantidos em dessecador à pressão reduzida sobre sílica gel até as próximas etapas do trabalho.

O rendimento das sínteses dos alginatos de metais alcalinos foi aproximadamente 80 %.

3.5 Estudo da síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos

Este estudo foi realizado para determinar o tempo de reação necessário para a síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos. Para isso, utilizou-se como referência o alginato de estrôncio, que é obtido a partir da reação do Halg com o carbonato de estrôncio; enquanto os alginatos de cálcio, bário e magnésio são obtidos utilizando-se como bases os hidróxidos de cálcio e bário e o carbonato básico de magnésio, respectivamente.

A reação foi feita em um reator de vidro encamisado, conectado a um banho termostático com o ajuste da temperatura em 40 °C, para facilitar a eliminação de dióxido de carbono e deslocar o equilíbrio para a formação do alginato, segundo a reação

Adicionou-se ao reator 1,60 g de Halg purificado, e suspendeu-o em 200 mL de água; a solução foi mantida sob agitação por 3 horas a temperatura ambiente, para a dispersão completa do polímero. Em seguida, ajustou-se a temperatura para 40 °C, e adicionou-se 0,64 g de carbonato de estrôncio. O sistema foi mantido sob agitação por 7 dias; e foram retiradas alíquotas de 50 mL no primeiro, segundo, terceiro, quinto e no último dia de reação.

Cada alíquota foi filtrada em papel de filtro quantitativo e o precipitado foi lavado até a ausência de estrôncio no filtrado, testada com ácido sulfúrico diluído. Em seguida, o composto foi liofilizado por 24 horas.

Os compostos obtidos em cada alíquota foram caracterizados por EA, IR e por TG para verificar se houve a substituição dos prótons do ácido algínico pelos cátions Sr^{2+} , formando o alginato de estrôncio.

As curvas TG foram obtidas no módulo SDT – Q600 da TA Instruments, sob atmosfera de ar sintético, à vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, no intervalo de temperatura entre 25 e 1000 °C, utilizando-se aproximadamente 5 mg de amostra, em suporte de alumina.

3.6 Síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos

Preparou-se os alginatos de metais alcalino-terrosos de acordo com o procedimento descrito para o alginato de estrôncio; e baseando-se nos resultados deste estudo, utilizou-se o tempo de reação de 2 dias, ou seja, de 48 horas, variando-se as massas dos reagentes utilizados e o procedimento de retirada de água, que, neste caso, foi a liofilização dos compostos por 24 horas. Assim como na síntese dos alginatos de metais alcalinos, utilizou-se quantidades estequiométricas do ácido algínico e dos respectivos hidróxidos ou carbonatos. As massas exatas utilizadas são apresentadas a seguir.

3.6.1 Alginato de magnésio $[Mg(alg)_2]$

Utilizou-se 2,81 g de Halg e 0,75 g de carbonato básico de magnésio $[4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O]$.

Dos alginatos de metais alcalino-terrosos, o $Mg(alg)_2$ é o único solúvel em água, e requer a etapa de precipitação na sua obtenção, que foi feita em solução H_2O :etanol 50 % (v/v).

3.6.2 Alginato de cálcio $[Ca(alg)_2]$

Utilizou-se 2,71 g de Halg e 0,57 g de hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$.

3.6.3 Alginato de estrôncio $[Sr(alg)_2]$

Utilizou-se 2,41 g de Halg e 1,01 g de carbonato de estrôncio ($SrCO_3$).

3.6.4 Alginato de bário [$Ba(alg)_2$]

Utilizou-se 2,17 g de Halg e 1,94 g de hidróxido de bário [$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$].

Os sais de metais alcalino-terrosos foram filtrados sob pressão reduzida, em papel de filtro quantitativo, e lavados com etanol até a ausência dos respectivos cátions no filtrado. Após a obtenção, os alginatos foram liofilizados por 24 horas, manipulados sob a lâmpada de 60 Watts, e mantidos em dessecador à pressão reduzida sobre sílica gel para serem utilizados nas próximas etapas do trabalho.

O rendimento das sínteses dos alginatos de metais alcalino-terrosos foi aproximadamente 60 %.

3.7 Síntese dos alginatos de amônio, mono di e trietanolamônio

Estas sínteses são baseadas na reação, a temperatura ambiente, entre o ácido algínico e as aminas correspondentes, formando os respectivos sais de amônio quaternário. Assim como nas demais sínteses, utilizou-se quantidades estequiométricas do ácido algínico, do hidróxido de amônio e das respectivas etanolaminas.

3.7.1 Alginato de amônio (NH_4alg)

Pesou-se 1,82 g de ácido algínico, que foram suspensos em água suficiente para sua dispersão e agitou-se a solução durante 3 horas. Em seguida, adicionou-se 0,85 mL de hidróxido de amônio e manteve-se a solução sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente.

Como o NH_4alg é muito solúvel em água, foi necessário evaporar metade do volume da solução em um evaporador rotatório, tomando-se o cuidado de não

passar de 40 °C para não ocorrer a plastificação do material¹. O sal foi precipitado em solução H₂O:etanol 65% (v/v), em seguida foi filtrado sob pressão reduzida, em papel quantitativo, e lavado com etanol até a neutralização do filtrado, que foi testado com o indicador ácido-base azul de bromotimol.

3.7.2 *Alginato de monoetanolamônio (MEAalg)*

Pesou-se 1,92 g de ácido algínico, que foram suspensos em água suficiente para sua dispersão e agitou-se a solução durante 3 horas. Em seguida, adicionou-se 1,02 g de monoetanolamina, o que corresponde a aproximadamente 1 mL, e manteve-se a solução sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente.

O MEAalg também é solúvel em água, e foi precipitado em solução H₂O:etanol 50% (v/v), sem a necessidade de diminuir o volume de água da amostra por evaporação.

O alginato foi filtrado em papel de filtro quantitativo, sob pressão reduzida, e lavado com etanol até a neutralização do filtrado.

3.7.3 *Alginato de dietanolamônio (DEAalg)*

Pesou-se 2,50 g de ácido algínico, que foram suspensos em água suficiente para sua dispersão e agitou-se a solução durante 3 horas. Em seguida, adicionou-se 1,50 g de dietanolamina, o que corresponde a aproximadamente 1,4 mL, e manteve-se a solução sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente.

O sal obtido, por ser solúvel em água, foi precipitado em solução H₂O:etanol 50 % (v/v), em seguida foi filtrado e lavado com etanol até a neutralização.

3.7.4 Alginato de trietanolamônio (TEAalg)

Pesou-se 2,17 g de ácido algínico, que foram suspensos em água suficiente para sua dispersão e agitou-se a solução durante 3 horas. Em seguida, adicionou-se 1,83 g de trietanolamina, o que corresponde a aproximadamente 1,6 mL, e manteve-se a solução sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente.

O TEAalg, assim como os demais sais de etanolamônio, foi precipitado em solução H₂O:etanol 50 % (v/v), em seguida foi filtrado e lavado com etanol até a neutralização.

Após a obtenção, os sais de amônio e etanolamônio foram liofilizados por 24 horas, manipulados sob a lâmpada incandescente, e mantidos em dessecador à pressão reduzida sobre sílica gel até serem utilizados nas próximas etapas do trabalho.

O rendimento das sínteses dos alginatos de amônio, mono, di e trietanolamônio foi aproximadamente 60 %.

3.8 Caracterização dos compostos por espectroscopia na região do infravermelho (IR)

Amostras liofilizadas de 1,00 mg do composto a ser analisado e 100 mg de brometo de potássio (KBr) foram maceradas, sob a lâmpada incandescente, preparadas em forma de pastilhas com auxílio de uma prensa, e então, analisadas, uma a uma, por IR, de 4000 a 400 cm⁻¹, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo 5SXC, da Nicolet, com resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos para a confirmação das sínteses dos alginatos a partir do ácido algínico.

3.9 Caracterização dos compostos por Análise Elementar (EA)

Além da caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, as amostras foram caracterizadas por análise elementar (EA). As análises foram feitas em um aparelho do tipo CHNS-O, modelo EA-1110, da CE Instruments.

3.10 Determinação do grau de substituição nos sais de mono-, di- e trietanolamônio por ^{13}C – NMR

Obteve-se os espectros de ^{13}C – NMR dos alginatos de mono-, di- e trietanolamônio buscando-se determinar o grau de substituição de H^+ pelos íons etanolamônio na cadeia biopolimérica.

As medidas foram feitas em fase sólida, em um espectrômetro INOVA-800, da Varian, operando na frequência de ressonância do núcleo de ^{13}C , 75,43 MHz. Utilizou-se 200 mg de amostra, na forma de pó, com tempo de aquisição de aproximadamente 8 horas para as amostras de Halg e MEAalg, e de aproximadamente 24 horas para as amostras de DEAalg e TEAalg. O tempo de relaxação utilizado foi 8 segundos e largura de pulso de 36° . Os espectros foram obtidos em relação ao valor do pico de tetrametilsilano (TMS) como referência para 0 ppm.

Os espectros foram obtidos com o propósito de integração de área para fins quantitativos.

Uma tentativa de determinar a forma dos picos de ^{13}C – NMR foi feita considerando-se a linha de base do espectro e traçando-se prolongamentos das frações ascendentes (ou descendentes) dos picos em consideração.

Este procedimento foi feito manualmente, pois os ajustes de linha base não permitem um tratamento confiável usando-se os programas computacionais

convencionais, e ainda porque não se tinha em mãos, até o momento da redação deste trabalho, os arquivos eletrônicos com os dados das análises de algumas amostras. No entanto, os espectros impressos de todas as amostras estavam disponíveis, possibilitando o tratamento dos dados.

Após estimar os contornos dos picos sobrepostos, uma linha média foi traçada para definir os perfis de sobreposição e recortou-se os papéis seguindo estes perfis. Finalmente, os pedaços de papel, representando cada pico, foram pesados em balança analítica para estimar a área de cada um deles, usando-se uma amostra de papel com área conhecida.

3.11 Estudos termooanalíticos

3.11.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O comportamento térmico dos compostos foi investigado por TG/DTG e DTA, buscando-se determinar a estabilidade térmica, as etapas de decomposição térmica e as variações de temperatura decorrentes de mudanças físicas ou químicas da amostra.

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas em um módulo simultâneo SDT Q-600 da TA Instruments, sob atmosferas dinâmicas de ar sintético e de nitrogênio. A vazão utilizada para cada gás foi 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo máximo de temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, variando de acordo com a estabilidade do resíduo. Utilizou-se suporte de amostra de alumina, massa de amostra de aproximadamente 4 mg.

3.11.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas por DSC em temperatura sub-ambiente, de -50 até 150 °C, quando ocorre a decomposição do biopolímero, para investigar a ocorrência de variações entálpicas, conseqüentes de processos físicos ou químicos.

As curvas DSC foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial Q-10 da TA Instruments, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, à vazão de 50 mL min⁻¹, em suporte de amostra de alumínio tampado com furo central, massa de amostra de aproximadamente 3 mg, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e intervalo de temperatura de -50 °C a 150 °C.

3.12 Obtenção e caracterização dos resíduos metálicos

Sendo a termogravimetria uma técnica quantitativa, se faz necessário o uso de técnicas auxiliares para caracterizar os intermediários estáveis e/ou os resíduos de decomposição térmica das amostras.

Devido à pequena quantidade de resíduo das curvas TG, os mesmos foram obtidos de forma preparativa, simulando-se as condições experimentais da TG, em um forno Alumini Top, da EDG, em quantidade suficiente para caracterização por IV. Para isso, cerca de 200 mg de cada amostra de alginato foram aquecidas até a temperatura correspondente ao resíduo na curva TG, sob atmosfera dinâmica de ar.

Os resíduos dos alginatos de metais alcalinos foram obtidos em cadinhos de porcelana de 10 mL, e os resíduos dos alginatos de metais alcalino-terrosos foram obtidos em cadinhos de níquel de 30 mL.

Após a obtenção, os resíduos foram caracterizados por IR, de 4000 a 400 cm⁻¹, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier,

modelo 5SXC, da Nicolet, com resolução de 4 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr (1 %, m/m).

Em alguns casos, os resíduos foram caracterizados também por difração de raios X, obtida em um gerador Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, com goniômetro horizontal multipurpose, utilizando-se o método do pó. O banco de dados JADE 5.0 MDI foi usado para identificar os difratogramas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização do procedimento de retirada de água dos alginatos

Os alginatos são biopolímeros que apresentam em sua estrutura grupos hidroxila e carboxila, responsáveis pela forte interação destes compostos com moléculas de água, sendo classificados como polímeros hidrofílicos.

Devido à força das interações com a estrutura polimérica, as moléculas de água adsorvidas apresentam propriedades diferentes, sendo classificadas como água congelável, água ligada congelável e água ligada não-congelável, segundo ordem crescente de força de interação. A dificuldade de remoção destas moléculas de água varia dependendo do tipo de interação com o biopolímero³⁶.

O teor de água presente nas amostras de Naalg comercial (sem secagem ou liofilização), secas em estufa por 24 horas e liofilizadas por 14 e 24 horas, foi determinado por meio das curvas termogravimétricas e suas derivadas (DTG) apresentadas nas Figuras 3a – 3d. Três curvas foram obtidas para melhor avaliação estatística dos resultados.

Figura 3a. Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg comercial, sem secagem ou liofilização para 3 amostras.

Figura 3b. Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg secas em estufa sob pressão reduzida por 24 horas, para 3 amostras.

Figura 3c. Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg liofilizadas por 14 horas, para 3 amostras.

Figura 3d. Curvas TG(—) e DTG(---) das amostras de Naalg liofilizadas por 24 horas, para 3 amostras.

As curvas TG obtidas para três amostras submetidas ao mesmo tratamento mostram que, mesmo com todos os cuidados de manipulação sob lâmpada incandescente, há ligeira absorção de água, que resulta em pequenas diferenças nas curvas.

A partir dos teores de água determinados pelas curvas TG, avaliou-se a eficiência de cada procedimento utilizado para a retirada de água das amostras. Tanto os valores de eficiência, como as porcentagens e mols de água, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de teor e mols de hidratação das amostras de Naalg, e eficiência dos procedimentos de secagem

Amostra Naalg	Tempo de secagem/liofilização (horas)	Hidratação (mols H ₂ O)	Hidratação (%)	Eficiência da secagem (%)	Eficiência Média ± Desvio Padrão(%)
Comercial	0	1,98	15,25	---	---
(sem	0	2,00	15,42	---	
tratamento)	0	1,79	14,02	---	
Estufa à vácuo	24	0,72	6,11	60,38	52 ± 8
	24	0,92	7,75	49,74	
	24	1,01	8,38	45,65	
Liofilizador	14	0,87	7,37	52,20	50 ± 3
	14	0,98	8,22	46,69	
	14	0,90	7,55	51,04	
	24	0,74	6,30	59,14	57 ± 2
	24	0,79	6,67	56,74	
	24	0,80	6,82	55,77	

Pelos valores da tabela acima, observa-se que entre os procedimentos empregados neste estudo a liofilização por 24 horas foi o procedimento mais eficiente, com secagem da ordem de 57 ± 2 % e menor desvio padrão entre três determinações sucessivas.

Além de ser mais eficiente que a secagem em estufa, a liofilização não oferece risco de degradação do polímero por exposição prolongada a temperaturas acima da temperatura ambiente.

O teor restante de água, que não foi retirado por liofilização nem por secagem em estufa, pode ser classificado como o teor de água não-congelável presente na

estrutura do alginato, representando as moléculas de água mais fortemente retidas na matriz biopolimérica³⁶.

Embora não seja possível retirar toda a água dos compostos, como foi verificado neste estudo, é importante determinar a quantidade de água restante, uma vez que esta pode interferir nas aplicações dos compostos, principalmente em estudos térmicos e quantitativos. A TG é uma técnica adequada para este fim.

4.2 Estudo da síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos

No ensaio feito para avaliar o tempo de reação entre os metais alcalino-terrosos e o Halg, usou-se o SrCO_3 como modelo para a reação que envolve dois sólidos brancos produzindo um terceiro sólido branco, o que torna difícil visualizar o final da reação.

Os compostos obtidos nos diferentes tempos de reação foram caracterizados por Análise Elementar, IR e por Termogravimetria para verificar se houve a substituição dos prótons do ácido algínico pelos cátions Sr^{2+} , formando o alginato de estrôncio.

Os resultados obtidos por EA são apresentados na Tabela 3. Para a obtenção dos valores calculados foram considerados os teores de hidratação das amostras, determinados por TG.

Apesar de que os teores de C e H estão relativamente próximos do esperado, observa-se que os valores calculados para C são sistematicamente maiores que os experimentais, e o inverso ocorre para o H. Isto sugere um certo grau de hidratação durante a manipulação das amostras, apesar dos cuidados tomados durante o experimento, e mostra que a análise elementar não funciona bem nestes casos, devido ao processo de manipulação envolvido.

Tabela 3. Teores de carbono e hidrogênio experimentais e calculados para amostras de alginato de estrôncio obtidas em diferentes tempos de reação

Amostra (dias)	Experimental (calculado) (%)			
	C		H	
1	27,57	(28,78)	3,34	(2,82)
2	28,29	(29,30)	3,79	(2,88)
3	28,26	(29,30)	4,27	(2,88)
5	27,44	(29,30)	3,92	(2,88)
7	27,27	(29,61)	4,29	(2,90)

Os espectros de IR dos compostos obtidos em diferentes tempos de reação são apresentados na Figura 4.

Figura 4. Espectros de IR dos compostos obtidos em diferentes tempos de reação.

Os espectros dos compostos apresentam bandas nos mesmos valores de número de onda, sugerindo que o mesmo sal é obtido nos diferentes tempos de síntese. E ainda, são observadas as bandas características de alginato, as mesmas apresentadas no espectro do alginato de sódio comercial, como será apresentado mais adiante.

As curvas TG e DTG dos compostos são apresentadas na Figura 5.

Figura 5. Curvas TG(—) e DTG(---) dos compostos obtidos após 1, 2, 3, 5 e 7 dias de reação entre Halg e SrCO_3 , obtidas sob atmosfera de ar sintético (vazão 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se aproximadamente 5 mg de amostra, em suporte de alumina.

Os compostos apresentaram curvas TG com perfis de decomposição térmica parecidos, e pelas curvas DTG, observa-se que os compostos apresentaram eventos térmicos semelhantes. Pequenas diferenças nas curvas DTG para 1 e 3 dias foram observadas. A partir deste resultado, pode-se concluir que o mesmo sal é obtido nos diferentes tempos de reação, com pequenas diferenças de comportamento entre 500 e 700 °C, que podem ser atribuídas a resíduos de carbonatos ou material orgânico do biopolímero.

Para confirmar que este sal é o alginato de estrôncio, calculou-se, por meio das curvas TG, a quantidade de água de cada amostra e os resíduos esperados em diferentes temperaturas, considerando-se a decomposição do sal até a formação de carbonato de estrôncio a 700 °C, e a formação de óxido de estrôncio a 900 °C¹².

Na Tabela 4, são apresentados teores percentuais e número de moléculas de hidratação das amostras, os valores experimentais e os calculados para os resíduos em diferentes temperaturas, assim como o erro das medidas. Para a obtenção dos valores calculados levou-se em consideração o teor de água presente nas amostras, de acordo com as curvas TG.

Tabela 4. Valores de teor percentual e moléculas de hidratação das amostras, além dos valores experimentais e calculados dos resíduos em 700 °C e 900 °C [Calc. = calculado (para SrCO₃ e SrO, respectivamente); Exp.= experimental]

Amostra (dias)	Hidratação (%)	Hidratação (moléc. de H ₂ O)	SrCO ₃ 700 °C (%)		Erro (%)	SrO 900 °C (%)		Erro (%)
			Calc.	Exp.		Calc.	Exp.	
1	12,27	3,4	29,46	31,34	6,38	20,76	21,50	3,56
2	10,02	2,7	30,22	32,45	7,37	21,30	23,43	10,00
3	11,58	3,2	29,67	28,97	2,36	20,91	20,23	3,25
5	10,65	3,0	29,89	32,48	8,67	21,06	21,81	3,56
7	10,42	2,7	30,20	32,81	8,64	21,28	23,16	8,83

Aparentemente, não há diferenças significativas em deixar a mistura reacional reagir entre 1 e 7 dias. Assim, optou-se por reagir durante 2 dias, para garantir a substituição e economizar tempo. Os erros observados em todas as medidas variam aleatoriamente, e podem estar relacionados à presença de cinzas nos resíduos de decomposição térmica e à presença de carbonato no caso dos resíduos considerados como sendo óxido de estrôncio em 900 °C.

4.3 Caracterização dos compostos por espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A caracterização dos compostos por espectroscopia na região do infravermelho foi feita para avaliar os efeitos estruturais provocados pela reação de preparação dos alginatos e estimar se houve ou não sua síntese.

Os espectros dos alginatos sintetizados e do ácido algínico purificado são apresentados nas Figuras 6a – 6c, enquanto o espectro do alginato de sódio comercial é apresentado separadamente na Figura 6d.

Figura 6a. Espectros de IR do Halg e dos sais de metais alcalinos.

Figura 6b. Espectros de IR do Halg e dos sais de metais alcalino-terrosos.

Figura 6c. Espectros de IR do Halg e dos sais de amônio e etanolamônio.

Figura 6d. Espectro de IR do Naalg comercial.

Comparando-se os espectros de infravermelho dos alginatos sintetizados com os espectros do ácido algínico e do alginato de sódio comercial, pode-se observar que o espectro de IR do Halg apresenta as bandas características de ácidos carboxílicos³²: banda intensa na região de $1725 \pm 65 \text{ cm}^{-1}$ resultante da deformação axial da ligação C=O; banda de média intensidade na região de $1395 \pm 55 \text{ cm}^{-1}$ resultante da deformação angular no plano do grupo OH....O, esta banda pode se acoplar com a banda de deformação axial da ligação C-O, que resulta em uma banda de intensidade moderada na região de $1250 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$; e, banda larga com máximo de absorção na região de $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ resultante da deformação axial do grupo OH.

Quando um ácido carboxílico transforma-se em carboxilato, as ligações C=O e C-O são substituídas por duas ligações equivalentes C-O, as quais são intermediárias em constante de força entre C=O e C-O. Portanto, o íon carboxilato apresenta duas bandas características, uma das quais é intensa, proveniente da deformação axial assimétrica da ligação C-O e aparece entre 1650 e 1550 cm^{-1} . A outra, mais fraca, é observada em torno de 1400 cm^{-1} e provém da deformação axial simétrica da ligação C-O³².

Os espectros de IR dos alginatos sintetizados, assim como o espectro do alginato de sódio comercial, apresentam estas bandas características do carboxilato, o que comprova que o ácido algínico foi salificado. Khairou³⁷ também observou estas bandas em seu estudo com os alginatos de Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} .

Os espectros de IR dos alginatos também apresentaram uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} , resultante da deformação axial dos grupos OH, presentes na cadeia polimérica. No caso do espectro de IR do alginato de amônio, esta banda aparece parcialmente acoplada com uma banda larga e intensa em 3191,9 cm^{-1} , resultante da deformação axial da ligação N-H. Esta banda não foi observada nos espectros de IR dos sais de etanolamônio, mas pode estar acoplada com a banda de deformação axial do grupo OH.

Os resultados da caracterização por infravermelho mostram que houve formação dos grupos carboxilato salificados, representados pelo deslocamento da banda em 1737,7 cm^{-1} do ácido para 1600 - 1620 cm^{-1} nos espectros dos alginatos.

4.4 Análise elementar

As amostras foram submetidas à análise elementar e os resultados estão apresentados na Tabela 5. As quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão de acordo com as fórmulas propostas, considerando-se o teor de hidratação que varia acentuadamente durante a manipulação das amostras, pelo próprio procedimento experimental, que envolve pesagem e introdução no amostrador automático, que permite absorção de água enquanto se aguarda a pesagem e introdução de todas as amostras no amostrador.

Devido à elevada higroscopicidade das amostras, que causa absorção de teores variáveis e elevados de água durante sua manipulação, a análise elementar é apresentada apenas como uma caracterização adicional, não sendo totalmente conclusiva quanto aos teores apresentados. Uma estimativa para as hidratações dos compostos é apresentada na Tabela 5, mas isto reflete o momento em que a análise foi realizada. Neste caso, tomou-se o cuidado de manter as amostras em dessecador e pesá-las imediatamente antes da análise, sob calor de uma lâmpada incandescente de 60 W.

Tabela 5. Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio experimentais e calculados para o ácido algínico e seus sais investigados neste trabalho

Composto	Experimental (calculado) (%)					
	C		H		N	
Halg . 1,5 H ₂ O	35,46	(35,45)	5,77	(5,47)	-	-
NH ₄ alg . 1,5 H ₂ O	32,16	(32,71)	6,01	(6,42)	5,09	(6,36)
MEAalg . 0,25 H ₂ O	38,73	(39,73)	5,57	(6,48)	5,59	(5,79)
DEAalg . 1,5 H ₂ O	39,10	(38,93)	7,57	(7,21)	4,41	(4,54)
TEAalg . 2,5 H ₂ O	38,70	(38,89)	7,62	(7,64)	3,48	(3,78)
Lialg . 2,0 H ₂ O	32,84	(33,04)	5,03	(5,08)	-	-
Naalg . 1,5 H ₂ O	33,24	(32,01)	4,69	(4,49)	-	-
Kalg . 1,5 H ₂ O	29,94	(29,88)	4,26	(4,19)	-	-
Mg(alg) ₂ . 5,0 H ₂ O	30,18	(31,02)	5,48	(5,22)	-	-
Ca(alg) ₂ . 4,0 H ₂ O	31,22	(31,17)	4,26	(4,81)	-	-
Sr(alg) ₂ . 4,0 H ₂ O	29,23	(29,27)	4,64	(4,36)	-	-
Ba(alg) ₂ . 4,0 H ₂ O	26,65	(26,61)	3,87	(3,73)	-	-

4.5 Determinação do grau de substituição nos sais de mono-, di- e trietanolamônio por ¹³C – NMR

Foi feita uma tentativa de se determinar o grau de substituição do H⁺ pelas etanolaminas na matriz biopolimérica.

Sakugawa *et al.*⁴² descreveram os picos de ¹³C – NMR em fase líquida para o ácido algínico, que são coerentes com aqueles observados no presente trabalho, apresentados na Figura 7a. Pequenas diferenças entre o espectro obtido neste trabalho e o descrito na referência 42, se devem, provavelmente, ao fato de que aqui os espectros foram obtidos em fase sólida. Os espectros obtidos em fase sólida geralmente apresentam-se com perda de resolução em comparação com os obtidos em fase líquida.

Os espectros dos sais de mono-, di- e trietanolamônio, apresentam picos adicionais referentes aos substituintes na região de 60 a 40 ppm, conforme pode ser observado nas Figuras 7b, c e d, respectivamente.

Figura 7. Espectros de ^{13}C – NMR do ácido alginico (a), alginato de monoetanolamônio (b), alginato de dietanolamônio (c) e alginato de trietanolamônio (d), obtidos para estimar o grau de substituição. Regiões hachureadas dos picos foram usadas para cálculo das áreas. Regiões escuras foram descartadas.

Considerando as diferenças nos espectros e a possibilidade de identificar os picos, foi proposta uma forma de calcular o grau de conversão dos grupos ácidos do Halg nos respectivos sais.

Este cálculo foi feito com base na área do pico do carbono do grupo carboxílico em $\delta \approx 170$ ppm, marcado com o número 6 na Figura 7, em relação às áreas dos picos dos carbonos das etanolaminas.

Para o sal de monoetanolamônio foi considerada a área de um dos picos da amina que se apresentam em 60 (número 7) e 40 ppm (número 8), mais precisamente o pico em 40 ppm, mais bem definido, sendo

$$GS_{MEA} = (A_{40\text{ppm}}/A_{170\text{ppm}}) \times 100 = 96 \pm 3 \%$$

para três valores.

No caso do sal de dietanolamônio, ocorre leve sobreposição dos sinais referentes aos átomos de carbono da amina, com deslocamento do pico número 8, para maiores valores de ppm. Este deslocamento também foi observado nos espectros das aminas livres (não apresentados), tendo sido atribuído ao aumento da substituição do átomo de nitrogênio por grupos etanol, que são mais eletronegativos que o átomo de hidrogênio. Assim, o sinal referente ao carbono ligado à hidroxila (número 7) não se desloca, mas o sinal referente ao carbono ligado ao nitrogênio (número 8) se desloca, devido ao aumento do efeito de desblindagem³³. Deve-se considerar a presença de 4 átomos de carbono nos sinais da amina e um no grupo carboxílico. Após deconvolução dos sinais:

$$GS_{DEA} = (A_{60-50\text{ppm}}/4A_{170\text{ppm}}) \times 100 = 96 \pm 2 \%$$

para três valores.

Já no sal de trietanolamônio, apenas um sinal é observado para os 6 átomos de carbono da amina, devido à maior substituição do átomo de nitrogênio. O sinal foi parcialmente sobreposto àqueles dos carbonos das unidades monoméricas do alginato. Após deconvolução obteve-se

$$GS_{TEA} = (A_{56\text{ppm}}/6A_{170\text{ppm}}) \times 100 = 70 \pm 1 \%$$

para três valores de área relativa.

Os valores obtidos são concordantes com substituições próximas de 100 % para os alginatos de monoetanolamônio e de dietanolamônio, considerando-se as resoluções dos espectros e a definição dos picos, e estes resultados estão de acordo com o resultado da análise elementar destes sais.

Já para o alginato de trietanolamônio, obteve-se valores que indicam substituição em torno de 70 %, o que seria justificado pelo fato de que a trietanolamina é uma base mais fraca que as demais utilizadas no trabalho e reagiria mais lentamente com o ácido algínico. No entanto, este resultado não concorda com a análise elementar do TEAalg, que aponta para um grau de substituição próximo de 100 %.

A diferença entre estes valores pode ser consequência da dificuldade de se definir os picos referentes à trietanolamina e ao H_{alg} no espectro de ¹³C – NMR do TEAalg, devido à grande amplitude do ruído no espectro e à dificuldade de se traçar a linha de base mais correta possível.

O resultado da análise por ¹³C – NMR do TEAalg estava disponível em arquivo eletrônico, portanto foi possível fazer a integração dos picos por meio do programa computacional MestRe-C, versão 2.3a⁴³, desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Santiago de Compostela. Esta integração forneceu resultados

com aproximadamente 90 % de substituição, que está bastante próximo do obtido por análise elementar.

4.6 Resultados termoanalíticos

4.6.1 Curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de ar

As curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de ar para o Halg e seus sais de amônio, mono-, di- e trietanolamônio são apresentadas nas Figuras 8a e 8b, respectivamente. Na Tabela 6 são apresentados os intervalos de temperatura, atribuição dos eventos observados e perdas de massa envolvidas na decomposição do Halg, NH₄alg, MEAalg, DEAalg, e TEAalg.

Figura 8. Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas sob atmosfera de ar para o Halg, NH_4alg e sais de etanolamônio. Vazão de 100 mL min^{-1} , massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de $10 ^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de alumina.

Tabela 6. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG do Halg e seus sais de amônio, mono-, di- e trietanolamônio, sob atmosfera de ar

Composto	Processo ^c	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa ou Resíduo (%)
Halg	Desidratação	27,9 – 128,9	3,18 ^a
	Dec. → MC	128,9 – 384,2	62,79 ^a
	Queima do MC	384,2 – 995,3	33,64 ^a
	Resíduo	995,3	0,28 ^b
NH ₄ alg	Desidratação	23,2 – 126,1	3,84 ^a
	Dec. → MC	126,1 – 366,2	58,66 ^a
	Queima do MC	366,2 – 995,0	36,69 ^a
	Resíduo	995,0	0,81 ^b
MEAalg	Desidratação	24,8 – 128,9	4,06 ^a
	Dec. → MC	128,9 – 416,1	66,41 ^a
	Queima do MC	416,1 – 995,1	29,66 ^a
	Resíduo	995,1	0 ^b
DEAalg	Desidratação	21,5 – 117,8	4,77 ^a
	Dec. → MC	117,8 – 428,6	65,61 ^a
	Queima do MC	428,6 – 994,6	29,94 ^a
	Resíduo	994,6	0 ^b
TEAalg	Desidratação	24,1 – 116,4	3,70 ^a
	Dec. → MC	116,4 – 427,2	68,25 ^a
	Queima do MC	427,2 – 994,4	28,11 ^a
	Resíduo	994,4	0 ^b

^aReferente aos voláteis; ^breferente aos resíduos; ^cdec. = decomposição, MC = material carbonizado

Halg

O ácido algínico apresentou um processo de desidratação com perda de massa de aproximadamente 3,2 % de água. A decomposição sob atmosfera de ar ocorreu após a desidratação em dois eventos simultâneos, levando à formação de material carbonizado, que queimou em seguida, praticamente sem resíduo ao final da decomposição.

NH₄alg

Após a desidratação, observou-se um primeiro processo de decomposição, que se divide em dois eventos consecutivos, de acordo com os picos na curva DTG. Em seguida, formou-se o resíduo carbonizado que queima lentamente até cerca de 600 °C, e após esta queima, observou-se um processo repentino de oxidação, levando a um resíduo final de 0,81 %.

Aquecendo-se uma amostra de NH₄alg em um tubo de ensaio aberto, pôde-se identificar o odor característico de amônia acima de 100 °C, mostrando que a primeira etapa de decomposição ocorre com eliminação de NH₃.

MEAalg e DEAalg

Ambos compostos apresentaram comportamentos térmicos muito parecidos. Observou-se que durante o primeiro processo de decomposição, após a desidratação dos alginatos, ocorrem dois eventos consecutivos, como mostram as curvas DTG. Em seguida, ocorre a queima do resíduo carbonizado que termina de forma abrupta no final do experimento.

TEAalg

Sob atmosfera de ar, o primeiro processo de decomposição aparece após a desidratação. A divisão deste processo em dois eventos é muito discreta quando comparada com as curvas DTG do NH₄alg, MEAalg e DEAalg. O segundo processo térmico representa a queima do resíduo carbonizado e o final da decomposição do material.

As curvas DTA do Halg e dos sais de amônio, mono-, di- e trietanolamônio apresentam uma série de picos exotérmicos, que estão de acordo com a discussão das curvas TG/DTG. Uma decomposição repentina de matéria orgânica residual pode ser observada em aproximadamente 600 °C nas curvas DTA do NH₄alg, MEAalg e DEAalg. Pequenos picos endotérmicos foram observados em torno de 200 °C nas curvas DTA dos sais, e coincidem com a temperatura em que se percebe odor de amônia no experimento em tubo de ensaio, já descrito para o NH₄alg. Isto sugere que a decomposição dos cátions MEAH⁺, DEAH⁺ e TEAH⁺ também ocorre via liberação de amônia, nos respectivos alginatos.

As curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de ar para o Halg e os alginatos de lítio, sódio e potássio são apresentadas nas Figura 9a e 9b, respectivamente. Na Tabela 7 são apresentados os intervalos de temperatura, atribuição dos eventos observados e perdas de massa envolvidas na decomposição do Lialg, Naalg e Kalg.

Figura 9. Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de ar, com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e suporte de amostra de alumina.

Tabela 7. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de metais alcalinos sob atmosfera de ar

Composto	Processo ^d	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa ou Resíduo (%)	
			TG	Calculado ^a
Lialg	Desidratação	23,5 – 151,3	8,34 ^b	-
	Dec. → MC	151,3 – 466,1	53,23 ^b	-
	MC → Li ₂ CO ₃	466,1 – 580,0	21,16 ^b	-
	Resíduo (Li ₂ CO ₃)	580,0	18,64 ^c	18,62 ^c
Naalg	Desidratação	23,3 – 169,0	7,18 ^b	-
	Dec. → MC	169,0 – 526,6	55,40 ^b	-
	MC → Na ₂ CO ₃	526,6 – 660,0	15,73 ^b	-
	Resíduo (Na ₂ CO ₃)	660,0	22,00 ^c	24,84 ^c
Kalg	Desidratação	26,0 – 167,9	6,88 ^b	-
	Dec. → MC	167,9 – 490,3	53,79 ^b	-
	MC → K ₂ CO ₃	490,3 – 750,0	10,89 ^b	-
	Resíduo (K ₂ CO ₃)	750,0	28,94 ^c	30,04 ^c

^aValores calculados considerando-se o teor de hidratação das amostras; ^breferente aos voláteis; ^creferente aos resíduos; ^ddec. = decomposição, MC = material carbonizado

Lialg, Naalg e Kalg

Os alginatos de metais alcalinos apresentaram comportamentos térmicos semelhantes. O primeiro processo observado nas curvas TG/DTG destes sais foi a desidratação, que se inicia em torno de 25 °C e vai até o início do segundo processo referente à decomposição da cadeia polimérica. Esta decomposição é seguida de eventos térmicos que se apresentam com pouca definição nas curvas TG/DTG e levam à formação de material carbonizado.

A queima do resíduo carbonizado é observada na forma de um pico intenso na curva DTG do Lialg em torno de 500 °C e, na curva DTG do Naalg, em torno de 600 °C. Na curva DTG do Kalg esta queima aparece de forma bem menos acentuada, em torno de 600 °C. Nos três casos, a queima do material carbonizado leva a um resíduo estável termicamente, cujo teor experimental aproxima-se do calculado para os respectivos carbonatos.

O erro entre os valores experimentais e calculados, que é maior no caso do Naalg, pode ser induzido pela dificuldade de se determinar o final da desidratação das amostras, pela substituição parcial de cátions na cadeia polimérica, pela impureza do resíduo, que pode apresentar-se com pequenos teores de cinzas ou ser uma mistura de compostos.

A caracterização destes resíduos está apresentada a seguir, no tópico 2.3, e confirma a obtenção dos carbonatos.

Nas curvas DTA dos sais de metais alcalinos, apresentadas na Figura 9b são observados dois picos exotérmicos em torno de 250 °C e 350 °C, respectivamente, que se referem à decomposição do material e estão de acordo com o observado nas curvas TG/DTG. Um pico exotérmico intenso, resultante da queima do resíduo carbonizado, pode ser observado em torno de 500 °C na curva DTA do Lialg e em torno de 580 °C na curva DTA do Naalg. Este processo é quase imperceptível na curva DTA do Kalg.

As curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de ar para o Halg e os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário são apresentadas nas Figuras 10a e 10b, respectivamente. Na Tabela 8 são apresentados os intervalos de temperatura, atribuição dos eventos observados e perdas de massa envolvidas na decomposição do Mg(alg)_2 , Ca(alg)_2 , Sr(alg)_2 e Ba(alg)_2 .

Figura 10. Curvas TG (—) e DTG (---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de ar, com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e suporte de amostra de alumina.

Tabela 8. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de metais alcalino-terrosos sob atmosfera de ar

Composto	Processo ^d	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa ou Resíduo (%)	
			TG	Calculado ^a
Mg(alg) ₂	Desidratação	22,9 – 185,0	16,43 ^b	-
	Dec. → MC	185,0 – 450,8	49,51 ^b	-
	MC → MgCO ₃ ^e	450,8 – 685,3	18,80 ^c	18,81 ^c
	MgCO ₃ → MgO + CO ₂	685,3 – 800,0	11,76 ^b	9,82 ^b
	Resíduo (MgO)	800,0	7,00 ^c	8,99 ^c
Ca(alg) ₂	Desidratação	23,5 – 183,0	7,27 ^b	-
	Dec. → MC	183,0 – 495,2	53,83 ^b	-
	MC → CaCO ₃ ^e	495,2 – 575,7	22,80 ^c	23,78 ^c
	CaCO ₃ → CaO + CO ₂	575,7 – 800,0	11,96 ^b	10,46 ^b
	Resíduo (CaO)	800,0	10,85 ^c	13,33 ^c
Sr(alg) ₂	Desidratação	21,6 – 179,0	9,94 ^b	-
	Dec. → MC	179,0 – 481,9	44,93 ^b	-
	MC → SrCO ₃ ^e	481,9 – 711,5	33,49 ^c	30,37 ^c
	SrCO ₃ → Resíduo	711,5 – 1190,0	7,85 ^b	-
	Resíduo [SrO, SrCO ₃ , e cinzas]	1190,0	25,63 ^c	-
Ba(alg) ₂	Desidratação	25,3 – 180,2	9,92 ^b	-
	Dec. → MC	180,2 – 491,8	49,88 ^b	-
	MC → BaCO ₃	491,8 – 900,0	35,34 ^c	36,43 ^c
	BaCO ₃ → BaO + CO ₂	900,0 – 1190,0	7,59 ^b	8,14 ^b
	Resíduo (BaO ^e)	1190,0	27,76 ^c	28,29 ^c

^aValores calculados considerando-se o teor de hidratação das amostras; ^breferente aos voláteis; ^creferente aos resíduos; ^ddec. = decomposição, MC = material carbonizado; ^eresíduo não caracterizado, apenas estimado por cálculo estequiométrico

Mg(alg)₂, Ca(alg)₂, Sr(alg)₂ e Ba(alg)₂

O primeiro processo térmico observado nas curvas TG destes compostos é a desidratação. O segundo processo é a decomposição do material que ocorre em torno de 200 °C e estende-se até aproximadamente 400 °C, em todas as curvas, formando um resíduo carbonizado. Este resíduo foi caracterizado por IR e/ou difração de raios X e os resultados são discutidos a seguir. Quando foi possível concluir o tipo de resíduo por IR, não foi obtido o difratograma de XRD.

A queima do resíduo carbonizado ocorre entre 400 e 600 °C, de acordo com as curvas TG/DTG dos sais. Nas curvas do $\text{Mg}(\text{alg})_2$ e do $\text{Ca}(\text{alg})_2$ esta queima forma intermediários pouco estáveis termicamente, que se decompõem formando resíduos estáveis até 1000 °C, cujo teor experimental aproxima-se do calculado para os respectivos óxidos (ver Tabela 8). Estes resíduos foram obtidos em 900 °C no forno EDG e caracterizados por IR. O resíduo do $\text{Mg}(\text{alg})_2$ também foi caracterizado por difração de raios X. Os resultados desta caracterização estão apresentados a seguir.

Segundo a curva do $\text{Sr}(\text{alg})_2$, a queima do resíduo carbonizado forma um intermediário estável de 650 °C até 780 °C. Este se decompõe formando um resíduo estável até 1200 °C, cujo teor experimental é maior que o calculado para óxido de estrôncio (TG 25,63 %; Calc. 21,33 %) e menor que o calculado para carbonato de estrôncio (TG 25,63 %; Calc. 30,37 %). Este resíduo foi obtido em 1000 °C no forno EDG e caracterizado por IR e difração de raios X. O resultado está apresentado a seguir.

A queima do resíduo carbonizado do $\text{Ba}(\text{alg})_2$ forma um intermediário estável de 650 °C até 900 °C, que se decompõe em um resíduo estável até 1200 °C. O teor experimental deste resíduo é bastante próximo do teor calculado para o óxido de bário (Tabela 8). O resíduo do $\text{Ba}(\text{alg})_2$ em 900 °C foi obtido no forno EDG, e sua caracterização está apresentada a seguir.

O erro entre os valores experimentais e calculados, em todos os casos, pode ser induzido pelos mesmos fatores mencionados acima para os alginatos de metais alcalinos, ou seja: teor de água, que não pôde ser definido exatamente pelas curvas TG devido à sobreposição com a decomposição do material; menos metal que o esperado e presença de cinzas ou mistura de compostos no resíduo.

As curvas DTA dos alginatos de alcalino-terrosos (Figura 10b) evidenciam a ocorrência de processos exotérmicos. Observa-se um processo exotérmico em torno de 300 °C para todos os sais, que está relacionado com a decomposição do material. O segundo processo, que representa a queima do material carbonizado, ocorre em torno de 500 °C na curva DTA do $\text{Mg}(\text{alg})_2$, de 400 a 550 °C nas curvas do $\text{Ca}(\text{alg})_2$ e do $\text{Sr}(\text{alg})_2$, e aproximadamente em 400 °C na curva do $\text{Ba}(\text{alg})_2$. Na curva do $\text{Mg}(\text{alg})_2$ aparece um quarto evento exotérmico em torno de 750 °C, que pode ser decomposição de matéria orgânica residual.

4.6.2 Curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio

As curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio para o Halg e seus sais de amônio, mono-, di- e trietanolamônio são apresentadas nas Figura 11a e 11b, respectivamente. Na Tabela 9 são apresentados os intervalos de temperatura, atribuição dos eventos observados e perdas de massa envolvidas na decomposição do Halg, NH_4alg , MEAalg , DEAalg , e TEAalg .

Halg

Sob atmosfera de nitrogênio, o ácido algínico apresentou um processo de desidratação com aproximadamente o mesmo valor de perda de massa apresentado sob atmosfera de ar. A decomposição do biopolímero, sob atmosfera de nitrogênio, foi observada imediatamente após a desidratação na forma de um único processo térmico representado por uma perda de massa contínua que se estendeu até o final da curva TG/DTG.

NH_4alg

Após a desidratação, observou-se um único processo de decomposição do alginato, que se divide em dois eventos consecutivos, de acordo com a curva DTG, e se estende até o final do experimento.

Figura 11. Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas sob atmosfera de N_2 para o Halg, NH_4alg e sais de etanolamônio. Vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e suporte de amostra de alumina.

Tabela 9. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG do Halg e seus sais de amônio e etanolamônio sob atmosfera de nitrogênio

Composto	Processo	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa ou Resíduo (%)
Halg	Desidratação	20,51 – 136,11	3,53 ^a
	Decomposição	136,11 – 991,90	73,22 ^a
	Resíduo	991,90	23,23 ^b
	Carbonizado		
NH ₄ alg	Desidratação	23,89 – 119,20	3,30 ^a
	Decomposição	119,20 – 993,82	72,40 ^a
	Resíduo	993,82	24,28 ^b
	Carbonizado		
MEAalg	Desidratação	26,16 – 134,46	3,32 ^a
	Decomposição	134,46 – 991,90	77,49 ^a
	Resíduo	991,90	19,19 ^b
	Carbonizado		
DEAalg	Desidratação	25,21 – 117,81	4,43 ^a
	Decomposição	117,81 – 993,27	79,89 ^a
	Resíduo	993,27	16,03 ^b
	Carbonizado		
TEAalg	Desidratação	22,50 – 113,65	3,05 ^a
	Decomposição	113,65 – 993,88	81,46 ^a
	Resíduo	993,88	15,48 ^b
	Carbonizado		

^aReferente aos voláteis; ^breferente aos resíduos

MEAalg e DEAalg

Sob nitrogênio, o comportamento térmico dos compostos também é semelhante. Após a desidratação, observa-se um processo de decomposição, que se divide em dois eventos térmicos, e estende-se até o final da curva TG/DTG, gerando resíduo carbonizado.

TEAalg

Sob atmosfera de nitrogênio, um único processo de decomposição é observado após a desidratação do alginato. Este processo é representado por uma perda de massa contínua que se estende até o final do experimento, formando resíduo carbonizado.

As curvas DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio para o Halg, NH₄alg, mono- di- e trietanolamônio apresentam apenas um grande processo exotérmico, sem definição dos eventos individuais em todos os casos. Assim como ocorre sob atmosfera de ar, observa-se pequenos picos endotérmicos em aproximadamente 200 °C nas curvas DTA dos sais, que podem estar relacionados com a liberação do odor de amônia descrito acima para o NH₄alg, sugerindo que a decomposição dos cátions NH₄⁺, MEAH⁺, DEAH⁺ e TEAH⁺ ocorre via liberação de amônia.

As curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio para o Halg e os alginatos de lítio, sódio e potássio são apresentadas nas Figuras 12a e 12b, respectivamente. Na Tabela 10 são apresentados os intervalos de temperatura, atribuição dos eventos observados e perdas de massa envolvidas na decomposição do Lialg, Naalg e Kalg.

Em todos os casos a decomposição é semelhante à do Halg. Após desidratação, ocorre um processo de decomposição do material polimérico, formando resíduo carbonizado. Este resíduo, por sua vez, perde massa continuamente até o final do experimento.

As curvas DTA corroboram com as observações das curvas TG/DTG, sendo o processo de decomposição exotérmico.

Figura 12. Curvas TG(—) e DTG(---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 100 mL min⁻¹, massa de amostra de 4 mg, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e suporte de amostra de alumina.

Tabela 10. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de nitrogênio

Composto	Processo	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa ou Resíduo (%)
Lialg	Desidratação	22,95 – 163,28	9,08 ^a
	Decomposição	163,28 – 494,06	50,78 ^a
	Resíduo	494,06	40,16 ^b
	Carbonizado		
Naalg	Desidratação	24,54 – 167,07	8,17 ^a
	Decomposição	167,07 – 493,12	56,30 ^a
	Resíduo	493,12	35,54 ^b
	Carbonizado		
Kalg	Desidratação	25,64 – 172,11	6,74 ^a
	Decomposição	172,11 – 492,63	48,30 ^a
	Resíduo	492,63	44,97 ^b
	Carbonizado		

^aReferente aos voláteis; ^breferente aos resíduos

As curvas TG/DTG e DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio para o Halg e os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário são apresentadas nas Figuras 13a e 13b, respectivamente. Na Tabela 11 são apresentados os intervalos de temperatura, atribuição dos eventos observados e perdas de massa envolvidas na decomposição do $Mg(alg)_2$, $Ca(alg)_2$, $Sr(alg)_2$ e $Ba(alg)_2$.

Assim como na decomposição dos alginatos de metais alcalinos, as curvas TG/DTG dos alginatos alcalino-terrosos sob atmosfera de N_2 apresentam como primeiro evento térmico a desidratação das amostras. Em seguida, observa-se a decomposição da matriz biopolimérica, formando um material carbonizado, que queima continuamente até o final do experimento.

Os picos apresentados nas curvas DTA estão de acordo com os eventos observados nas curvas TG/DTG, sendo o processo de decomposição exotérmico.

Figura 13. Curvas TG (—) e DTG (---) [a] e curvas DTA [b] obtidas para o Halg e os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de $100\ mL\ min^{-1}$, massa de amostra de $4\ mg$, razão de aquecimento de $10\ ^\circ C\ min^{-1}$ e suporte de amostra de alumina.

Tabela 11. Intervalos de temperatura, atribuições dos eventos térmicos e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG dos alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de nitrogênio

Composto	Processo	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa ou Resíduo (%)
Mg(alg) ₂	Desidratação	21,16 – 183,57	16,62 ^a
	Decomposição	183,17 – 693,55	58,08 ^a
	Resíduo Carbonizado	693,55	25,29 ^b
Ca(alg) ₂	Desidratação	22,31 – 172,97	7,28 ^a
	Decomposição	172,97 – 694,17	55,20 ^a
	Resíduo Carbonizado	694,17	37,53 ^b
Sr(alg) ₂	Desidratação	23,69 – 186,22	10,06 ^a
	Decomposição	186,22 – 694,01	47,28 ^a
	Resíduo Carbonizado	694,01	42,66 ^b
Ba(alg) ₂	Desidratação	25,38 – 172,46	10,05 ^a
	Decomposição	172,46 – 697,17	47,74 ^a
	Resíduo Carbonizado	697,17	42,24 ^b

^aReferente aos voláteis; ^breferente aos resíduos

4.6.3 Curvas DSC

As curvas DSC obtidas de –50 a 150 °C para o Halg e os alginatos de amônio, mono-, di- e trietanolamônio são apresentadas na Figura 14. Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas as curvas DSC dos alginatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, respectivamente.

Figura 14. Curvas DSC obtidas sob atmosfera de N_2 para o Halg, NH_4alg , MEAalg, DEAalg e TEAalg. Vazão de 50 mL min^{-1} , massa de amostra de 3 mg , razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre -50 e $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em suporte de amostra tampado de alumínio com orifício central.

Figura 15. Curvas DSC obtidas para o Halg e para os alginatos de lítio, sódio e potássio, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1} , massa de amostra de 3 mg, razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre -50 e $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em suporte de amostra tampado de alumínio com orifício central.

Figura 16. Curvas DSC obtidas para o Halg e para os alginatos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1} , massa de amostra de 3 mg, razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre -50 e $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em suporte de amostra tampado de alumínio com orifício central.

As curvas DSC dos compostos apresentaram uma mudança na linha de base em torno de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é mais evidente nas curvas do alginatos de metais alcalino-terrosos. Este processo pode representar uma transição vítrea do material, e sua intensidade parece depender da interação dos cátions com a cadeia polimérica, pois varia na seguinte ordem:

$$\text{MEAalg} \approx \text{DEAalg} \approx \text{TEAalg} < \text{NH}_4\text{alg} \approx \text{Halg} < \text{alginatos alcalinos} < \\ < \text{alginatos alcalino-terrosos}$$

Ainda nas curvas DSC, observou-se um pico endotérmico largo, que representa a desidratação dos compostos, e se estende de aproximadamente $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o final da curva, sendo mais intenso para os alginatos metálicos. A diferença na intensidade do pico é justificada pelo maior teor de hidratação dos alginatos metálicos em relação ao ácido e aos sais de amônio, mono-, di e trietanolamônio, como mostram os resultados termogravimétricos.

Esta água seria do tipo não-congelável, pois não é observada sua fusão nas curvas DSC. Este tipo de água fica presa na estrutura polimérica, sendo muito difícil de ser removida³⁶, sem decomposição do biopolímero.

4.7 Caracterização dos resíduos metálicos

4.7.1 Alginatos de metais alcalinos

Amostras dos alginatos de metais alcalinos foram aquecidas no forno Alumini Top da EDG em cadinhos de porcelana até as temperaturas correspondentes aos resíduos estáveis nas curvas TG.

Lialg

Obteve-se o resíduo do Lialg a 550 °C e seu espectro de IR está apresentado na Figura 17 com o espectro do carbonato de lítio (Aldrich FT-IR, 20362-9 Li_2CO_3)⁴⁴.

O espectro de IR do resíduo apresenta picos de absorbância na mesma região de número de onda que o Li_2CO_3 , confirmando que a decomposição térmica do Lialg sob atmosfera de ar leva a formação de carbonato de lítio acima de 500 °C, como mostram os resultados termogravimétricos do Lialg obtidos sob a mesma atmosfera.

Figura 17. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de Lialg a 550 °C e do Li_2CO_3 da Aldrich FT-IR Library.

Os espectros da biblioteca Aldrich FT-IR¹ e do Integrated Spectral Database System of Organic Compounds⁴⁵ apresentam dois picos de absorbância intensos e sobrepostos na região de 2900 cm^{-1} característicos do Nujol, que é utilizado no preparo das amostras. Portanto, todos os espectros retirados da literatura e utilizados como referência neste trabalho apresentam estes picos de absorbância, que devem ser desconsiderados para a interpretação dos resultados.

Naalg

O resíduo do Naalg foi obtido a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ e caracterizado por IR. Na Figura 18 são apresentados os espectros de IR do resíduo e do carbonato de sódio (Aldrich FT-IR, 22348-4 Na_2CO_3)⁴⁴.

Os picos de absorbância observados no espectro de IR do resíduo aparecem na mesma região de número de onda do Na_2CO_3 , confirmando os resultados termogravimétricos, que apresentam a decomposição térmica do Naalg sob atmosfera de ar até a formação de Na_2CO_3 acima de $520\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Este resultado discorda do apresentado no trabalho de Said e Hassan³⁴, no qual os autores afirmam que o alginato de sódio decompõe-se termicamente até a formação do óxido de sódio em torno de $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem passar pela forma de carbonato.

Observando-se a curva TG obtida pelos autores, nota-se que eles correram a amostra até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ apenas, não observando, portanto, uma terceira decomposição, que ocorre acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, caracterizada no presente trabalho como a formação do carbonato de sódio.

Finalmente, os autores não confirmaram a presença do óxido por nenhum resultado de caracterização do resíduo. Ainda assim, o resíduo a 600 °C é muito superior, em massa, ao calculado para Na_2O .

Figura 18. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de Naalg a 750 °C e do Na_2CO_3 da Aldrich FT-IR Library.

Kalg

Obteve-se o resíduo do Kalg a 650 °C e caracterizou-se por IR. Na Figura 19 são apresentados os espectros do resíduo e do carbonato de potássio, na forma sólida. Este espectro foi obtido com o reagente Merck, pois a biblioteca de espectros Aldrich FT-IR⁴⁴ não apresenta o espectro do K_2CO_3 .

O espectro de IR do resíduo apresenta picos de absorbância na mesma região de número de onda que o K_2CO_3 , confirmando que a decomposição térmica do Kalg sob atmosfera de ar leva a formação de carbonato de potássio acima de 600 °C, como mostram os resultados termogravimétricos obtidos sob atmosfera de ar para o alginato de potássio.

Figura 19. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de Kalg a 650 °C e do K_2CO_3 .

4.7.2 Alginatos de metais alcalino-terrosos

Amostras dos alginatos de metais alcalino-terrosos foram aquecidas no forno em cadinhos de níquel até as temperaturas correspondentes aos resíduos estáveis nas curvas TG.

Mg(alg)₂

O alginato de magnésio foi aquecido até 900 °C e o resíduo obtido foi caracterizado por IR e por difração de raios X. A Figura 20a apresenta o espectro de IR do resíduo do Mg(alg)₂ a 900 °C, o qual aparentemente não coincide com o espectro do óxido de magnésio (MgO), apresentado na Figura 20b⁴⁵.

Já o difratograma de raios X apresentado na Figura 21 confirma a formação de MgO nesta temperatura como produto de decomposição térmica do Mg(alg)₂.

Figura 20. Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo de $\text{Mg}(\text{alg})_2$ a 900°C (a) e do MgO (b).

Figura 21. Difratoograma de raios X do resíduo de $\text{Mg}(\text{alg})_2$ a 900 °C.

$\text{Ca}(\text{alg})_2$

Obteve-se o resíduo do $\text{Ca}(\text{alg})_2$ a 900 °C e caracterizou-se por IR. Na Figura 22, são apresentados os espectros do resíduo e do óxido de cálcio (CaO – Vetec Química). Obteve-se o espectro do CaO comercial, pois a biblioteca de espectros Aldrich FT-IR⁴⁴ não apresenta o espectro desta substância.

Os picos de absorbância observados no espectro de IR do resíduo aparecem na mesma região de número de onda do CaO , confirmando os resultados termogravimétricos, que apresentam a decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{alg})_2$ até a formação do óxido de cálcio.

Figura 22. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de $\text{Ca}(\text{alg})_2$ a 900 °C e do CaO .

$\text{Sr}(\text{alg})_2$

O alginato de estrôncio foi aquecido até 1000 °C e o resíduo obtido foi caracterizado por IR e por difração de raios X. A Figura 23a apresenta o espectro de IV do resíduo e do carbonato de estrôncio (Aldrich FT-IR, 20445-5 SrCO_3)⁴⁴. Nesta figura pode-se observar que há picos coincidentes com os do carbonato, mas também com os do óxido de estrôncio SrO , apresentado na Figura 23b⁴⁵.

Para confirmar esta hipótese foi feito um difratograma de raios X do resíduo a 1000 °C, o qual é apresentado na Figura 24. O difratograma apresenta picos em ângulos de Braag para óxido e carbonato, mas também para hidróxido e traços de carbono, mostrando que, na verdade, o resíduo do $\text{Sr}(\text{alg})_2$ a 1000 °C é formado por uma mistura de compostos.

Figura 23. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de $\text{Sr}(\text{alg})_2$ a 1000°C e do SrCO_3 (a) e do SrO (b).

Figura 24. Difratoograma de raios X do resíduo de $\text{Sr}(\text{alg})_2$ a 1000 °C.

$\text{Ba}(\text{alg})_2$

O resíduo do $\text{Ba}(\text{alg})_2$ foi obtido a 900 °C e caracterizado por IR. Na Figura 25 são apresentados os espectros de IR do resíduo e do carbonato de bário (Aldrich FT-IR, 23710-8 BaCO_3)⁴⁴.

Os picos de absorção observados no espectro de IR do resíduo aparecem na mesma região de número de onda do BaCO_3 , confirmando os resultados termogravimétricos, que apresentam a decomposição do $\text{Ba}(\text{alg})_2$ até a formação deste composto a 900 °C.

Figura 25. Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo de Ba(alg)₂ em 900 °C e do BaCO₃.

Os resultados obtidos a partir da caracterização dos resíduos dos alginatos de metais alcalino-terrosos discordam daqueles apresentados por Said e Hassan³⁴, nos quais afirmam que os sais de Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ decompõem-se termicamente até a formação dos respectivos óxidos em torno de 600 °C. No entanto, as curvas TG/DTG foram obtidas até 610 °C apenas, e os autores não puderam observar a etapa de decomposição seguinte, que ocorre em torno de 650 °C para o alginato de cálcio, acima de 800 °C para o sal de estrôncio e em torno de 1000 °C para o alginato de bário, as quais foram caracterizadas no presente trabalho como a formação dos respectivos óxidos metálicos. Além disso, os autores apresentam seus resultados sem apoiá-los em caracterizações dos resíduos.

Ainda segundo estes autores, a decomposição térmica do alginato de sódio e dos alginatos de metais divalentes ocorre via formação de oxalatos como intermediários. No presente trabalho, caracterizou-se os intermediários dos alginatos metálicos por difração de raios X e não foram observados picos em ângulos de

Braag para oxalatos, e sim para carbonatos e acetatos, como está apresentado no difratograma do resíduo a 400 °C do $\text{Ca}(\text{alg})_2$, na Figura 26, exemplificando os demais casos.

Figura 26. Difratograma de raios X do resíduo de $\text{Ca}(\text{alg})_2$ a 400 °C.

Assim, pode-se afirmar que a decomposição térmica dos alginatos estudados neste trabalho não apresenta oxalatos como intermediários a 400 °C, discordando do que foi relatado na referência 34.

5 CONCLUSÃO

Os compostos propostos foram sintetizados e caracterizados.

Desenvolveu-se um procedimento para a eliminação das moléculas de H₂O congeláveis presentes nos alginatos. O procedimento mais eficiente foi a liofilização por 24 horas.

A síntese dos alginatos de metais alcalino-terrosos pode ser feita por reação entre o Halg e os respectivos carbonatos ou hidróxidos. No caso dos carbonatos, a reação parece se completar em 24 horas, sob agitação e temperatura de 40 °C.

Pôde-se determinar o grau de substituição dos sais de etanolamônio por meio de ¹³C – NMR. Já o grau de substituição dos alginatos metálicos é difícil de ser calculado devido à presença de água não-congelável, cujo teor é difícil de determinar, mesmo por TG.

Os intermediários e os resíduos de decomposição térmica, caracterizados por IR e/ou XRD, mostraram que os alginatos de metais alcalinos decompõem-se formando os respectivos carbonatos. Já os alginato de metais alcalino-terrosos, formam os carbonatos, em seguida os óxidos, durante sua decomposição térmica.

Os alginatos de amônio, mono-, di- e trietanolamônio decompõem-se com perda de amônia no início do processo de decomposição térmica.

O ácido algínico e seus sais apresentam um processo calorimétrico em torno de -25 °C que pode ser decorrente de uma transição vítrea do material, e sua intensidade parece depender da interação dos cátions com a cadeia polimérica.

Os estudos cinéticos de decomposição térmica não puderam ser desenvolvidos com segurança, pois ocorre sobreposição da saída de água não-congelável com a decomposição do biopolímero. Em alguns casos, além da influência da água, a decomposição do material ocorre por meio de vários processos simultâneos, sem definição de início e fim destes eventos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 COTTRELL, I. W.; BAIRD, J. K. Gums. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: John Wiley, 1980. v. 12, p. 45-66.
- 2 DUTTON, G. G. S. Polysaccharides. In: MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley, 1988. v. 13, p. 87-147.
- 3 NAKAMURA, K.; NISHIMURA, Y.; HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Thermal properties of water insoluble alginate films containig di and trivalent cations. **Thermochimica Acta**, v. 267, p. 343-353, 1995.
- 4 A GUIDE to the seaweed industry. Disponível em:
<http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/DOCREP/006/Y4765E/y4765e08.htm>. Acesso em: 28 ago. 2005.
- 5 ALGINATOS. Disponível em:
<<http://www.monografias.com/trabajos12/alginato/alginato.shtml>>. Acesso em: 16 dez. 2004.
- 6 ERTESVAG, H.; VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 85-91, 1998.
- 7 GACESA, P. Alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 8, p. 161-182, 1988.
- 8 GRANT, G. T.; MORRIS, E. R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. **FEBS Letters**, v. 32, p. 195-198, 1973.
- 9 BRACCINI, I.; PEREZ, S. Molecular basis of Ca^{2+} induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 1089-1096, 2001.
- 10 LARSEN, B.; SALEM, D. M. S. A.; SALLAM, M. A. E.; MISHRIKEY, M. M.; BELTAGY, A. I. Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea Cost. **Carbohydrate Research**, v. 338, p. 2325-2336, 2003.
- 11 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. 191p.
- 12 O'NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECKELMAN, P. E.; BUDAVARI, S. **The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. 13. ed. Whitehouse: Merck, 2001. 1v.
- 13 JEON, C.; PARK, J. Y.; YOO, Y. J. Characteristics of metal removal using carboxilated alginic acid. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1814-1824, 2002.
- 14 ASPINALL, G. O. **The Polysaccharides**. London:Academic Press, 1983. 503 p.
- 15 MORAIS, C.; VALLE, J. L. E.; PIZZINATO, A. Colóides de algas marinhas: considerações sobre alginatos. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 2, p. 103-113, 1988.

- 16 LLOYD, L. L.; KENNEDY, J. F.; METHACANON, P.; PATERSON, M.; KNILL, C. J. Carbohydrate polymers as wound management aids. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 315-322, 1998.
- 17 QIN, Y.; HU, H.; LUO, A. The conversion of calcium alginate fibers into alginic acid fibers and sodium alginate fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 4216-4221, 2006.
- 18 QIN, Y. Absorption characteristics of alginate wound dressings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 953-957, 2004.
- 19 ALGINATES for agricultural applications. Disponível em: <<http://www.ispcorp.com/products/perfchem/content/brochure/AGaliginates/index.html>>. Acesso em: 21 set. 2006.
- 20 ALGINATOS - Material para Impresión en Odontología. Disponível em: <<http://www.elprisma.com/apuntes/odontologia/alginatos/>>. Acesso em: 12 jun. 2005
- 21 FUKS, L.; FILIPIUK, D.; MAJDAN, M. Transition metal complexes with alginate biosorbent. **Journal of Molecular Structure**, v. 792-793, p. 104-109, 2006.
- 22 SCHWEIZER, A. E.; FOWLKES, R. L.; McMAKIN, J. H.; WHYTE JUNIOR, T. E. Amines In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: John Wiley, 1978. v. 2, p. 272-283.
- 23 PREBE, B. **Alginate salts and process of making same**. US Pat. Off. 2,158,485, 16 maio 1939.
- 24 MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis. **Termochimica Acta**, v. 28, n. 1, p. 1-6, 1979.
- 25 WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. New York: John Wiley, 1986. 814 p.
- 26 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Ieditora, 2002. 300 p.
- 27 CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERE, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, n. 3, p. 305-308, 1995.
- 28 GIOLITO, I. **Métodos eletrotérmicos e eletroanalíticos**. São Paulo: Multitec, 1980. 273 p.
- 29 MÁLEK, J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. **Termochimica Acta**, v. 355, n. 1-2, p. 239-253, 2000.
- 30 BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERE, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 1-7, 2002.
- 31 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Tradução de José Portela Bonapace e Oswaldo Esteves Garcia. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 976 p.
- 32 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.

- 33 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Ignez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos, Regina Helena Porto Francisco. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- 34 SAID, A. A.; HASSAN, M. Thermal decomposition of some divalent metal alginate gel compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 39, n. 3, p. 393-397, 1993.
- 35 SAID, A. A.; ADB EL-WAHAB, M. M. M. & HASSAN, R. M. Thermal and electrical studies on some metal alginate compounds. **Thermochimica Acta**, v. 233, n. 1, p. 13-24, 1994.
- 36 HATAKEYAMA, H. & HATAKEYAMA, T. Interaction between water and hydrophilic polymers. **Thermochimica Acta**, v. 308, n. 1-2, p. 3-22, 1998.
- 37 KHAIROU, K. S. Kinetics and Mechanism of the non-isothermal decomposition - some divalent cross-linked metal-alginate ionotropic gels. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 69, p. 583-588, 2002.
- 38 ZOHURIAAN, M. J.; SHOKROLAHI, F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polymer Testing**, v. 23, p. 575-579, 2004.
- 39 SOARES, J. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização e investigação do comportamento térmico do ácido algínico e alginato de sódio usados como aditivos em alimentos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 42., 2002, Rio de Janeiro. **Resumos...**Rio de Janeiro: ABQ, 2002. p. 123.
- 40 SOARES, J. P.; SANTOS, J. E.; CAVALHEIRO, E. T. G. Análise térmica e espectroscópica dos alginatos de Li^+ , Na^+ , K^+ e NH_4 . In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 26., 2003, Poços de Caldas. **Resumos...**São Paulo: SBQ, 2003. p. QA-205.
- 41 SEGATO, M. P. **Determinação de parâmetros cinéticos de decomposição térmica do ácido algínico e dos alginatos de lítio, sódio, potássio e amônio**. 2004. 50 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 42 SAKUGAWA, K.; IKEDA, A.; TAKEMURA, A.; ONO, H. Simplified Method for Estimation of Composition of Alginates by FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1372-1377, 2004.
- 43 MESTRE-C Introduction. Disponível em: <<http://sif.iisc.ernet.in/mes.htm>>. Acesso em: 15 set. 2005.
- 44 POUCHERT, C. J. **The Aldrich Library of FT-IR Spectra**. Milwaukee: Aldrich Chemical, 1985. v. 1.
- 45 INTEGRATED Spectral Database System of Organic Compounds. In: Scifinder Scholar. Washington: American Chemical Society, 2006. Software.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 26/03/2007

Milena Pinotti Segato