

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

PATRÍCIA DOS SANTOS ARAUJO

**SÍNTESE DE MICRO / NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO POR
QUEIMA DE ALGINATO USANDO VIA VERDE**

Sorocaba
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

PATRÍCIA DOS SANTOS ARAUJO

**SÍNTESE DE MICRO / NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO POR
QUEIMA DE ALGINATO USANDO VIA VERDE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Sorocaba
2018

Araujo, Patrícia dos Santos

SÍNTESE DE MICRO / NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO
POR QUEIMA DE ALGINATO USANDO VIA VERDE / Patrícia dos Santos
Araujo. -- 2018.

92 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Dr. Walter Ruggeri Waldman

Banca examinadora: Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, Dr.(a) Adriana de
Oliveira Delgado Silva

Bibliografia

1. Alginato. 2. Degradação. 3. Óxidos Metálicos. I. Orientador. II.
Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

PATRÍCIA DOS SANTOS ARAÚJO

**“SÍNTESE DE MICRO/NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO
POR QUEIMA DE ALGINATO USANDO VIA VERDE”.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 05 de Abril de 2018.

Orientador(a)

Walter R. Waldman
Prof. (a). Dr.(a) Walter Ruggeri Waldman
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

Adriana de O. D. Silva
Prof. Dr.ª Adriana de Oliveira Delgado Silva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba.

Examinador(a)

Prof. Dr. Éder Tádeu Gomes Cavalheiro
USP – Universidade de São Paulo, campus São Carlos.

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Eder Tadeu Gomes Cavalheiro e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Walter R. Waldman
Prof. (a). Dr.(a) Walter Ruggeri Waldman
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba



AGRADECIMENTO

A Deus por me dar saúde e muita força para superar todas as dificuldades.

A esta universidade e todo seu corpo docente, além da direção e administração que me proporcionaram as condições necessárias para que eu alcançasse meus objetivos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman, por todo o tempo que dedicou a me ajudar durante o processo de realização deste trabalho.

Ao Capes, pelo suporte financeiro.

À minha família, por todo o amor e apoio que me deram.

E enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, o meu muito obrigado!

RESUMO

O objetivo do trabalho foi a síntese de micro / nanopartículas pelo método de combustão do alginato associado à íons através da gelificação, verificando se as propriedades dos óxidos metálicos podem ser influenciadas por condições de gelificação e mecanismos de degradação em diferentes condições de tratamento térmico. Foram realizados experimentos com a queima do alginato de Sódio e Cálcio em TG (termogravimetria), com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético e com a queima do alginato de cálcio em forno mufla com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e isoterma de 15 minutos ao final do processo. Foram coletadas amostras em temperaturas intermediárias e ao final da degradação. As amostras obtidas foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e difração de raios X. Foi verificado através dos curvas termo analíticas obtidas que o processo de degradação pode ser dividido em três etapas principais e o alginato de Sódio obteve no final da degradação um percentual de resíduo maior do que o obtido na queima do alginato de Cálcio nas mesmas condições. As amostras observadas por microscopia eletrônica de varredura apresentaram estruturas porosas, partículas em tamanho micro e nanométrico. No estudo de difração observou-se que ao longo das etapas de queima, o material passou de estrutura predominantemente amorfa, para formação estruturas cristalinas como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 na fase calcita e CaO nas etapas finais. Esses resultados demonstram o potencial da metodologia em controlar o produto final obtido através do método de combustão, para se obter partículas de óxido metálicos de acordo com as características desejadas para determinadas aplicações.

Palavras Chaves: Alginato, Degradação, Gelificação, Óxidos Metálicos, Micro/Nanopartículas.

ABSTRACT

The present study describes the synthesis of micro / nanoparticle by the method of combustion of alginate associated with ions through gelling, verifying if the properties of the metallic oxides can be influenced by gelation conditions and mechanism of degradation from different conditions of thermal treatment. Experiments were carried out with Sodium and Calcium alginate in thermogravimetric analysis, with a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in atmosphere of synthetic air and with the burning of the calcium alginate in the oven muffle with heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and 15 minutes isotherm at the end of the process. Samples were collected at intermediate temperatures and at the end of degradation. The obtained samples were characterized using scanning electron microscopy, infrared vibrational spectroscopy and X-ray diffraction. It was verified through the obtained thermoanalytical curves that the degradation process can be divided into three main stages, and the sodium alginate yielded - at the end of the degradation - a residue percentage higher than that obtained in the burning of the calcium alginate under the same conditions. Samples observed by scanning electron microscopy presented porous structures, micro and nanometric particles size. In the study of diffraction, it was observed that during the burning phases, the material changed from a predominantly amorphous structure, to form crystalline structures such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 in the calcite phase and CaO in the final stages. These results demonstrate the potential of the project in controlling the final product obtained by the combustion method to obtain metal oxide particles according to the characteristics desired for certain applications.

Key Words: Alginate, Degradation, Gelification, Metal oxides

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de formação de sistemas <i>egg-box</i> em alginato.....	11
Figura 2 – Representação dos monômeros do alginato.	12
Figura 3 - Representação de organização dos cátions em esferas de alginato de cálcio.	13
Figura 4 - Variação do intervalo de temperatura de degradação por etapas (processos sem sobreposição de perda de massa na segunda etapa). Esquerda, atmosfera oxidante; Direita, atmosfera inerte.	22
Figura 5 - Categorias de Percentuais médios de perda de massa alginato de sódio em atmosfera inerte para os segundo e terceiro processos de perda de massa.....	23
Figura 6 - Variação da massa residual ao final do processo de degradação do alginato de Sódio. Esquerda, atmosfera oxidante; Direita, atmosfera inerte.	24
Figura 7 - Exemplo de curva termogravimétrica, com destaques para os valores de derivada entre processos bem definidos de perda de massa.....	26
Figura 8 - Variação da temperatura inicial das etapas de perda de massa para o alginato de sódio. Esquerda, atmosfera oxidante; Direita, atmosfera inerte.	27
Figura 9 - Número de artigos com análise termogravimétrica de alginato associados a diferentes íons.....	27
Figura 10 - Variação da temperatura final das etapas de perda de massa para alginato de cálcio.....	28
Figura 11 - Estrutura química do alginato.....	29
Figura 12 - Variação do percentual de perda de Massa por etapa de degradação. Esquerda Atmosfera oxidante e Direita Atmosfera Inerte.	31
Figura 13 - Massa residual (A) e intervalo temperatura (B) da primeira etapa – todos materiais.	32
Figura 14 - Amostras de Alginato de Bário após secagem em estufa. Amostra A com gelificação irregular e B duplicata com partículas maiores e mais homogêneas.	38
Figura 15 - Esquema de obtenção de micro/nanopartículas de óxido metálico por alginato. ...	39
Figura 16 - Curva de aquecimento para programa de aquecimento em mufla de 50 °C.min ⁻¹ , com as razões de aquecimento médias calculadas ao fim da queima.....	41
Figura 17 - Micrografias das amostras com queima até 200 °C, obtidas à partir de alginato de Bário 0,01 mol.l ⁻¹ a 24 °C.min ⁻¹ (A), Cobre 0,1 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ (B) e Cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ . (C) e 24 °C.min ⁻¹ (D).	42

Figura 18 - Imagens de MEV (A) e EDS (B) do alginato de Cálcio 1 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ , retirado com 200 °C, contendo resíduo de Cloro.	42
Figura 19 - Micrografias das amostras com queima até 1000 °C de alginato de Bário gelificado em solução 0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ . (A), 0,01 mol.l ⁻¹ a 24 °C.min ⁻¹ . (B), 1 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ (C) e 1 mol.l ⁻¹ a 24 °C.min ⁻¹ . (D).....	43
Figura 20 - Micrografias das amostras com queima até 1000 °C de alginato de Cobre com concentração 0,1M a 10 °C.min ⁻¹	44
Figura 21 - Micrografias das amostras com queima até 1000 °C de alginato de Cálcio gelificado em solução 0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ . (A), 0,01 mol.l ⁻¹ a 24°C.min ⁻¹ . (B), 0,1 mol.l ⁻¹ a 24°C.min ⁻¹ (C), 1 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ . (D) e 1 mol.l ⁻¹ a 24°C.min ⁻¹ . (E).	45
Figura 22 - Gráficos de Perda de massa de Alginato de Cálcio com razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ . (A) e 24°C.min ⁻¹ . (B).	46
Figura 23 - Micrografias de alginato de Cálcio com concentração de 0,01M e razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	48
Figura 24 - Micrografias de alginato de Cálcio com concentração de 0,01 mol.l ⁻¹ e razão de aquecimento de 24 °C.min ⁻¹	48
Figura 25 - Comparativo dos principais processos de perda de massa de alginato de sódio e alginato de cálcio (gelificado em soluções de 0,01 mol.l ⁻¹ e 1 mol.l ⁻¹ de CaCl ₂), em taxas de 10 e 50°C.min ⁻¹ em ar sintético. O número dentro de cada processo é a perda de massa percentual relativa a este processo.....	53
Figura 26 - Comparação entre DTG do alginato de cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ e alginato de sódio calcinados a 10 °C.min ⁻¹	55
Figura 27 - Curvas termogravimétricas das amostras de alginato de sódio tratados termicamente com razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ (acima) e 50°C.min ⁻¹ (abaixo) e as micrografias das amostras retiradas a cada temperatura indicada.	57
Figura 28 - Curvas termogravimétrica das amostras de alginato de cálcio gelificados em solução 0,01 mol.L ⁻¹ de Ca ²⁺ tratados termicamente com razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ (acima) e 50°C.min ⁻¹ (abaixo) e as micrografias das amostras retiradas a cada temperatura indicada.....	59
Figura 29 - Curvas termogravimétrica das amostras de alginato de cálcio gelificados em solução 1 mol.L ⁻¹ de Ca ²⁺ tratados termicamente com razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ (acima) e 50 °C.min ⁻¹ (abaixo) e as micrografias das amostras retiradas a cada temperatura indicada.....	61

Figura 30 - Espectros FTIR de amostras de alginato de sódio a 10 °C.min ⁻¹ (A) e 50 °C.min ⁻¹ (B), coletadas em diferentes temperaturas.....	62
Figura 31 - Espectros FTIR de amostras de alginato de cálcio gelificado em solução CaCl ₂ 0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ (A) e 50 °C.min ⁻¹ (B), coletadas em diferentes temperaturas.....	62
Figura 32 - Espectros FTIR de amostras de alginato de cálcio gelificado em solução CaCl ₂ 1 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ (A) e 50 °C.min ⁻¹ (B), coletadas em diferentes temperaturas.....	63
Figura 33 - Difratoogramas de amostras coletadas em diferentes temperaturas, de alginato de sódio -10 °C.min ⁻¹ (A) e 50 °C.min ⁻¹ (B).	64
Figura 34 - Difratoogramas de amostras coletadas em diferentes temperaturas, de alginato de cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ -10 °C.min ⁻¹ (A), Alginato de cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ -50 °C.min ⁻¹ (B), alginato de cálcio 1 mol.l ⁻¹ -10 °C.min ⁻¹ (C) e alginato de cálcio 1 mol.l ⁻¹ -50 °C.min ⁻¹ (D).....	66
Figura 35 - Difratoogramas de amostras coletadas em diferentes temperaturas, de alginato de cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ -10 °C.min ⁻¹ (A), Alginato de cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ -20 °C.min ⁻¹ (B), alginato de cálcio 1 mol.l ⁻¹ -10 °C.min ⁻¹ (C) e alginato de cálcio 1 mol.l ⁻¹ -20 °C.min ⁻¹ (D).....	72
Figura 36 - Massa residual após o aquecimento do alginato de cálcio até diferentes temperaturas com isoterma de 15 minutos.	74
Figura 37 - Micrografias das amostras de alginato de cálcio (A-0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ , B-0,01 mol.l ⁻¹ a 20 °C.min ⁻¹ , C-1 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ , D-1 mol.l ⁻¹ a 20 °C.min ⁻¹) preparadas em mufla com isoterma de 15 minutos. Magnificação de 5000 x e barra de escala de valor 20µm.	76
Figura 38 - Micrografias de alginato de cálcio produzido em mufla com isoterma de 15 minutos e (A) 0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ em 1000 °C, (B) 0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ em 1100 °C e (C) 0,01 mol.l ⁻¹ a 20 °C.min ⁻¹ em 800 °C, (D) 1 mol.l ⁻¹ a 20 °C.min ⁻¹ em 1100 °C.....	77
Figura 39 - Micrografias de alginato de cálcio com razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e (A) 0,01 mol.l ⁻¹ até 400 °C, (B) 0,01 mol.l ⁻¹ até 600 °C, (C) 1 mol.l ⁻¹ até 400 °C e (D) 1 mol.l ⁻¹ até 600 °C. Magnificação de 50.000x e barra de escala de 2µm.	78
Figura 40 - Micrografias de alginato de cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ e 10 °C.min ⁻¹ até 800 °C, magnificações (A) 5000 x, (B) 20.000 x e (C) 50.000 x.	78
Figura 41 - Espectros FTIR de amostras de alginato de sódio a 0,01 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ (A), 0,01 mol.l ⁻¹ a 20 °C.min ⁻¹ (B), 1 mol.l ⁻¹ a 10 °C.min ⁻¹ (C) e 0,01 mol.l ⁻¹ a 20 °C.min ⁻¹ (D) coletadas em diferentes temperaturas.	79
Figura 42 - Espectrogramas do alginato de cálcio com queima até 400 °C (A) e 600 °C (B) e isoterma de 15 minutos.....	80
Figura 43 - Exemplo de espectrogramas de CaCO ₃ , CaO e Ca(OH).	81

Figura 44 - Espectrogramas do alginato de cálcio com queima até 1000 °C (A) e 1100 °C (B) e isoterma de 15 minutos.	82
Figura 45 - Difratoformas de alginato de cálcio 0,01 mol.l ⁻¹ com aquecimento até 1100 °C antes e após hidratação.	82
Figura 46 - Difratoformas de alginato de cálcio 1 mol.l ⁻¹ com aquecimento até 1100 °C antes e após hidratação.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNPEM Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

DRX Difração de raios X

EDS Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X

FTIR Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

G Ácido α -L-gulurônico

LNNANO Laboratório Nacional de Nanotecnologia

M Ácido β -D-manurônico

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

PMMA Polimetil-Metacrilato

T_i Temperatura inicial

T_f Temperatura final

TG Termogravimetria

UFSCar Universidade Federal de São Carlos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 BIOPOLÍMERO – ALGINATO	12
1.2. OBJETIVOS	14
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 USO DO ALGINATO COMO TEMPLATE NA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	16
2.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA E TERMO-OXIDANTE DO ALGINATO: UMA ANÁLISE DE SUAS CARACTERÍSTICAS	18
2.2.1 Resumo	18
2.2.2 Degradação de polímeros por análise termogravimétrica.....	19
2.2.3 Degradação do Alginato de Sódio	20
2.2.4 Adição de outros íons	27
2.2.5 Etapas do mecanismo de degradação	31
2.2.6 Formação do óxido metálico	33
2.2.7 Origem do Alginato	34
2.2.8 Conclusão parcial	35
3 EXPERIMENTO DE PROSPECÇÃO: QUEIMA DAS AMOSTRAS GELIFICADAS EM MUFLA	37
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1.1 Gelificação do alginato associado à íons	37
3.1.2 Queima das amostras gelificadas em mufla	38
3.1.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	40
3.1.4 Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	40
3.2 RESULTADOS	40
3.2.1 Análise de curva de aquecimento realizada versus programada.	40
3.2.2 Amostras de alginato associado aos íons de Bário, Cobre e Cálcio, com queima até 200 °C.....	41
3.2.3 Amostras de alginato de Bário, com queima até 1000 °C.	43
3.2.4 Amostras de alginato de Cobre, com queima até 1000 °C.	44
3.2.5 Amostras de alginato de Cálcio, com queima até 1000 °C.....	44
3.2.6 Controle de Perda de Massa do alginato de Cálcio	46

3.2.7 Análise morfológica do alginato de Cálcio em diferentes temperaturas de queima.	47
3.3 CONCLUSÃO PARCIAL.....	50
4 SÍNTESE DE MICRO / NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO POR QUEIMA DE ALGINATO USANDO VIA VERDE: DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CONDIÇÕES DE GELIFICAÇÃO.....	51
4.1 RESUMO	51
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.2.1 Preparação das esferas de alginato	51
4.2.2 Análise termogravimétrica	52
4.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho IV.....	52
4.2.4 Difração de raios X.....	53
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	53
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.3.1 Alginato de sódio.....	55
4.3.2 Alginato de cálcio 0,01 mol.l-1	58
4.3.3 Alginato de cálcio 1 mol.l ⁻¹	60
4.3.4 Análise dos grupos funcionais por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	62
4.3.5 Análise por difração de raios X.	64
4.4 CONCLUSÃO PARCIAL.....	67
5 SÍNTESE DE ÓXIDO DE CÁLCIO ATRAVÉS DA QUEIMA DE ALGINATO POR VIA VERDE: DEGRADAÇÃO TÉRMICA USANDO ISOTERMAS.	68
5.1 RESUMO	68
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
5.2.1 Preparação das esferas de alginato	68
5.2.2 Queima das amostras gelificadas em mufla	69
5.2.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	70
5.2.4 Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier	70
5.2.5 Caracterização por difração de raios X.....	70
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.3.1 Análise da estrutura cristalina	70
5.3.2 Análise da variação de massa e rendimento.....	74
5.3.3 Análise morfológica	75
5.3.4 Análise dos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho	79

5.3.5 Teste hidratação das amostras	82
5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	83
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

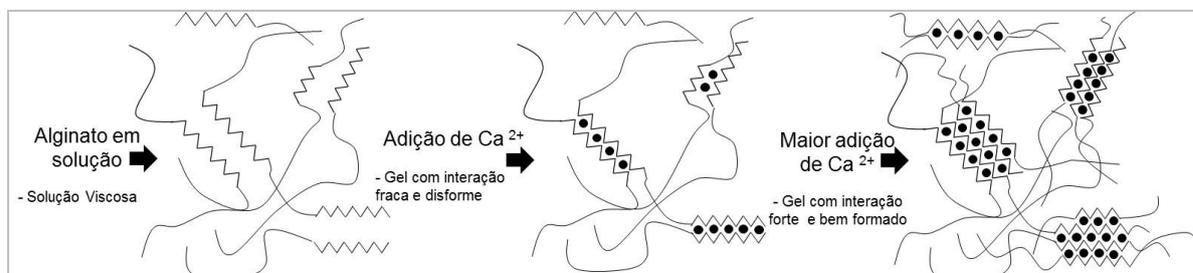
1 INTRODUÇÃO

O estudo da síntese de micro / nanopartículas de óxidos metálicos tem crescente importância devido ao seu amplo campo de aplicações, como retardantes de chama (LIU et al., 2016b), materiais condutores (VISINESCU et al., 2012), propriedades elétricas (BASKOUTAS et al., 2007) e uso como catalisadores (ADAM; WONG, 2011).

Existem vários processos de obtenção de nanopartículas como por exemplo, oxidação solvotérmica, precipitação, sonoquímica, síntese hidrotérmica ou a síntese suportada por outros polímeros como, por exemplo, polimetil-metacrilato (PMMA). Na maioria destes casos, os processos envolvem o uso de solventes ou outros reagentes não amigáveis ao meio ambiente, ou são métodos complexos realizados em vários passos e com maior necessidade de tempo ou recursos de laboratório (SIFONTES et al., 2011; SARKAR et al., 2012).

Uma alternativa ambientalmente amigável à síntese de micro / nanopartículas, é a queima de sistemas auto organizados de polissacarídeos, como por exemplo o alginato, que interage com os cátions metálicos para a formação de géis, através da estrutura *egg-box*. O método pode ser classificado como síntese por *template* de polissacarídeo, e se baseia no fato de que a queima oxidante do polissacarídeo com metais divalentes como Cálcio ou Bário, forma óxidos metálicos, tendo como resíduos apenas os gases da combustão, como CO₂ e H₂O, sendo usado apenas água como solvente no processo. Se o metal está distribuído heterogeneamente na matriz polimérica, em estruturas nanométricas como os *egg-box* (Figura 1), a queima propiciará a formação de partículas com estas dimensões. (VISINESCU et al., 2012).

Figura 1 - Esquema de formação de sistemas *egg-box* em alginato.

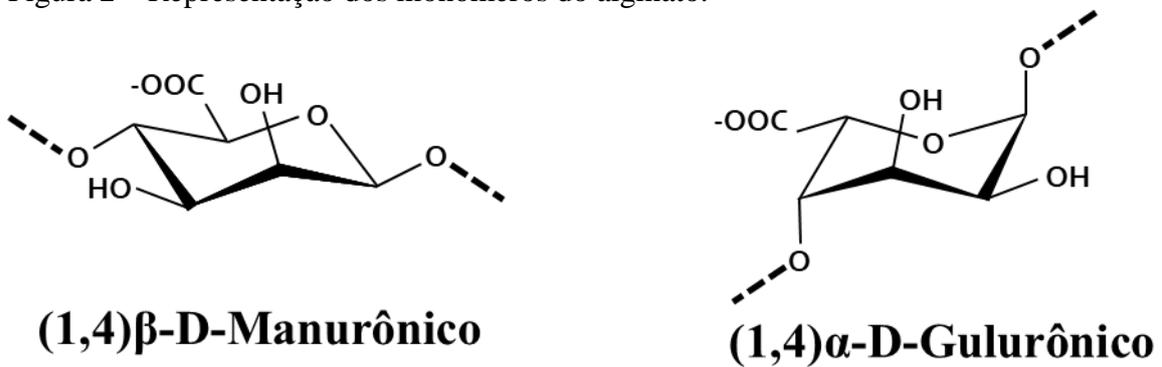


Fonte: Próprio autor.

1.1 BIOPOLÍMERO – ALGINATO

O alginato que é extraído de algas é um copolímero linear, solúvel em água, composto por sequência de dois monômeros, o ácido β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G) (Figura 2). Os monômeros são unidos por ligações glicosídicas 1-4, e podem formar blocos-M, blocos-G ou blocos-MG. A sequência dos monômeros podem variar ao longo da cadeia e influenciam em suas propriedades. (DRAGET; SKJA; SMIDSRØD, 1997; VISINESCU et al., 2012).

Figura 2 – Representação dos monômeros do alginato.



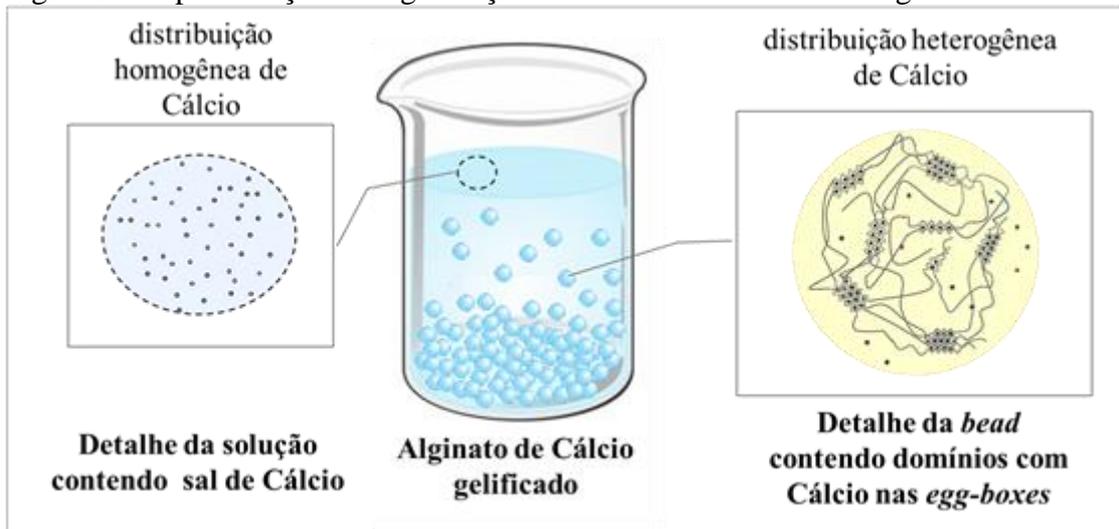
Fonte: Próprio autor.

A gelificação ocorre devido à afinidade dos alginatos com certos íons, como por exemplo, cálcio, bário, zinco, cobre, entre outros, e a capacidade de se ligar a esses íons de forma cooperativa e seletiva (DRAGET; SKJA; SMIDSRØD, 1997; VISINESCU et al., 2012; LIU et al., 2016b). A partir de concentração suficiente, ocorre maior interação entre o polímero e o cátion com formação de estruturas rígidas e ordenadas, conhecidas como *egg-box* (Figura 1). O mecanismo de ligação cooperativa, faz com que a afinidade do alginato em relação aos íons aumente com a maior concentração do íon no gel (HECHT; SREBNIK, 2016).

Quando o alginato é utilizado como *template* para a síntese de óxidos, além de ser um meio de reação ambientalmente amigável, auxilia no controle da nucleação e crescimento das partículas. Esse controle pode ser explicado pelo processo de formação das estruturas *egg-box* (VISINESCU et al., 2012), nos quais ocorre o desenvolvimento de domínios ordenados em que a rede de cadeia de alginato define um espaço confinado para localização dos cátions (Figura 3) (CARP et al., 2011). Isso é importante para se obter menores tamanhos de estruturas ou partículas dos óxidos. Portanto, dessa forma o alginato pode ser utilizado como estabilizador para controlar o tamanho e impedir a aglomeração de partículas. No método

utilizado, após a associação entre o alginato e o íon metálico, o biopolímero comporta-se como uma matriz orgânica promovendo a dispersão heterogênea do íon para a obtenção do óxido após o tratamento através da degradação térmica, que irá remover a matriz polimérica (VISINESCU et al., 2012).

Figura 3 - Representação de organização dos cátions em esferas de alginato de cálcio.



Fonte: Próprio autor.

A dispersão dos íons dentro da matriz de polissacarídeos e a baixa temperatura de degradação térmica do biopolímero podem levar à formação de um maior número de cristais de óxido menores (WANG; ZHANG, 2007), portanto, com o ajuste da concentração do material, tempo de reação e temperatura, o modelo pode ser ajustado e direcionado para ajuste da forma ou do tamanho do produto final (VISINESCU et al., 2012).

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é a síntese de micro / nano partículas de óxidos metálicos através do método de template de polissacarídeo (rota verde).

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Realizar estudo teórico sobre a degradação do alginato de sódio e o alginato associado aos íons e a influência da queima em atmosfera oxidante e inerte, através da pesquisa de trabalhos que realizaram a termogravimetria desses materiais.

- Durante o preparo das esferas de alginato associados à cátions, testar diferentes íons divalentes e estudar os efeitos da concentração utilizada no preparo da solução de cátions.

- Testar a queima em mufla de laboratório e termobalança, bem como, diferentes regimes de queima, observando os efeitos de razão de aquecimento em regime contínuo e regime estático.

- Caracterizar as amostras após a queima, com o objetivo de entender se houve a formação de óxidos, a formação de partículas e suas características quanto formato e tamanho.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é formado de cinco capítulos relacionados a seguir:

- Capítulo 1: Introdução, onde se aborda conceitos fundamentais sobre o alginato e a formação das estruturas egg-box, se descrevem os objetivos e a estrutura desta dissertação.

- Capítulo 2: Fundamentação teórica, composta por dois subcapítulos. O primeiro tem por objetivo realizar uma revisão a respeito do alginato utilizado como template para produção de nanopartículas de óxidos. O segundo subcapítulo tem como foco o estudo da degradação do alginato de sódio e alginato associado a íons, realizado através de uma meta-análise dos artigos de outros autores pesquisados. Esse subcapítulo de revisão dará origem ao primeiro artigo, do trabalho e, portanto, tem sua estrutura nesse formato.

- Capítulo 3: é descrito o início do trabalho de mestrado, utilizando forno mufla para o teste de degradação do alginato associado a íons como cálcio, cobre e bário e a avaliação crítica dos resultados, que levou ao capítulo 4.

- Capítulo 4: Este capítulo contém os experimentos realizados utilizando a termogravimetria para degradação do alginato. Esse estudo experimental dará origem ao segundo artigo do trabalho de mestrado.

- Capítulo 5: O último capítulo experimental, realizado após a fase de qualificação, contém o estudo realizado com a degradação em forno mufla, visando responder os questionamentos e lições aprendidas que surgiram ao longo dos primeiros experimentos relacionados nos capítulos 3 e 4. Esse capítulo deu origem ao conjunto de resultados utilizados no terceiro artigo do projeto e sua estrutura de tópicos também está de acordo com esse formato.

- Capítulo 6: Conclusão de todo trabalho realizado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para o desenvolvimento da revisão bibliográfica, foram pesquisados os trabalhos já realizados sobre o uso do alginato como *template* na produção de nanopartículas e os estudos relacionados à degradação do alginato associado a íons.

2.1 USO DO ALGINATO COMO TEMPLATE NA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

O alginato apresenta a propriedade de se ligar fortemente aos íons metálicos, formando matrizes ou modelos através da estrutura *egg-box*. Outra característica relatada é a capacidade do alginato controlar a nucleação inicial e o crescimento de nanopartículas, proporcionando a formação homogênea de nanopartículas (SCHNEPP et al., 2010). Isso é possível devido às sequências dos blocos M e G do alginato apresentarem a tendência de adotar uma conformação ordenada por dimerização, na presença do íon (TRANDAFILOVIĆ et al., 2014). Dessa forma é possível o controle de crescimento ajustando o tamanho, pureza da fase e propriedades das nanopartículas (SCHNEPP et al., 2010; TRANDAFILOVIĆ et al., 2014).

Na produção de nanopartículas por meio do *template* de alginato associado a zinco e adição de sal de prata (TRANDAFILOVIĆ et al., 2014) seguido de aquecimento por microondas, foi possível obter o controle da morfologia em formato de nanocubos com média de 100 nm. Essas nanopartículas demonstraram forte atividade contra bactérias *Gram*-negativas (*E. coli*) e *Gram*-positivas (*S. aureus*). O alginato também auxiliou na formação de nanopartículas de níquel monofásico (fase cúbica) de alta pureza (WANG; KALE; GHADIRI, 2012) com tamanho de 20 a 30 nm a partir do processo de decomposição térmica de esferas de alginato de níquel. A queima realizada a uma razão de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com colapso lento da estrutura de alginato durante a calcinação impediu a aglomeração de íons, garantindo a formação de partículas menores que 30 nm.

A influência da matriz foi investigada durante a síntese de nanopartículas de Y_2O_3 (KAYGUSUZ et al., 2014), realizando a comparação entre as nanopartículas produzidas pelo método de combustão convencional de nitrato de Ítrio associado à Glicina na temperatura de 500°C , e o método de decomposição térmica de *esferas* de alginato de Ítrio aquecido a 450°C por 24h. Os tamanhos dos cristais medidos por difração de raios X, foram de $23,0 \pm 1,0$ nm e $30,2 \pm 1,0$ nm, para a amostra produzida com alginato de Ítrio e combustão

convencional, respectivamente. O método utilizando o alginato se mostrou menos tóxico e agressivo ao meio ambiente, pois libera apenas CO_2 e H_2O , sendo que o método de combustão convencional libera NO_x e N_2 .

Com o uso de matriz de alginato na produção de compostos de Y, Ba e Cu (SCHNEPP et al., 2010), a nucleação e o crescimento do produto de decomposição de BaCO_3 foi limitado produzindo nanopartículas discretas que fizeram parte de uma mistura complexa de cobre amorfo e pouco cristalino, sais de itrio e de sódio. Dessa forma as nanopartículas BaCO_3 atuaram como sítios catalíticos discretos para a formação de nanofios supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Esse processo minimizou o problema da formação descontrolada, impedindo a coalescência de BaCO_3 de uma forma mais simples e direta.

A matriz de alginato foi usada na produção de compostos de nanofios supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (SCHNEPP et al., 2010) a partir da queima na presença de uma mistura complexa de cobre amorfo e pouco cristalino, sais de itrio e de sódio. A estratégia foi o uso das nanopartículas de BaCO_3 como sítios catalíticos discretos para a formação dos nanofios. Esse processo minimizou o problema da formação descontrolada, impedindo a coalescência de BaCO_3 de uma forma mais simples e direta.

A relação entre os blocos M/G do alginato, é um fator importante no crescimento das nanopartículas. BRAYNER et al., 2007 investigaram três fontes diferentes de alginato (baixa relação M/G, alta relação M/G e relação M/G intermediária) para sintetizar nanopartículas de níquel e cobalto através do gotejamento do alginato na solução contendo os cátions e posterior redução em forno tubular a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h sob fluxo de H_2/N_2 . O principal resultado foi a verificação da forte influência do tipo de alginato utilizado sobre a formação cristalina das nanopartículas sintetizadas. Esse resultado foi relacionado à força da rede do gel, o que mostrou aumentar com a maior quantidade de grupos G, aumentando a capacidade de confinar os íons metálicos e minimizar sua agregação durante o processo de redução.

As características do material produzido também podem ser influenciadas pela concentração do alginato como no trabalho em que após os testes com várias concentrações foi constatado que na produção de nanopartículas de prata (ZHAO et al., 2014), uma baixa concentração de alginato de sódio no meio de reação (0,5%) foi suficiente para redução total das nanopartículas Ag^+ para Ag^0 e o tamanho de partícula não se tornou maior, devido ao efeito estabilizador das macromoléculas de alginato de sódio.

A variação do agente de reticulação, influenciou no tamanho médio das partículas sintetizadas com alginato de zinco (BASKOUTAS et al., 2007; CARP et al., 2011). Com o nitrato de zinco formaram-se cristais menores, com uma distribuição mais uniforme do que os formados com acetato de zinco.

Na literatura pesquisada, os autores descreveram os mecanismos de síntese das nanopartículas como *template* e algumas características e ou aplicações potenciais em função do método de preparo, porém a variação relacionada à concentração de íons foi um item pouco explorado e também como regra geral, não é considerado o mecanismo de degradação dos polímeros na síntese de micro / nanopartículas, se mostrando como oportunidade de investigação neste projeto. Dessa forma, foram pesquisados trabalhos que utilizaram a termogravimetria para descrever a degradação do alginato de sódio ou alginato associados à íons divalentes, em atmosfera oxidante e inerte.

2.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA E TERMO-OXIDANTE DO ALGINATO: UMA ANÁLISE DE SUAS CARACTERÍSTICAS

2.2.1 Resumo

Foi realizado o estudo teórico da degradação do alginato de sódio e do alginato associado à diferentes íons, em atmosfera oxidante e inerte. Para a pesquisa foi realizada uma busca de artigos que utilizaram a termogravimetria para caracterizar o alginato de sódio ou associado a outros íons. Os resultados dessa pesquisa foram comparados em uma meta-análise, no qual foi observado que no alginato de sódio e cálcio geralmente são encontradas de três até quatro fases, e esse número pode ser influenciado pela atmosfera utilizada. A primeira etapa de perda de massa é relacionada à desidratação da amostra, na segunda etapa, ocorre o processo em que há maior perda de massa, referente aos processos de decomposição de material intermediário ou descarboxilação e na terceira fase ocorre a formação de resíduo de cinzas, decomposição de resíduo carbonizado e formação de material poroso. As diferentes atmosferas utilizadas podem interferir nos parâmetros dos processos de perda de massa, como intervalo de temperatura em que as etapas de degradação ocorrem, e percentual de resíduos obtidos ao final do processo.

2.2.2 Degradação de polímeros por análise termogravimétrica

O estudo da degradação de polímeros é feito levando em consideração o tipo de reação química que ocorre durante o processo, como por exemplo, cisão de ligações na cadeia principal ou grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, auto oxidação ou despolimerização. Geralmente, a degradação se inicia com o rompimento de uma ligação química covalente na cadeia principal ou lateral, por estímulos de origem mecânica, térmica, química, biológica ou luminosa, para o rompimento de ligações químicas (PAOLI, 2008).

A análise termogravimétrica é uma técnica analítica amplamente utilizada para estudar a degradação de materiais poliméricos em diferentes atmosferas pela sua variação de massa em função de aquecimento a taxas constantes. Parâmetros comumente utilizados são:

- A temperatura em que se inicia perda de massa é um parâmetro que determina a “estabilidade térmica”, ou seja, a temperatura na qual começa a ocorrer a perda de massa;
- Na derivada da curva termogravimétrica, há um máximo em cada processo de perda de massa que significa a maior taxa de perda de massa daquele processo;
- Ainda na derivada da curva termogravimétrica, a área sob cada processo de perda de massa é proporcional à massa percentual daquela amostra perdida no processo;
- O resíduo final, após a corrida é rotineiramente associado a impurezas inertes na atmosfera e temperatura ou a produtos do processo que não reagiram. Em inorgânicos são genericamente identificados como *char residues* (ou resíduos carbonizados).

Com o objetivo de verificar se há um consenso na literatura em relação ao comportamento do alginato de sódio e de seu sal mais estudado, o alginato de cálcio, foi feito um levantamento dos artigos que realizaram a caracterização de seus materiais utilizando a termogravimetria e feita uma análise dos seus resultados.

Para o estudo foi realizada uma pesquisa de artigos na plataforma *Webofknowledge* com a expressão de busca “*algin* AND (thermograv* OR TG)*” e foram selecionados apenas trabalhos que possuíam a imagem da curva TG com informações de temperatura e perda de massa. As etapas descritas na meta-análise foram consideradas de acordo com os processos em que a variação da taxa de perda de massa pode ser definida através da DTG.

Em atmosfera oxidante, o alginato de sódio aparenta três, e em alguns casos, até quatro etapas de perda de massa (Quadro 1– linhas 19 e 26). Analisando-se com atenção os processos de perda de massa do alginato de sódio em atmosfera oxidante (Quadro 2), pode-se perceber que as amostras de alginatos de sódio das linhas 4, 5, 6 e 7 (destacadas em vermelho no Quadro 2) apresentam apenas um processo de perda de massa começando em aproximadamente 200 °C. Os resultados das linhas 8, 9, e 10 (destacadas em verde na figura 5) apresentam dois processos de perda de massa na mesma faixa de temperatura, entre aproximadamente 200 e 540 °C. Para melhorar a visualização destes resultados, montou-se o Quadro 2, com os destaques deste argumento. Provavelmente para os resultados destacados em vermelho (Quadro 2), o segundo e terceiro processos de perda de massa devem ter se sobreposto, uma vez que há coincidência da T_i (temperatura inicial) do segundo processo de perda de massa entre os destaques em vermelho e verde (Quadro 2- linhas 4 a 7) e T_i dos processos de perda de massa destacados em azul no Quadro 2. Considerando esta sobreposição, os processos de perda de massa destacados em azul (Quadro 2) seriam todos referentes à quarta etapa de processo de perda de massa em atmosfera oxidante. Esta ponderação permite concluir que a maioria dos alginatos de sódio analisados apresenta quatro etapas de perda de massa, sendo que a quarta etapa começa em 555 ± 32 °C, com variação de massa percentual de $14 \pm 4\%$, envolvida nesta etapa e intervalo de temperatura 113 ± 69 °C em que o processo ocorre. Os resultados de massa percentual contribuem para a afirmação de que os processos destacados em azul no Quadro 2, são correspondentes, porém em cinéticas diferentes, devido à variação indeterminada das condições de processo e de natureza da amostra.

Quadro 2 - Degradação do alginato de sódio - análise da 2ª e 3ª etapa de perda de massa.

#	Atm. (a)	Razão (b)		T final (d)	Patamar (e)	Resíduo final (f) (%)	Temperatura (°C)											Referência							
		(°C.min ⁻¹)	Origem (c)				0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500		550	600	650	700	750	800	
1	AR	10	NaAlg	400	Não	30																			(BEKIN et al., 2014)
2	AR	10	NaAlg	700	Sim	25																			(LIU et al., 2014)
3	AR	10	NaAlg	700	Sim	25																			(LIU et al., 2016b)
4	AR	10	Halg	1200	Sim	22																			(SEGATO, 2007)
5	AR	5	Halg	900	Não	22																			(SOARES et al., 2004)
6	AR	10	Halg	900	Não	22																			(SOARES et al., 2004)
7	AR	20	Halg	900	Não	21																			(SOARES et al., 2004)
8	AR	10	NaAlg	700	Sim	24																			(LIU et al., 2015b)
9	AR	10	NaAlg	600	Sim	50																			(SAID; HASSAN, 1993)
10	AR	25	NaAlg	900	Sim	22																			(ROSS et al., 2011)

Legenda: 1ª etapa (cinza), 2ª etapa (azul), 3ª etapa (laranja), 4ª etapa (vermelho)

(a) Atmosfera utilizada (N₂ ou oxigênio)
 (b) Razão de aquecimento
 (c) Se reação com ácido algínico ou troca iônica de alginato de sódio
 (d) Temperatura final do aquecimento em TGA
 (e) Se houve patamar ao final do experimento
 (f) Resíduo obtido ao final do experimento

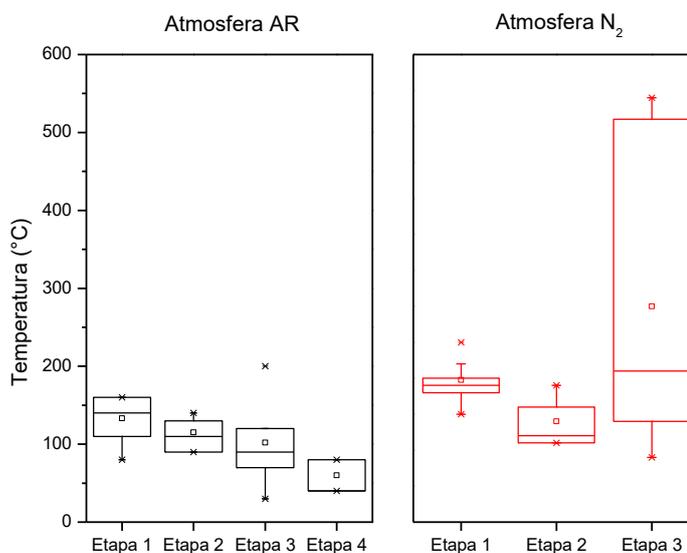
Levando-se em consideração o que foi ponderado sobre a sobreposição dos processos, foram calculados os valores médios de temperatura inicial da segunda (197 ± 5 °C) e quarta

etapas (555 ± 32 °C), com desvios de, respectivamente, 2,5 e 5,7 pontos percentuais em relação ao valor médio. Estes valores apontam para uma boa concordância entre os resultados obtidos pelos diferentes artigos. Como o início da terceira etapa aparenta sobreposição com o fim da segunda etapa de perda de massa em alguns resultados, o seu cálculo de T_i fica inviabilizado.

2.2.3.2 Intervalo de temperatura dos processos de perda de massa

Para comparação da extensão dos processos de perda de massa, foi feita a média dos intervalos de temperatura em que ocorrem os processos de perda de massa em que não há suspeita de sobreposição (Figura 4). Para as amostras em atmosfera oxidante observa-se boa concordância nos intervalos de cada processo de perda de massa, com uma tendência a processos cada vez mais curtos em função do aumento da temperatura (Figura 4 - esquerda).

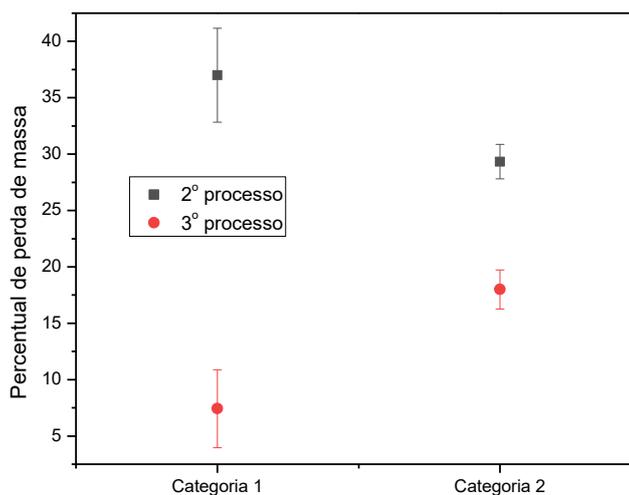
Figura 4 - Variação do intervalo de temperatura de degradação por etapas (processos sem sobreposição de perda de massa na segunda etapa). Esquerda, atmosfera oxidante; Direita, atmosfera inerte.



Os resultados para atmosfera inerte (Figura 4 - direita) apontam para resultados concordantes em relação à primeira e segunda etapa, mas uma dispersão de valores muito significativa para a terceira etapa de perda de massa (valores variando de 100 a 500 °C de intervalo de temperatura). Avaliando-se com cuidado os resultados do Quadro 1 referentes à atmosfera inerte, percebe-se que, para a perda de massa no segundo e terceiro processos de perda de massa do alginato de sódio há duas categorias: 1^a) os que apresentam valor de 37 ± 4 e 7 ± 3 °C, linhas 4 a 10 do Quadro 1; e 2^a) os que apresentam valor de 29 ± 2 e 18 ± 2 °C, linhas 11

a 13 do Quadro 1. Comparando-se os valores destas duas categorias (Figura 5), pode-se ponderar a possibilidade de que parte do processo degradativo que ocorreria no segundo processo de perda de massa foi transferido para a temperatura em que ocorre o terceiro processo de perda de massa.

Figura 5 - Categorias de Percentuais médios de perda de massa alginato de sódio em atmosfera inerte para os segundo e terceiro processos de perda de massa.



2.2.3.3 Patamar ao final do processo

Ao comparar a degradação pela atmosfera utilizada (Quadro 1), observa-se em atmosfera oxidante que 60% das amostras estudadas atingiram patamar ao final do processo, enquanto que em atmosfera inerte apenas 13% das amostras atingiram este mesmo patamar. Apesar de existirem outros fatores a serem levados em conta como, por exemplo, a temperatura final realizada no ensaio, pode-se afirmar que há a influência da atmosfera utilizada, quando comparadas amostras em mesmas condições de ensaio (Quadro 3). Provavelmente pelo fato de que as reações em atmosfera inerte são mais lentas e implicam em processos de perda de massa em maiores temperaturas.

1, 2, 4, 5, 8, e 10) atingem somatórios menores que 100%. Isto se dá pela dificuldade na determinação da variação de massa de diferentes processos de perda de massa.

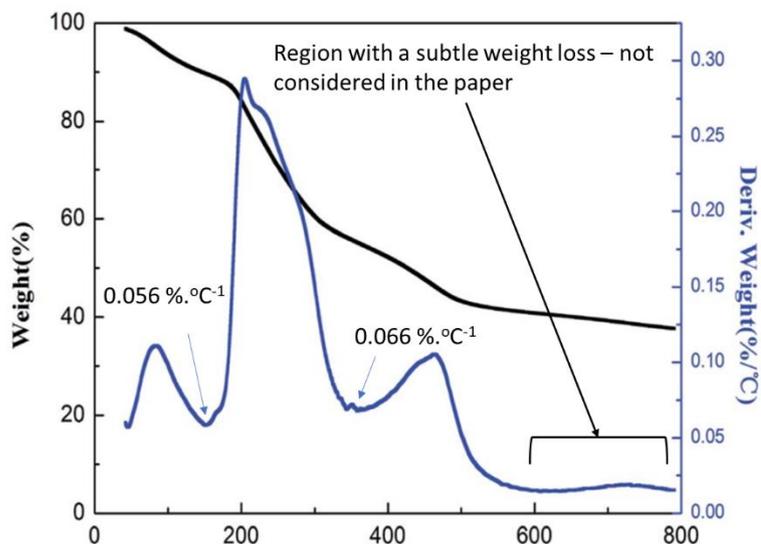
Tabela 1 - Somatória da perda de massa das etapas de degradação e resíduo final das amostras pesquisadas

#	Atm.	Razão (°C.min ⁻¹)	T _{final} (°C)	Soma Perda Massa das etapas + Resíduo final (%)	Patamar	Resíduo final (%)	íon	Autor
1	AR	10	700	63	Sim	18	Al	(LIU et al., 2014a)
2	N ₂	10	700	77	Sim	17	Al	(LIU et al., 2014a)
3	N ₂	10	800	100	Não	30	Al	(LIU et al., 2015b)
4	AR	10	700	88	Sim	37	Ba	(LIU et al., 2016c)
5	N ₂	10	700	85	Sim	43	Ba	(LIU et al., 2016c)
6	N ₂	10	1200	100	Não	42	Ba	(SEGATO, 2007)
7	AR	10	900	100	Sim	13	Ca	(KONG et al., 2009)
8	N ₂	25	900	84	Não	22	Ca	(ROSS et al., 2011)
9	N ₂	10	1200	100	Não	38	Ca	(SEGATO, 2007)
10	N ₂	10	700	86	Não	23	Co	(LIU et al., 2016e)
11	AR	10	700	100	Sim	24	Cu	(LIU et al., 2015c)
12	AR	10	900	100	Sim	17	Cu	(ZHANG et al., 2012)
13	N ₂	10	700	98	Sim	23	Cu	(LIU et al., 2015c)
14	AR	10	700	70	Sim	20	Fe	(LIU et al., 2014a)
15	N ₂	10	800	99	Não	28	Fe	(LIU et al., 2016a)
16	N ₂	10	1200	100	Não	25	Mg	(SEGATO, 2007)
17	N ₂	10	700	85	Não	24	Mn	(LIU et al., 2016e)
18	AR	10	700	72	Sim	25	Na	(LIU et al., 2014a)
19	AR	10	1200	99	Sim	22	Na	(SEGATO, 2007)
20	AR	5	900	99	Não	22	Na	(SOARES et al., 2004)
21	AR	10	900	100	Não	22	Na	(SOARES et al., 2004)
22	AR	25	900	99	Sim	22	Na	(ROSS et al., 2011)
23	N ₂	25	900	78	Não	20	Na	(ROSS et al., 2011)
24	N ₂	10	700	89	Não	31	Na	(DONG et al., 2011)
25	N ₂	10	800	98	Não	32	Na	(LI et al., 2010b)
26	N ₂	30	800	99	Não	34	Na	(LI et al., 2010b)
27	N ₂	10	700	82	Não	38	Na	(LIU et al., 2014a)
28	N ₂	10	700	82	Não	37	Na	(LIU et al., 2016c)
29	N ₂	10	1200	99	Não	35	Na	(SEGATO, 2007)
30	N ₂	5	900	100	Sim	24	Na	(SOARES et al., 2004)
31	N ₂	10	900	100	Não	24	Na	(SOARES et al., 2004)
32	N ₂	20	900	99	Não	20	Na	(SOARES et al., 2004)
33	AR	10	800	100	Sim	3	Sn	(ZHAO et al., 2016)
34	N ₂	10	1200	100	Não	43	Sr	(SEGATO, 2007)
35	N ₂	10	800	96	Não	43	Zr	(QIUSHENG et al., 2015)

Em alguns casos, os processos são bem definidos, com a região entre processos, na curva DTG, atingindo valores próximos de zero. Em outros casos (Figura 7) os processos se sobrepõem, com o “vale” entre processos tendo valores diferentes de zero. Outra situação que colabora com a variação nos valores da somatória diferentes de 100% são as regiões com

processos contínuos de perda de massa com valores diferentes de zero, porém sem configurar um processo específico de perda de massa, como destacado entre 600 e 800°C na Figura 7.

Figura 7 - Exemplo de curva termogravimétrica, com destaques para os valores de derivada entre processos bem definidos de perda de massa.

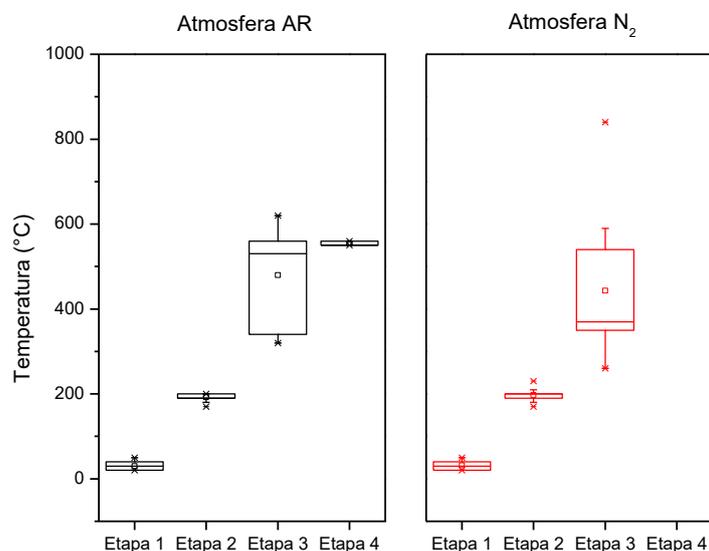


Fonte: (QIUSHENG et al., 2015)

2.2.3.3 Temperatura inicial dos processos

A representação da variação da temperatura inicial dos processos de perda de massa (Figura 8), indica que os dois primeiros processos de perda de massa não são sensíveis ao tipo de atmosfera, oxidante ou inerte, pois são estatisticamente iguais. O terceiro processo de perda de massa apresenta grande variação de valores, isso observa-se pelo fato de que a mediana da terceira etapa difere bastante, apesar da coincidência entre primeiro e terceiro quartis para a terceira etapa.

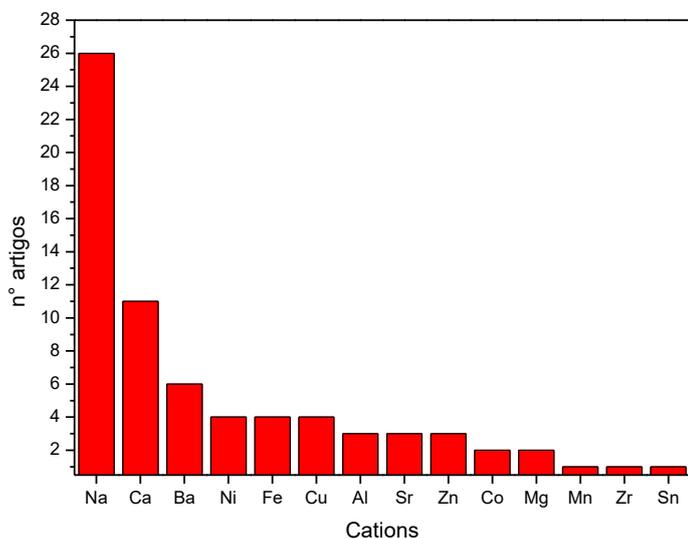
Figura 8 - Variação da temperatura inicial das etapas de perda de massa para o alginato de sódio. Esquerda, atmosfera oxidante; Direita, atmosfera inerte.



2.2.4 Adição de outros íons

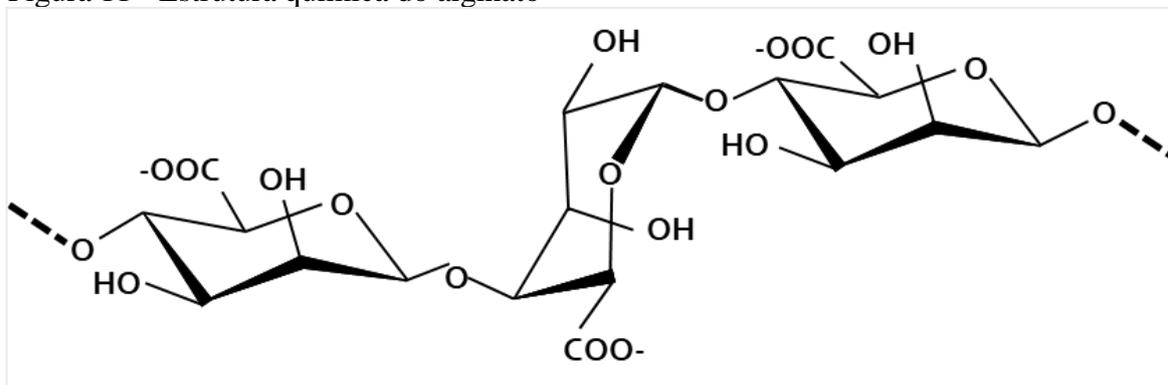
Do levantamento realizado, o Cálcio foi o íon mais utilizado para adição ao alginato (Figura 9), com o total de 11 trabalhos. Destes, 5 trabalhos utilizaram o cálcio para reticulação de fibras de alginato ((KONG et al., 2009; ZHANG et al., 2011, 2016; MOKHENA; JACOBS; LUYT, 2017).

Figura 9 - Número de artigos com análise termogravimétrica de alginato associados a diferentes íons.



(Figura 11) possui muitos oxigênios, que podem estar exercendo um papel na oxidação do alginato.

Figura 11 - Estrutura química do alginato



Fonte: Próprio autor

2.2.4.1 Efeito de outros metais na estabilidade térmica do alginato de sódio

Comparando resultados de diferentes íons produzidos em atmosfera de N_2 pelo mesmo autor em diferentes publicações, portanto com aproximadamente os mesmos procedimentos e equipamentos, pode-se observar que a adição de íons divalentes no alginato pode influenciar a degradação térmica, como no exemplo do manganês e cobalto (Quadro 5 – linhas 1 e 2), para os quais a segunda etapa de degradação ocorreu em uma maior faixa de temperatura e iniciou-se em menor temperatura em comparação ao alginato de sódio (Quadro 5 – linha 3) e, no final do processo a quantidade de resíduo do alginato de sódio em $700\text{ }^\circ\text{C}$ foi maior que a do material associado aos íons. O mesmo fenômeno pode ser observado com a adição de Níquel e Cobre (Quadro 5 – linhas 4 e 5), quando a adição dos íons acelerou o início da perda de massa em relação ao alginato de Sódio (Quadro 5 – linha 6). Portanto a adição de íons divalentes, nos trabalhos selecionados, resulta em maior perda de massa neste processo, iniciado a temperaturas menores.

O efeito catalítico dos metais de transição na degradação de polissacarídeos foi estudado por (FULTON; SEITZ; PLANALP, 2016) que observaram a degradação térmica (em TG até $800\text{ }^\circ\text{C}$) de compostos de quitosana com Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} . Seus resultados demonstraram que o processo pode ser dividido em duas etapas e a segunda etapa de degradação térmica foi afetada pelos íons, de forma que em maior concentração de íon a taxa máxima de degradação ocorria em menores temperaturas. No trabalho também foram

calculadas as energias de ativação e o efeito na degradação ocorreu na ordem de $\text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$.

Quadro 5 - Comparação da degradação em atmosfera de N_2 entre diferentes cátions.

#	Atm. ^(a)	Razão ^(b) (°C.min ⁻¹)	Alg. (%)	Conc. Sal	T final ^(c) (°C)	Patamar ^(d)	Resíduo final ^(e) (%)	Íon	Temperatura (°C)											Referência			
									0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500		550	600	
1	N_2	10	5	5 molL ⁻¹	700	Não	23	Co	8	39	16												
2	N_2	10	5	5 molL ⁻¹	700	Não	24	Mn	8	42	11												(LIU et al., 2016c)
3	N_2	10	5	-	700	Não	36	Na	9	41	8												
4	N_2	10	5	5 molL ⁻¹	700	Não	25	Ni	5	42	23												
5	N_2	10	5	5 molL ⁻¹	700	Sim	23	Cu	3	58	14												(LIU et al., 2015b)
6	N_2	10	5	-	700	Não	38	Na	8	36	9												

Legenda: 1ª etapa (cinza), 2ª etapa (azul), 3ª etapa (laranja)

(a) Atmosfera utilizada (N_2 ou oxigênio) (c) Temperatura final do aquecimento em TGA (d) Se houve patamar ao final do experimento

(b) Razão de aquecimento (e) Resíduo obtido ao final do experimento

No exemplo do alginato associado a diferentes íons na degradação termo-oxidante, pode ocorrer uma variação no comportamento térmico do material, como ocorrido com o alginato de alumínio e ferro (Quadro 6 - linhas 1 e 2), para os quais as temperaturas do segundo processo de perda de massa ocorreram entre 140 e 287°C (alumínio) e de 93 e 287°C (ferro) sob atmosfera oxidante, temperaturas menores que o início da perda de massa para o alginato de sódio, que ocorreu entre 201 a 287°C (Quadro 6 - linha 3). Também foi identificado que temperatura inicial do segundo processo de perda de massa e as quantidades de resíduos de alginato de alumínio e alginato de ferro foram inferiores às do alginato de sódio ao final do processo de degradação termo-oxidante, devido à ação catalisadora dos cátions que promovem a decomposição do alginato nas zonas de baixa temperatura.

Quadro 6 - Degradação sob atmosfera oxidante de filmes de alginato de sódio, ferro, alumínio, bário, cálcio e estrôncio.

#	Atm. ^(a)	Razão ^(b) (°C.min ⁻¹)	Alg. (%)	Conc. Sal	T final ^(c) (°C)	Patamar ^(d)	Resíduo final ^(e) (%)	Íon	Temperatura (°C)											Referências			
									0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500		550	600	
1	AR	10	5	5 molL ⁻¹	700	Sim	18	Al	2	33	10												
2	AR	10	5	5 molL ⁻¹	700	Sim	20	Fe	2	38	10												(LIU et al., 2014)
3	AR	10	5	-	700	Sim	25	Na	5	37	5												
4	AR	10	-	1 molL ⁻¹	600	Sim	36	Ba	7	32	7												
5	AR	10	-	1 molL ⁻¹	600	Sim	21	Ca	15	35	20												(SAID; HASSAN, 1993)
6	AR	10	-	1 molL ⁻¹	600	Sim	25	Sr	11	27	21												

Legenda: 1ª etapa (cinza), 2ª etapa (azul), 3ª etapa (laranja)

(a) Atmosfera utilizada (N_2 ou oxigênio) (c) Temperatura final do aquecimento em TGA (d) Se houve patamar ao final do experimento

(b) Razão de aquecimento (e) Resíduo obtido ao final do experimento

No estudo utilizando íons de Cálcio, Bário e Estrôncio (Quadro 6 - linhas 4, 5 e 6) em atmosfera oxidante, a estabilidade térmica foi associada pelos autores do trabalho ao volume iônico dos materiais, de forma que as duas grandezas são inversamente proporcionais. Foi descrito a seguinte sequência do complexo mais estável para o menor $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$.

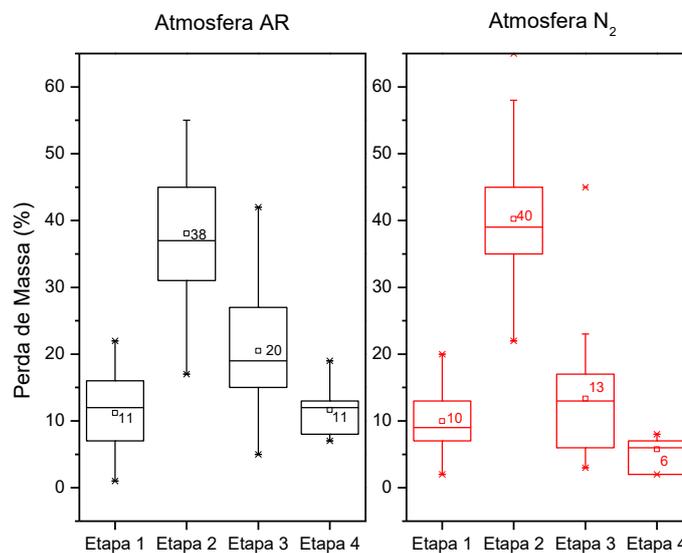
2.2.5 Etapas do mecanismo de degradação

Durante essa análise dos trabalhos, foi observado que os processos de perda de massa ocorrem em estágios, e estas etapas podem ser relacionadas a determinados efeitos que ocorrem ao material durante a degradação.

2.2.5.1 Primeiro processo de perda de massa: umidade

Quanto ao que ocorre em cada etapa nos trabalhos relacionados no Apêndice A (material suplementar), sob ambas atmosferas, em geral, a primeira perda de massa é atribuída à perda de umidade da amostra. Considerando todos íons estudados houve um percentual de perda de massa na primeira etapa (Figura 12) de $11\pm 6\%$ (atmosfera oxidante) e $10\pm 5\%$ (atmosfera inerte), estatisticamente iguais, porém com desvio padrão de 50% em relação ao valor médio.

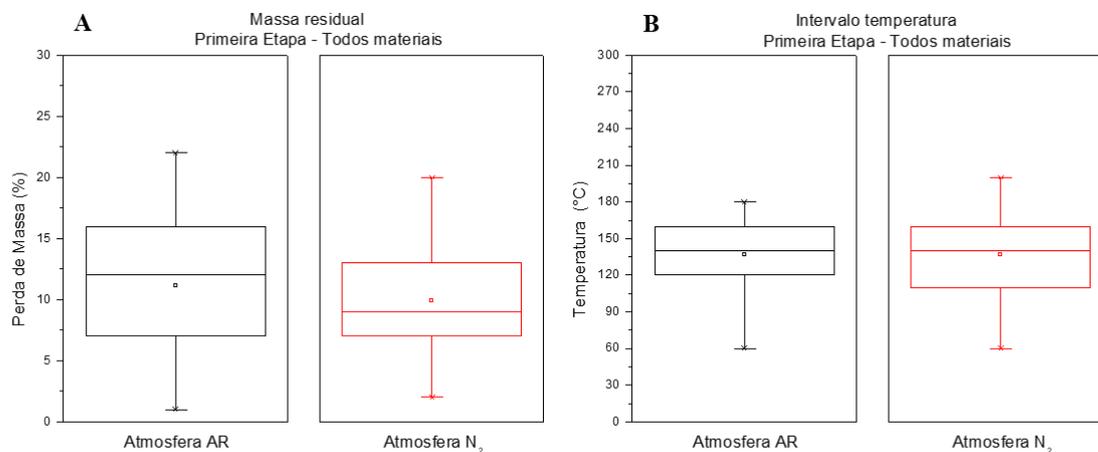
Figura 12 - Variação do percentual de perda de Massa por etapa de degradação. Esquerda Atmosfera oxidante e Direita Atmosfera Inerte.



O processo de perda de água possui uma variedade muito grande na quantidade de massa envolvida que ocorre em uma faixa similar de intervalo de temperatura (Figura 13). Esta variação pode ter origem na diferença de umidade na amostra analisada, uma vez que os artigos não detalham as condições de armazenamento das amostras antes das análises termogravimétricas. Com a variação da umidade do ar, pode variar a quantidade de água fracamente associada à matriz polimérica, influenciando inclusive na quantidade percentual

dos processos seguintes, uma vez que a umidade presente na amostra inicial compõe os 100% considerados na análise termogravimétrica. A variação da umidade foi de 4 a 20% da massa da amostra e, sem um protocolo padronizado de secagem que minimizasse ao máximo a presença de águas fracamente dissociadas, fica impossível discutir, por exemplo, como as diferentes estruturas permitem ou dificultam a interação com a água e impedem a comparação quantitativa mais precisa da variação percentual dos diferentes processos de perda de massa. A informação sobre o intervalo de temperatura em que ocorre a perda de moléculas de água que interagem fortemente com o polímero ou a quantidade deste tipo de água na amostra analisada, são informações importantes na discussão, dessa forma sugere-se a normalização das amostras pela massa após a perda da água fracamente dissociada. Sem um protocolo padrão de secagem das amostras analisadas, como por exemplo, estocagem das amostras em dissecador com agente dissecante à temperatura ambiente, não se pode distinguir entre estes dois tipos de água, impedindo este tipo de discussão. Outro problema da falta de um protocolo de secagem é a menor precisão na comparação da variação percentual de massa nos diferentes processos de perda de massa.

Figura 13 - Massa residual (A) e intervalo temperatura (B) da primeira etapa – todos materiais.



2.2.5.2 Segundo processo de perda de massa

Em relação à segunda etapa de perda de massa, a literatura descreve processos de decomposição de material intermediário (LIU et al., 2016a) ou descarbonilação e descarboxilação em alginato associado à íons (PHANG et al., 2011; LIU et al., 2016b). É o processo no qual ocorre a maior perda de massa (Figura 12).

oxidante, teve como resultado na queima da fibra de alginato de cobre, que o processo ocorrido entre 300 a 375 °C pode ser associado à transição das fibras para óxido. No alginato de zinco, os materiais intermediários foram degradados formando carbonato de zinco e após 414°C o carbonato se decompôs formando CO₂ e Zn. No mesmo trabalho, o alginato de Bário, após o processo de perda de massa entre 300 e 630 °C foi transformado em material carbonizado intermediário. Após o processo entre 630 e 730 °C, ocorreu uma leve perda de massa atribuída à formação do óxido de Bário e CO₂.

No experimento realizado por (ZHANG et al., 2011) com o alginato de cálcio em atmosfera inerte, na terceira etapa entre 440 e 770 °C, ocorreu a decomposição do material carbonizado formado na etapa anterior. Quando se completou esse processo, entre 770 e 1000 °C, ocorreu uma pequena perda de massa resultante da decomposição parcial do CaCO₃, formando CO₂ e CaO.

Em relação ao alginato de Zinco no trabalho feito por (PATHAK et al., 2009), as etapas de degradação e a formação de inorgânicos ocorreram em temperaturas diferentes que o Cádmiio, por exemplo, ocorrendo a formação de carbonato entre 650 e 800 °C. O íon zinco forma complexo na parte externa da esfera e o alginato de cádmio na parte interna. A diferença, segundo o autor, é que os complexos ocorridos na porção externa da esfera, são principalmente eletrostáticos e menos resistentes que os complexos internos. O aumento da concentração de íons aumenta a espessura da camada externa na esfera de alginato de zinco. A estabilidade térmica do Zinco a baixa temperatura diminuiu com o aumento da concentração, situação contrária ao Cádmiio.

2.2.7 Origem do Alginato

Na maioria dos trabalhos a gelificação do alginato foi realizada por troca iônica com o alginato de sódio, porém há dois trabalhos em que foi utilizado o ácido algínico para a reação ((SEGATO, 2007; SOARES; , J. E. SANTOS, G. O. CHIERICE, 2014). O método diferente de síntese, tem impacto na segunda etapa de degradação (Tabela 2 - Indicadores da 2ª etapa de degradação), no intervalo em que a mesma ocorre, nas temperaturas finais e percentual de massa residual obtido ao final da etapa.

Tabela 2 - Indicadores da 2ª etapa de degradação.

	HAlg		NaAlg	
	Média	DP	Média	DP
Intervalo degradação (°C)	368	34	98	31
Temperatura final (°C)	553	45	298	25
Massa residual (%)	48	5	36	5

2.2.8 Conclusão parcial

Em atmosfera inerte, para o alginato de sódio, são encontradas até três fases de perda de massa. Há diferença entre o comportamento do alginato de sódio obtido comercialmente e os obtidos em laboratório, com prolongamento do intervalo de temperatura em que ocorre o segundo processo de perda de massa e também um maior percentual de perda de massa para o alginato de sódio obtido em laboratório.

Em atmosfera oxidante, se levado em consideração que há uma sobreposição entre o segundo e terceiro processo de perda de massa, os processos finais seriam correspondentes à quarta etapa de perda de massa. Portanto em amostras diferentes há correspondência entre o terceiro e o quarto processo de perda de massa, dependendo se houve ou não sobreposição entre o segundo e o terceiro processos de perda de massa. Mesmo havendo a presença de quatro etapas de perda de massa, a mesma apresentou variação na cinética.

Em atmosfera oxidante há maior conversão de polímero em voláteis, enquanto em atmosfera inerte há maior formação de resíduos carbonizados. Isso influencia na maior porcentagem de resíduo no final do processo de degradação quando este é realizado sob atmosfera inerte, em comparação com atmosfera oxidante.

No alginato de cálcio, a primeira e terceira etapa são as que possuem menor variação, ou seja, a atmosfera oxidante não contribuiu para esses dois processos de perda de massa.

A adição de metais de transição como íons divalentes resulta em maior perda de massa e menor temperatura de início de perda de massa.

Sob ambas atmosferas, em geral, a primeira perda de massa é atribuída à desidratação da amostra tanto superficial, quanto água coordenada ou interna. Porém, os processos de perda de água possuem uma variedade muito grande na quantidade de massa envolvida que

ocorre em uma faixa similar de intervalo de temperatura nos trabalhos estudados. Esse fato mostra a importância de um protocolo padrão de secagem das amostras analisadas, auxiliando a distinção entre a perda de água de origem da umidade externa da água fortemente ligada ao material.

De acordo com a literatura, declara-se que na segunda etapa, que é o processo em que há maior perda de massa, ocorrem processos de decomposição de material intermediário ou descarbonilação. Nas etapas finais, ocorre a formação de resíduo de cinzas, decomposição de resíduo carbonizado e formação de material poroso.

Nos trabalhos relacionados à pesquisa na literatura da área, os autores buscaram descrever as etapas ocorridas durante a degradação, a avaliação do percentual de resíduo final, e algumas de suas características ou propriedades. Não foram encontrados trabalhos ou estudos das etapas ocorridas no processo de degradação, como por exemplo análise morfológica, química, ou avaliação do comportamento das etapas de degradação em diferentes formulações, como por exemplo, concentrações do alginato ou sais usados, e condições do tratamento térmico, como razão de aquecimento.

3 EXPERIMENTO DE PROSPECÇÃO: QUEIMA DAS AMOSTRAS GELIFICADAS EM MUFLA

O objetivo dos experimentos realizados e descritos nesse capítulo, foi verificar se as propriedades dos óxidos metálicos podem ser influenciadas por condições de gelificação (através da variação da concentração inicial dos sais de metais divalentes) e mecanismo de degradação a diferentes condições de queima (ex.: variação de razão de aquecimento).

A queima dos sistemas produzidos foi realizada em forno mufla, utilizando duas taxas de aquecimento e coleta de amostra após cada processo principal de perda de massa.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Gelificação do alginato associado à íons

Foi utilizada amostra de alginato FMC Biopolymer Protanal SF 120 RB (Lote: G3703902 NF:5214), extraído de *Laminaria hyperboria*, com 36% de bloco-MM, 38% de bloco-MG+GM e 26% de bloco-GG). Como fonte de cátions foram utilizados os reagentes $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Dinâmica Ltda.), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Labsynth), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica Ltda.). O alginato passou por preparo prévio com secagem em estufa a 60 °C até medição de massa constante para retirar umidade da amostra. Foram feitas soluções na proporção de 100:1 de água destilada para alginato. Também foram preparadas soluções contendo íons nas concentração de 0,01 mol.l⁻¹, 0,1 mol.l⁻¹ e 1 mol.l⁻¹. O sal de Bário (BaCl_2) teve maior dificuldade em ser dissolvido, sendo necessário o uso de bastão de vidro para quebrar os cristais.

Para o experimento de gelificação, as soluções contendo os cátions foram distribuídas em béqueres e mantidas em agitador magnético com rotação moderada. O gotejamento na proporção de 1:2,5, ou seja, proporção de 1 volume de solução de alginato para 2,5 volumes de solução de sal de íon divalente, foi realizado utilizando bureta de 50 mL. Na amostra de Alginato de Cálcio, o posicionamento foi feito de modo que a distância entre a ponta da bureta e a solução contendo os cátions fosse de aproximadamente 2 cm. Na amostra de Alginato de Bário foi iniciado o procedimento com a mesma distância utilizada no Alginato de Cálcio, porém foi observado que a gelificação ocorreu de forma mais rápida e houve respingo da solução molar na bureta, obstruindo a ponta e formando esferas menores e irregulares (Figura 14). Foi produzido nova amostra, utilizado espaçamento de

aproximadamente 10 cm, sendo que as esferas ficaram maiores e mais homogêneas. Os testes utilizando sal de Cobre e de Zinco, foram realizados utilizando o mesmo procedimento do alginato de Bário.

Figura 14 - Amostras de Alginato de Bário após secagem em estufa. Amostra A com gelificação irregular e B duplicata com partículas maiores e mais homogêneas.



Após o gotejamento das amostras, estas foram mantidas durante 24 horas em reticulação, sendo 3 h sob agitação lenta para evitar a aglomeração das partículas e 21 h em descanso, armazenado em frasco com tampa.

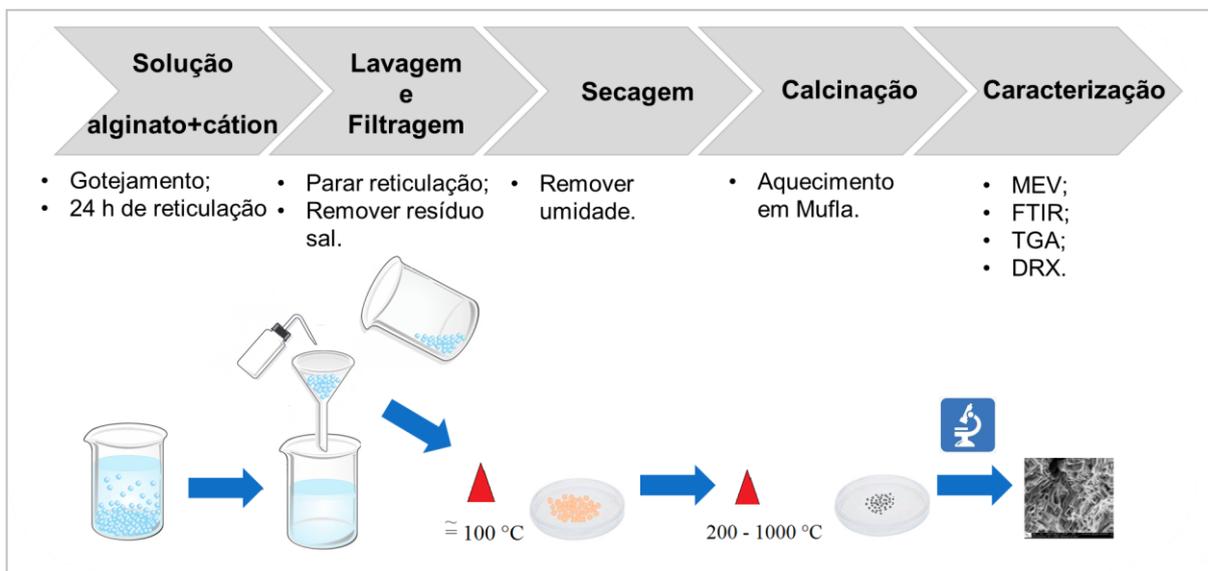
Após o período de reticulação, as amostras de alginato contendo os íons foram filtradas em funil de Buchner com papel filtro para evitar a perda de resíduos. As esferas foram lavadas com água destilada três vezes, dessa forma interrompendo o processo de reticulação, e evitando a presença de resíduo dos sais. Após a retirada do excesso de umidade, foram transferidas para placas de petri e feita a pesagem para controle de massa.

As placas de petri contendo as esferas, foram armazenadas em estufa a 100 °C para secagem até massa constante. Após o período de secagem, as amostras foram lavadas novamente para retirar possível resíduo de sal de íon divalente utilizado.

3.1.2 Queima das amostras gelificadas em mufla

O objetivo foi realizar a síntese de micro / nanopartículas pelo método de combustão do alginato associado à íon através da gelificação. Para uma primeira varredura, a queima foi realizada utilizando um forno mufla. Posteriormente, com o objetivo de obter melhor controle e entendimento do processo de degradação, foi utilizado a termogravimetria. A Figura 15 contém o esquema de obtenção das micro/nanopartículas de óxido metálico por Alginato.

Figura 15 - Esquema de obtenção de micro/nanopartículas de óxido metálico por alginato.



Foram utilizadas as amostras de diferentes sais de alginato previamente secas em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foi utilizado o forno mufla marca Jung, modelo N1100, com controle de temperatura e razão de aquecimento.

As amostras foram preparadas para o experimento, utilizando 500 mg de massa, com temperatura inicial na mufla de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e retirada de amostra com 200, 300, 400, 600, 800 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, programadas no controlador da mufla. As amostras foram nomeadas conforme a concentração do íon, temperatura de retirada e razão de aquecimento selecionada no programa do forno mufla.

Foram determinadas por balança analítica as massas iniciais dos cadinhos vazios para se obter a tara e as massas iniciais e finais das amostras para realizar o cálculo de perda de massa. As amostras resultantes da queima foram coletadas no cadinho e armazenadas em *eppendorf* para posterior caracterização.

3.1.2.1 Verificação de precisão do controle de aquecimento da mufla.

Durante os experimentos realizados com maiores razões de aquecimento, foi verificado que alguns ensaios não correspondiam ao tempo de aquecimento realizado com o selecionado em programação do controlador. Dessa forma, foram feitos testes verificando o programa utilizado para razão de $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em que o aquecimento deveria ocorrer em aproximadamente 20 min.

3.1.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica das amostras calcinadas em mufla e TG, foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), Quanta 650 FEG do laboratório CNPEM-LNNano e MEV de bancada, marca Hitachi, modelo TM 3000, do laboratório situado na UFSCar. Durante a análise, o ponto de interesse nas amostras foi selecionado e o mesmo observado em várias ampliações, de 150x a 50.000x. Foi usada a potência entre 5kV e 20kV.

3.1.4 Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

A análise dos grupos funcionais foi realizada no espectrofotômetro (FTIR) Nicolet IR-200 na região de 4000 a 400 cm^{-1} no modo absorvância com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras. As amostras foram preparadas com diluição 10:1 em pastilhas de KBr, previamente seco em estufa à 100 °C por 24h.

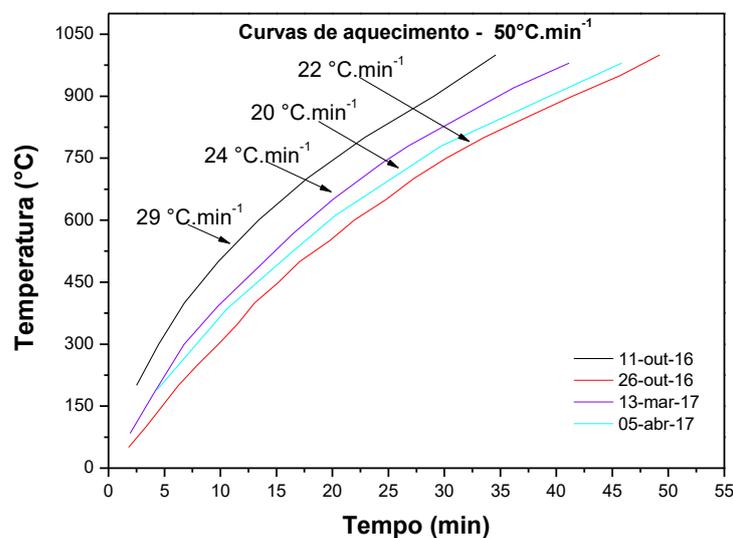
3.2 RESULTADOS

A primeira varredura foi realizada selecionando os programas para razão de aquecimento de 10 °C por minuto e 50 °C por minuto.

3.2.1 Análise de curva de aquecimento realizada versus programada.

Durante os experimentos realizados com as amostras preparadas em 50 °C por minuto, foi verificado que o tempo final de aquecimento não ficou coerente com o selecionado de aproximadamente 20 min. Dessa forma foram feitos testes de aquecimento até 1000 °C com o programa para se obter uma razão de aquecimento de 50 °C.min⁻¹. Nos testes foram controlados o tempo realizado em diferentes temperaturas e obtidas as curvas expostas na Figura 16.

Figura 16 - Curva de aquecimento para programa de aquecimento em mufla de $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com as razões de aquecimento médias calculadas ao fim da queima.

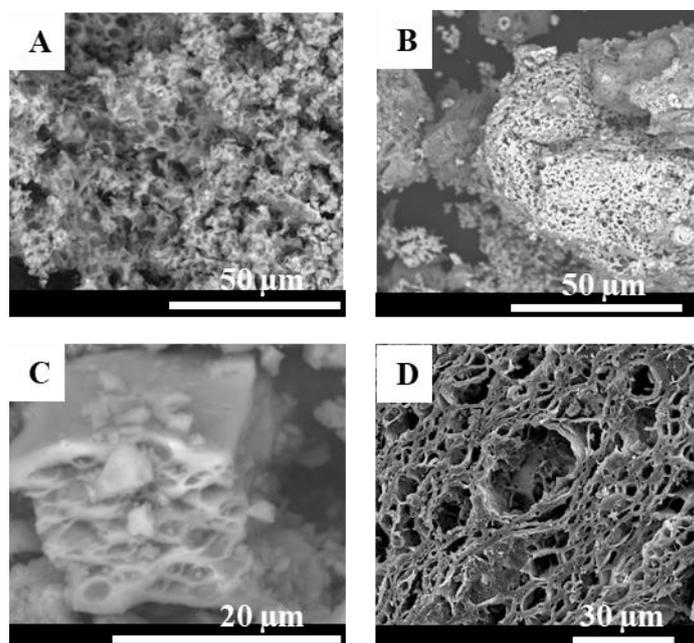


As curvas obtidas demonstram que, para altas razões de aquecimento o forno mufla não possui a capacidade de acompanhar o aquecimento com o programa selecionado. Foram obtidas taxas de 20 a $29\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com média de $24\pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Esse resultado fundamenta a opção de utilizar TG no estudo da degradação, devido maior controle e capacidade de operação em altas razões de aquecimento. Para a aplicação de produção das nanopartículas, em que seja necessário maior volume de amostra e equipamento de menor custo, deve ser feito estudo com novas alternativas para a queima a altas taxas de aquecimento.

3.2.2 Amostras de alginato associado aos íons de Bário, Cobre e Cálcio, com queima até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

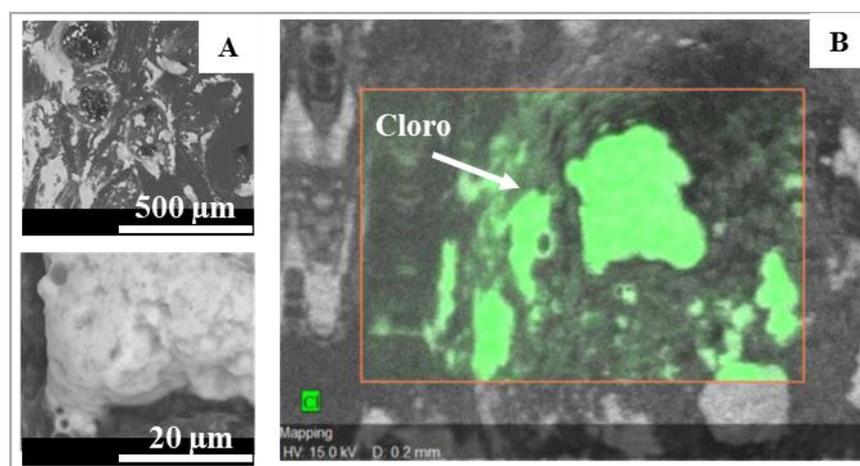
Foram retiradas amostras de alginato de Cobre, Bário e Cálcio a diferentes temperaturas durante o aquecimento e observou-se que a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ havia formação de poros na maioria das amostras analisadas (Figura 17).

Figura 17 - Micrografias das amostras com queima até 200 °C, obtidas à partir de alginato de Bário 0,01 mol.l⁻¹ a 24 °C.min⁻¹ (A), Cobre 0,1 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹ (B) e Cálcio 0,01 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹. (C) e 24 °C.min⁻¹ (D).



Nas amostras retiradas a 200 °C de alginato de Cálcio gelificado em solução 1 mol.l⁻¹ e razão de aquecimento a 10 °C.min⁻¹, as esferas tiveram seu formato inicial preservado com indícios de resíduo Cloro proveniente de CaCl₂ puro visualizado no MEV/EDS (Figura 18). Devido a esse resíduo, que também foi encontrado no alginato gelificado com outros íons, o procedimento de preparo durante a gelificação do alginato de Cálcio, foi alterado incluindo uma etapa de repouso das beads de alginato seco em água destilada por 24 horas para ressolubilizar o CaCl₂ residual e nova secagem em estufa à 100 °C.

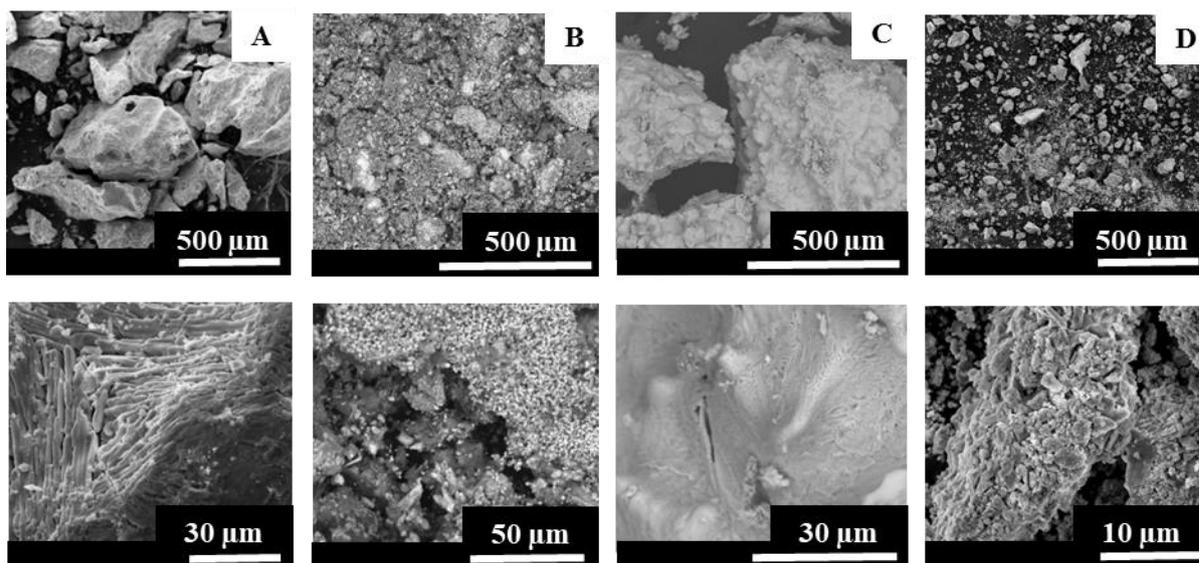
Figura 18 - Imagens de MEV (A) e EDS (B) do alginato de Cálcio 1 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹, retirado com 200 °C, contendo resíduo de Cloro.



3.2.3 Amostras de alginato de Bário, com queima até 1000 °C.

As amostras retiradas a 1000 °C da mufla foram analisadas quanto à morfologia, utilizando o MEV e as micrografias estão organizadas na Figura 19.

Figura 19 - Micrografias das amostras com queima até 1000 °C de alginato de Bário gelificado em solução 0,01 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹. (A), 0,01 mol.l⁻¹ a 24 °C.min⁻¹. (B), 1 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹ (C) e 1 mol.l⁻¹ a 24 °C.min⁻¹. (D).

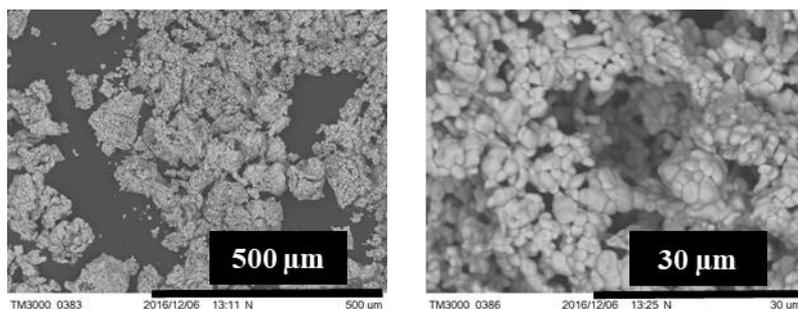


As imagens das amostras de alginato de Bário gelificadas em solução 0,01 mol.l⁻¹, que foram preparadas até 1000 °C a 10 °C por minuto apresentaram superfície formada por bastões unidos em direção paralela. Nessa superfície estão depositadas partículas com formato variado e tamanho que fica entre 0,5 a 2 µm. Com a queima a 24°C.min⁻¹, há a formação de aglomerado de partículas com formato arredondado. Com o aumento da concentração da solução de Bário para 1 mol.l⁻¹ na mesma razão de 10 °C.min⁻¹, observa-se apenas partículas sólidas de superfície rugosa irregular. A partir da magnificação de 3000x, é possível observar na superfície a presença de deformidades com estrias e aberturas na superfície da amostra. Em maior razão de aquecimento, as partículas da amostra com concentração de 1 mol.l⁻¹, possuem superfície descontínua, com grande variação de formato e tamanho. Existem partículas de ordem nanométrica, porém estão aglomeradas a outras maiores formando uma estrutura em escala micro.

3.2.4 Amostras de alginato de Cobre, com queima até 1000 °C.

As amostras retiradas a 1000 °C da mufla foram observadas utilizando o MEV e as micrografias do alginato de Cobre estão organizadas na Figura 20.

Figura 20 - Micrografias das amostras com queima até 1000 °C de alginato de Cobre com concentração 0,1M a 10 °C.min⁻¹.

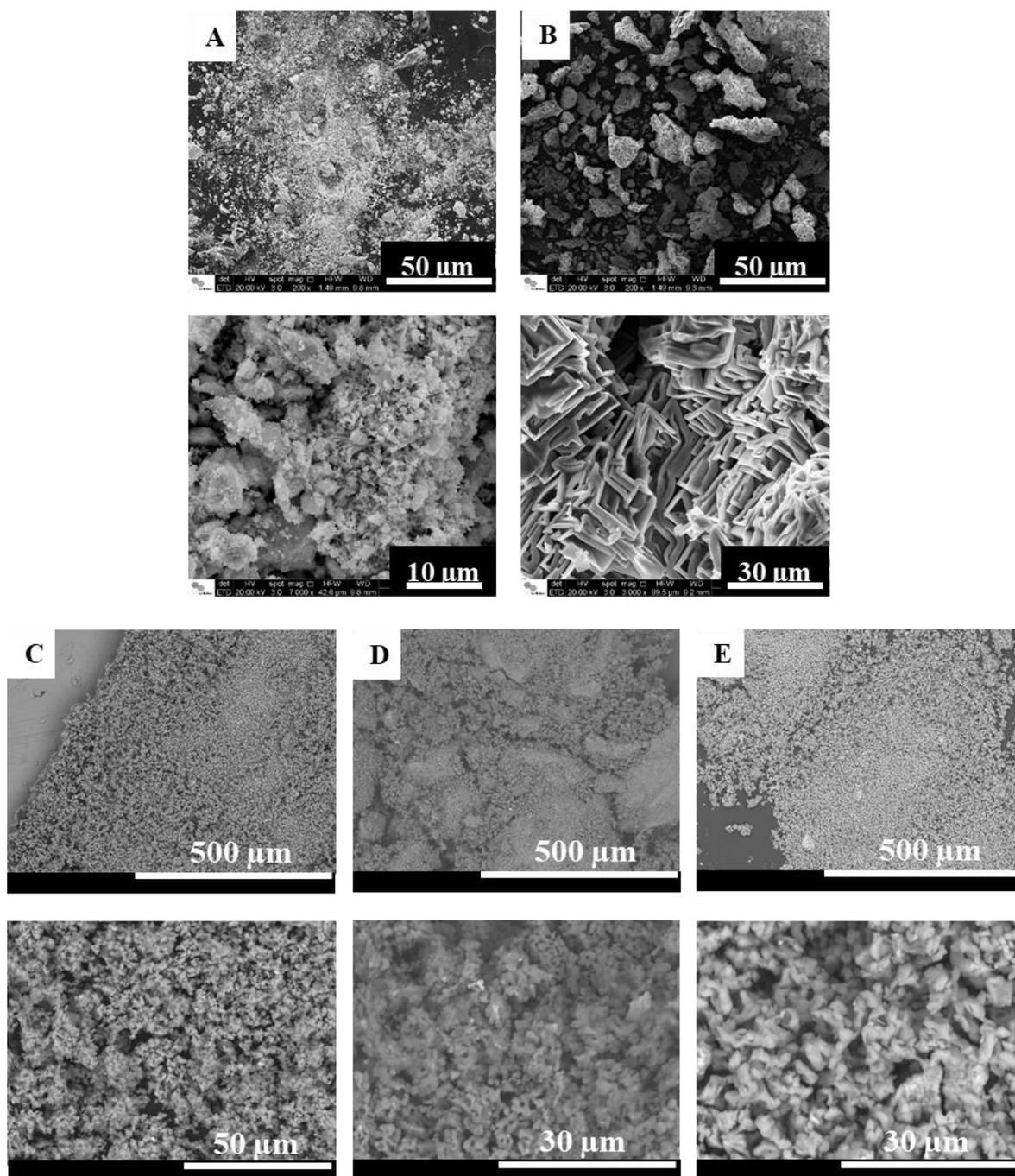


Na amostra de alginato preparado com solução de concentração de 0,10 mol.l⁻¹ de Cobre e aquecido em 10 °C.min⁻¹, as partículas de formato arredondado, estão unidas e formando estruturas porosas. É possível observar todo o contorno de cada partícula.

3.2.5 Amostras de alginato de Cálcio, com queima até 1000 °C.

As amostras retiradas a 1000 °C da mufla foram observadas utilizando o MEV e as micrografias do alginato de Cálcio estão organizadas na Figura 21.

Figura 21 - Micrografias das amostras com queima até 1000 °C de alginato de Cálcio gelificado em solução 0,01 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹. (A), 0,01 mol.l⁻¹ a 24°C.min⁻¹. (B), 0,1 mol.l⁻¹ a 24°C.min⁻¹ (C), 1 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹. (D) e 1 mol.l⁻¹ a 24°C.min⁻¹. (E).



O alginato preparado com solução de concentração 0,01 mol.l⁻¹ de cálcio, em menor razão de aquecimento, possui partículas de formato irregular, com tamanho de aproximadamente 500 nm a 2 μm. Com o aumento da razão de aquecimento, a estrutura se define em bastões unidos, como paredes semelhantes a um labirinto, de forma e superfície regular. Com o aumento da concentração na solução de Cálcio para 0,1 mol.l⁻¹ em 24°C.min⁻¹,

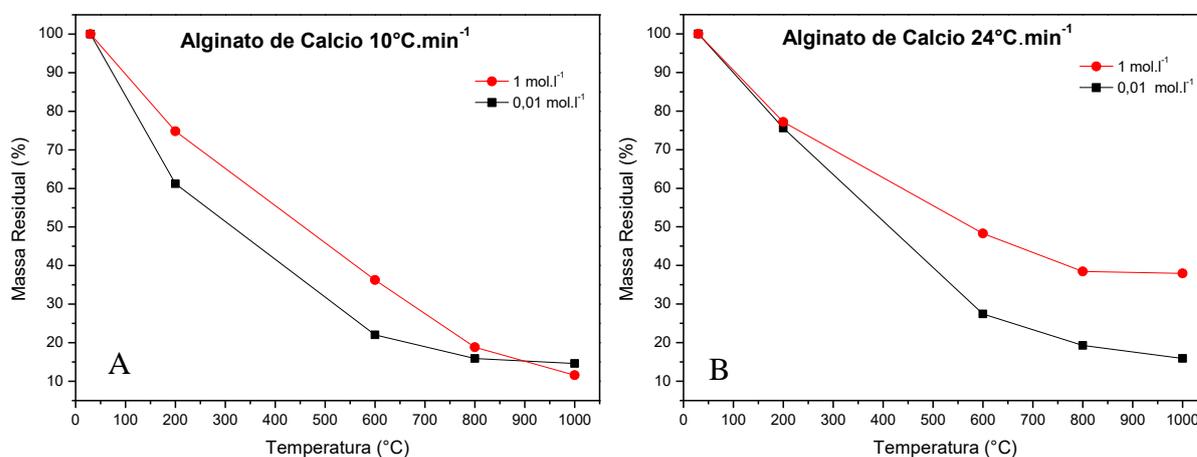
há a formação de partículas aglomeradas, de formato regular, formando estruturas com porosidade. Este padrão se repete com o aumento da concentração para 1 mol.l^{-1} , nas duas razões de aquecimento.

As amostras de alginato de Cálcio produzidas por queima em mufla, apresentaram interessante padrão de formatos encontrados nas imagens de MEV, porosidade a baixas temperaturas (Figura 17 – C e D), formação de estruturas geométricas em menores tempos de queima (Figura 21 – B). Nessa primeira etapa de aprendizado, também foi o material com melhor facilidade na síntese das esferas, devido maior facilidade de remoção de resíduo do reagente, não toxicidade e custo baixo do reagente. Devido a esses resultados foi escolhido dar continuidade aos experimentos, utilizando o alginato associado ao íon Cálcio.

3.2.6 Controle de Perda de Massa do alginato de Cálcio

Os registros gravimétricos feitos em balança analítica, foram traçados em gráficos (Figura 22) para comparação.

Figura 22 - Gráficos de Perda de massa de Alginato de Cálcio com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. (A) e $24^\circ\text{C.min}^{-1}$. (B).



As amostras gelificadas em soluções $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ em Cálcio apresentaram perdas de massa semelhantes ao final do aquecimento em mufla, com resíduos da ordem de aproximadamente 15% da massa inicial (Figura 22 – A e B), indicando que, para esta concentração de gelificação há perda semelhante de conteúdo orgânico. Para as amostras gelificadas em solução 1 mol.l^{-1} em Cálcio, quando queimadas em menor razão de aquecimento apresentaram resíduo de aproximadamente 15% da massa inicial (Figura 22 - A), porém em razões maiores de aquecimento o resíduo foi de aproximadamente 40% da massa

inicial (Figura 22 - B). Com o aumento da razão de aquecimento a diferença para amostras de concentrações diferentes foi maior com o aumento da temperatura. No final do processo a porcentagem de resíduo foi maior nas amostras de $24\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em comparação com as preparadas em $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, isso pode ter ocorrido devido a maior taxa não haver tempo suficiente para que ocorra os mesmos processos de degradação que em menor taxa.

3.2.7 Análise morfológica do alginato de Cálcio em diferentes temperaturas de queima.

Com o objetivo de visualizar a interferência do processo de queima na morfologia do alginato de Cálcio, foram dispostas para comparativo as imagens obtidas em MEV das amostras obtidas em diferentes temperaturas de queima (Figura 23 e Figura 24).

Figura 23 - Micrografias de alginato de Cálcio com concentração de 0,01M e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

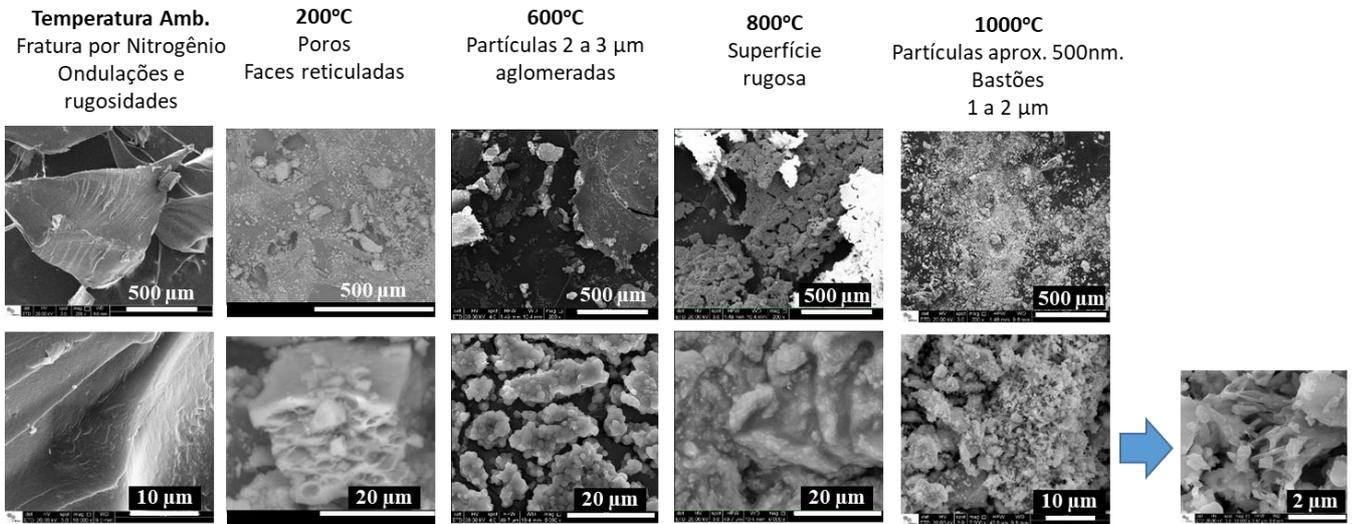
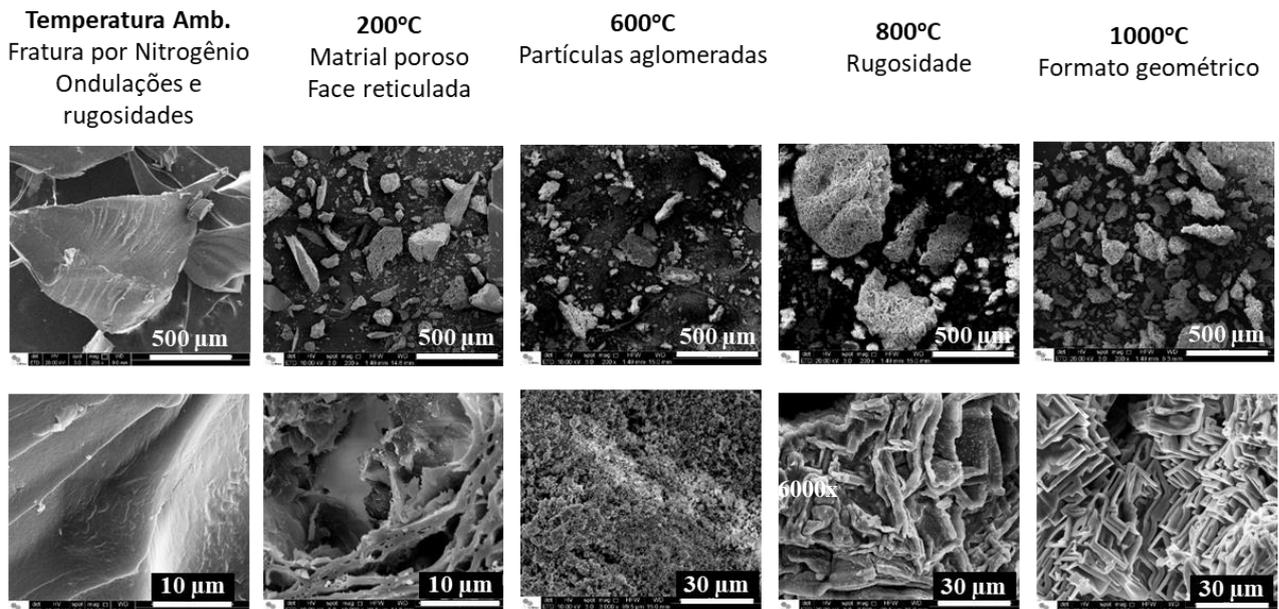


Figura 24 - Micrografias de alginato de Cálcio com concentração de $0,01\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ e razão de aquecimento de $24\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



As esferas foram fraturadas para observar se havia alguma estrutura interna e permitir a comparação com as amostras obtidas em diferentes temperaturas. Após feita a fratura da amostra em nitrogênio, observa-se o material sólido, sem formação de poros, apenas ondulações ou rugosidades, provavelmente proveniente da criofratura do material. Após a queima a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a amostra coletada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a amostra apresenta superfície porosa. A $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ há a formação de partículas com aproximadamente 2 a $3\text{ }\mu\text{m}$ de formato regular e

aglomeradas, que aparentam dar origem em 800 °C à material de superfície em sua maior parte sólida e rugosa, com poucos poros dispersos. Em 1000 °C há novamente a formação de partículas de aproximadamente 500 nm e bastões com dimensões de 1 a 2 µm.

Com maior razão de aquecimento, 24 °C.min⁻¹, as amostras foram expostas na Figura 24. A amostra coletada a 200°C apresentou também formação de poros, para em seguida a 600 °C formar partículas aglomeradas em uma estrutura de rede porosa. A 800 °C, o material aparenta aglomeração, com formação de estruturas que aparentam ser o início da formação das estruturas observadas em 1000 °C.

3.3 CONCLUSÃO PARCIAL

Durante os primeiros experimentos realizados com o forno mufla, com relação ao método observou-se que há a vantagem de facilidade na síntese das amostras, com recursos de fácil acesso e reagentes não tóxicos. A mufla é um equipamento com boa disponibilidade para uso e com bom controle de temperatura a baixas razões de aquecimento.

Como desvantagens, foi necessária a inclusão de mais etapas de lavagem do material para retirada de resíduo de sal, principalmente no uso de BaCl_2 e uso de alta concentração de solução salina (1 mol.l^{-1}). As amostras de alginato de cálcio foram as que apresentaram melhor facilidade na síntese das esferas, devido maior facilidade de remoção de resíduo do reagente e o material foi escolhido para dar continuidade aos experimentos.

Com relação ao uso da mufla a desvantagem foi que a mesma não acompanha o aquecimento com o programa selecionado a altas razões de aquecimento ($50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$). Dessa forma obteve-se uma média de razão de aquecimento de $24 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

As amostras que foram caracterizadas apresentaram diferentes resultados de morfologia para diferentes íons, concentrações e razão de aquecimento. O resultado considerado mais significativo foi o obtido com a amostra de alginato de Cálcio $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ – $24 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, que apresentou morfologia com formato repetitivo e bem definido, material poroso e alta área superficial. Esse resultado mostra a possibilidade do material ser cristalino e de alta área superficial.

Esses resultados reforçam potencial do projeto de controlar o produto final obtido através do método proposto, para se obter partículas de óxido metálicos de acordo com as características desejadas para determinadas aplicações. Dessa forma o estudo teve continuidade, no próximo capítulo, com o estudo do processo de degradação do alginato de cálcio e sódio utilizando a termogravimetria e a caracterização das amostras obtidas nas principais etapas de perda de massa. Os experimentos apresentados no capítulo 4, com a síntese e caracterização do óxido metálico por termogravimetria, deu origem ao primeiro artigo de resultados experimentais desse trabalho de mestrado.

4 SÍNTESE DE MICRO / NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO POR QUEIMA DE ALGINATO USANDO VIA VERDE: DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CONDIÇÕES DE GELIFICAÇÃO

4.1 RESUMO

Existem vários processos de síntese de micro / nanopartículas e as técnicas convencionais costumam ser processos complexos que muitas vezes usam solventes tóxicos em condições agressivas. Uma alternativa ambientalmente amigável é a queima de sistemas auto organizados de alginato, que interage com os cátions metálicos para a formação de géis, através da estrutura *egg-box*. O objetivo do trabalho foi a síntese de micro / nanopartículas pelo método de combustão do alginato associado a íons, verificando a influência das condições de gelificação e diferentes condições de tratamento térmico. A queima do alginato de Sódio e Cálcio foi realizada em termobalança, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e 50 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético e coleta de amostra após cada processo de perda de massa. As amostras obtidas foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e difração de raios X. Foi verificado através das curvas termoanalíticas obtidas que o processo de degradação pode ser dividido em três etapas principais. O alginato de sódio resultou no final da degradação um percentual de resíduo maior do que o obtido pelo alginato de cálcio nas mesmas condições. As amostras observadas por microscopia eletrônica de varredura apresentaram estruturas porosas a 340 °C nas amostras tratadas a 50 °C.min⁻¹, enquanto que em taxa de 10 °C.min⁻¹ foi encontrado produto poroso apenas nas temperaturas finais. No estudo de difração observou-se que, ao longo das etapas de queima o material passou de estrutura predominantemente amorfa para formação estruturas cristalinas como Ca(OH)₂, CaCO₃ na fase calcita e CaO nas etapas finais.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Preparação das esferas de alginato

Foi utilizado alginato de sódio (Protanal SF 120 - Lote G3703902 - extraído de *Laminaria Hyperborea* - 36% de bloco M, 38% de bloco MG + GM e 26% de bloco G), fornecido pelo FMC Biopolymer, e CaCl₂*2H₂O pela Dinâmica Ltda. para preparar, respectivamente, soluções de 1% em peso de alginato de sódio e CaCl₂ 0,01 e 1 mol.l⁻¹ em

água destilada. Antes da solubilização, o alginato de sódio foi seco até massa constante para remover a umidade da amostra.

O gotejamento da solução de alginato foi realizado usando uma bureta de 50 ml com uma distância de 2 cm entre a ponta da bureta e a superfície da solução de cálcio. Depois do gotejamento, manteve-se as esferas sob agitação suave durante 3 horas, para evitar a aglomeração de partículas e mais 21 horas de repouso (24 horas no total). Após o período de reticulação, as esferas de alginato de cálcio foram recolhidas e lavadas três vezes com água destilada, interrompendo o processo de reticulação e evitando a presença de resíduo de cloreto de sódio na superfície de esferas secas. A secagem de esferas foi feita num forno a 100 ° C até massa constante. Após o período de secagem, as amostras foram lavadas novamente para remover o possível resíduo de cloreto de cálcio do reagente utilizado, secas e armazenadas.

4.2.2 Análise termogravimétrica

Alginato de cálcio nas concentrações de 0,01 mol.l⁻¹ e 1 mol.l⁻¹ e alginato de sódio foram analisados utilizando o TG Perkin Elmer com uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e 50 °C.min⁻¹. Foi utilizado fluxo de gás de ar sintético de 20 ml.min⁻¹.

O primeiro teste foi realizado com aquecimento das amostras até 900 °C. Após a análise da curva TG obtida, foram realizados novos testes para coleta das amostras nos pontos significativos de perda de massa. Os testes foram feitos em duplicatas e foi utilizado massa inicial média de 31±7 mg em cadinho de alumina.

4.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho IV

A análise dos grupos funcionais foi realizada no espectrofotômetro Nicolet IR-200 na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹, no modo de absorbância com resolução de 4 cm⁻¹ em 64 varreduras. As medições foram feitas em duplicata e as pastilhas FTIR foram preparados em diluição 10:1 em KBr.

4.2.4 Difração de raios X

Os padrões XRD foram obtidos usando o Shimadzu XRD-6100, com tubo de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. O intervalo angular 2θ era de 5 a 75° a 2° por minuto e o passo de amostragem de $0,02^\circ$.

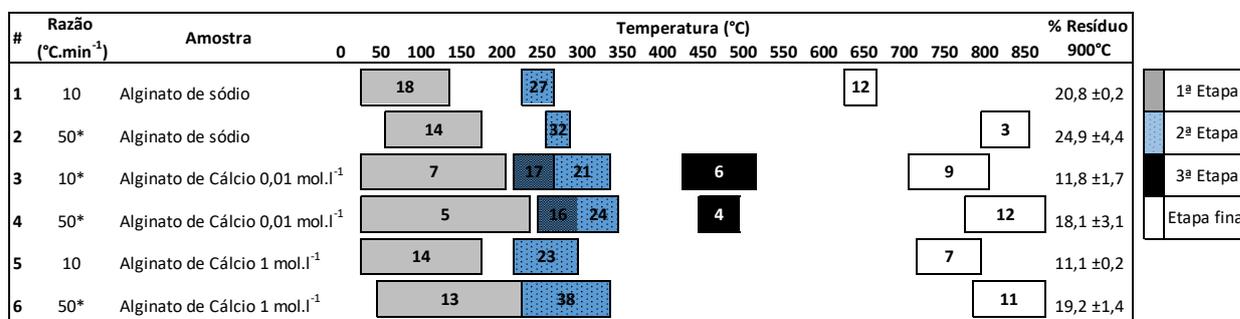
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica das amostras foi realizada utilizando o modelo de Microscopia Electrónica de Varredura (SEM), Quanta 650 FEG, do laboratório CNPEM-LNNano. As amostras foram observadas em várias ampliações, de 200x a 200.000x, com tensão de aceleração entre 5 e 20kV, de acordo com a ampliação. As amostras foram metalizadas por 60s a 40 mA com um revestimento de Au em equipamento Bal-Tec SCD 005.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 25 mostra um sumário dos principais processos de perda de massa das curvas termogravimétricas obtidas em razões de aquecimento de 10 e $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para as amostras de alginato de sódio e para as amostras gelificadas em concentrações de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ e $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de CaCl_2 . Para facilitar a discussão dos resultados dos testes no TG, esta foi dividida nas seções “razão de aquecimento” e “natureza da amostra”. Cada curva termogravimétrica será discutida mais detalhadamente adiante no texto.

Figura 25 - Comparativo dos principais processos de perda de massa de alginato de sódio e alginato de cálcio (gelificado em soluções de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ e $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de CaCl_2), em taxas de 10 e $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em ar sintético. O número dentro de cada processo é a perda de massa percentual relativa a este processo.

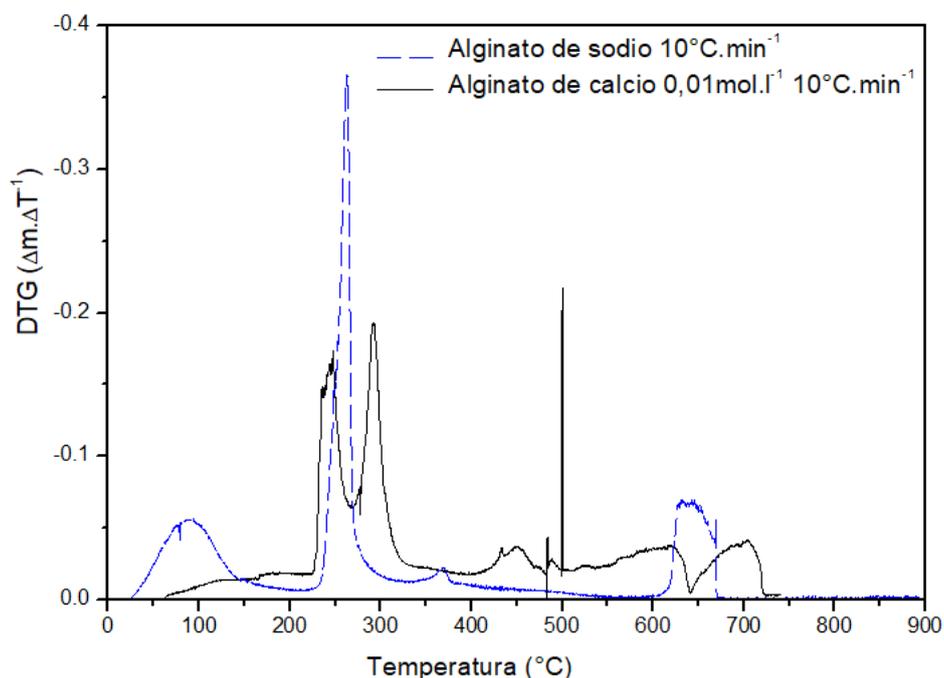


O primeiro processo de perda de massa para todas as amostras é atribuído à perda de água devido à natureza hidrofílica do alginato. Nos ensaios realizados a $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ observa-

se o prolongamento da primeira etapa que se estendeu até 180 e 230 °C, no alginato de sódio e cálcio respectivamente (Figura 25 – linhas 2, 4 e 6) em comparação com as amostras aquecidas a 10 °C.min⁻¹ que finalizaram a primeira etapa em 130 e 200 °C (Figura 25 – linhas 1, 3 e 5). Esse prolongamento pode ser atribuído ao deslocamento da perda de massa para temperaturas maiores, em função do maior gradiente de temperatura entre a superfície da amostra e seu interior provocado pela maior razão de aquecimento (CAVALHEIRO et al., 1995). Apesar da maior faixa de temperatura em que ocorre a perda de água, há menor perda de massa para as amostras com o aquecimento a 50 °C.min⁻¹ em relação ao aquecimento a 10 °C.min⁻¹. Isso ocorre provavelmente pelo maior tempo em que a amostra fica na faixa de temperatura de evaporação/ebulição da água, dando mais tempo para que esta perda de massa ocorra antes do início do processo seguinte de perda de massa. Ou seja, parte da massa de água evaporada no aquecimento a 50 °C.min⁻¹ provavelmente vai ocorrer em sobreposição com o processo seguinte de perda de massa. A quantidade de água presente nas amostras foi maior no alginato de sódio (19-21%), depois no alginato de cálcio gelificado com solução 1 mol.l⁻¹ de CaCl₂ (11-15%) e, por fim, no alginato de cálcio gelificado com solução 0,01 mol.l⁻¹ de CaCl₂ (4,5-6%). Esta ordem ocorreu provavelmente pela diferença de condições para a água permear pela massa polimérica. O alginato de sódio, sem nenhuma estrutura *egg-box* de reticulação, tinha as melhores condições para a difusão de água. Entre os alginatos de cálcio, a melhor condição para a formação de estruturas *egg-box* foi a de menor concentração de CaCl₂, com melhores condições para estabelecer o equilíbrio na formação de estruturas *egg-box*, aproximando mais as cadeias e deixando menos espaço para a difusão da água pelo interior da massa polimérica.

As amostras de alginato de sódio, foram as que finalizaram o processo de degradação com maior percentual de resíduos e tiveram sua etapa final de degradação ocorrendo em menores temperaturas. No alginato de cálcio 0,01 mol.l⁻¹ com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, a primeira etapa, segunda e a etapa final de degradação, ocorreram em menores temperaturas, quando comparado ao alginato de sódio (Figura 25 – linhas 1 e 3). Ao observar a Figura 26, nota-se também que esse evento ocorreu de forma mais intensa em comparação com a amostra de alginato de cálcio. Uma hipótese é que no alginato de cálcio de menor concentração e razão de aquecimento a segunda etapa se ocorreu em duas etapas, surgindo uma fase intermediária.

Figura 26 - Comparação entre DTG do alginato de cálcio 0,01 mol.l⁻¹ e alginato de sódio calcinados a 10 °C.min⁻¹.



Para o alginato de cálcio não foi observada diferença significativa ao se comparar as diferentes concentrações, porém observa-se maior percentual de resíduo nas amostras testadas a 50 °C.min⁻¹, ocasionado pelo menor tempo de exposição à maiores temperaturas, ou seja, uma queima menos eficiente. Nas amostras gelificadas em solução de concentração 0,01 mol.l⁻¹ há uma terceira etapa de perda de massa, e aos 900 °C há indicação de que o processo de perda de massa não foi finalizado, pois não ocorreu o patamar com estabilidade no final da queima.

4.3.1 Alginato de sódio

O alginato de sódio foi submetido a aquecimento em termobalança sob razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e 50 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético. A Figura 27 apresenta o perfil de perda de massa em função da temperatura para as duas taxas de aquecimento e as micrografias obtidas. Após o término de cada etapa de perda de massa o tratamento térmico foi interrompido, a amostra retirada da termobalança e avaliada por microscopia eletrônica de varredura.

- 1º processo de perda de massa: Pode-se observar que o material formado após a perda de massa atribuída à evaporação de água (até 210 e 230°C, respectivamente para 10 e

50°C.min⁻¹) produz materiais semelhantes, com os granulados ainda intactos a menores magnificações e sem formação significativa de descontinuidades ou poros em maiores magnificações.

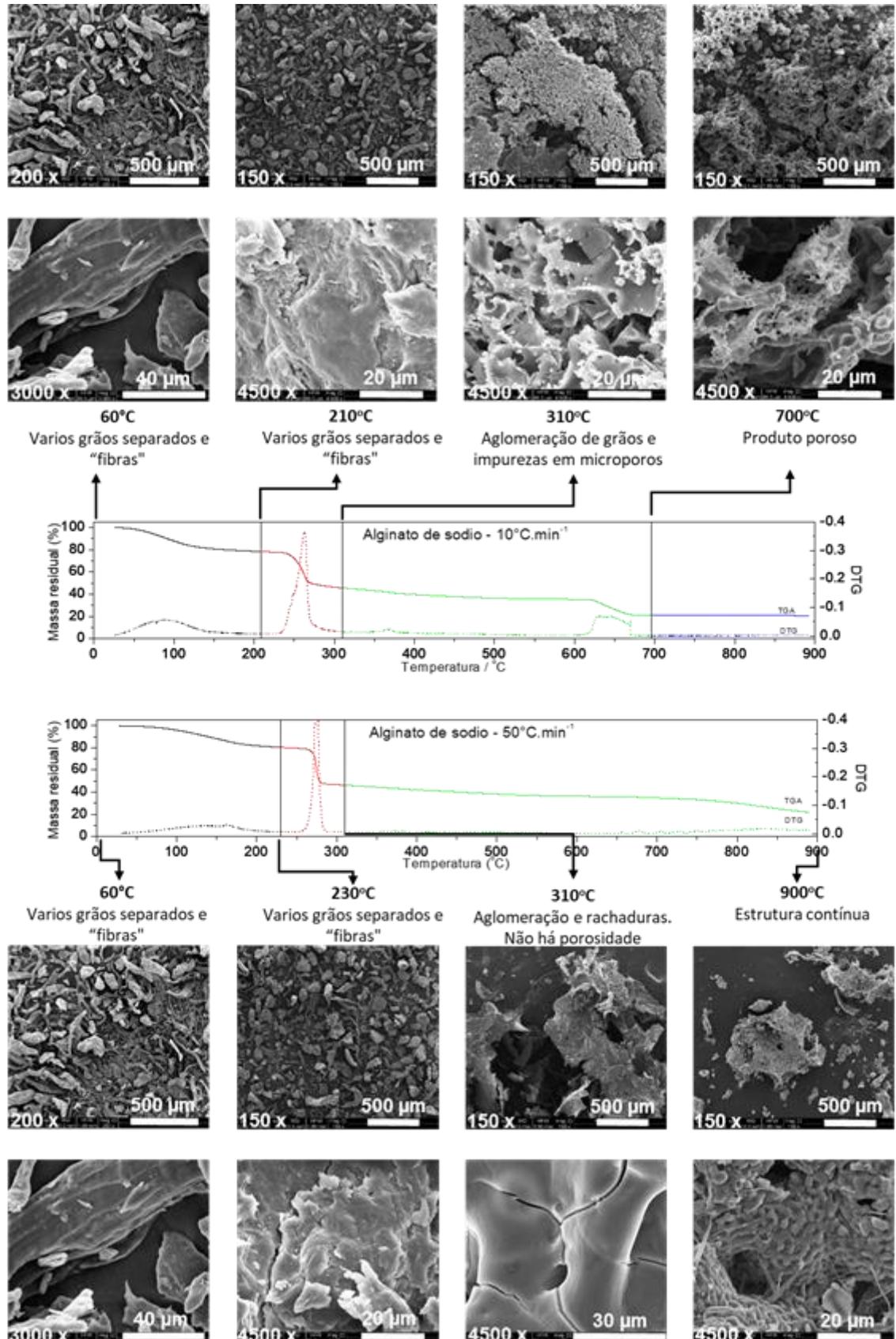
- 2º processo de perda de massa: Após o processo principal de perda de massa, de 210 ou 230 até 310°C, ambas as razões de aquecimento apresentaram um processo de aglomeração, sem a presença das fibras e granulados iniciais do material de partida. A diferença entre os processos é que na menor razão de aquecimento observa-se formação de microporos de 5 a 10 µm com algumas impurezas da ordem de 1 µm, enquanto que na maior taxa de aquecimento, observa-se a formação de placas com trincas e fraturas.

- perda de massa final: O final do aquecimento em termobalança foi em 700 °C para a taxa de 10 °C.min⁻¹ e em 900°C para a taxa de 50 °C.min⁻¹. Para o material tratado termicamente a 10 °C.min⁻¹, observou-se aglomerados de partículas, com estrutura em rede e predominância de aberturas e poros, com formato e tamanhos variados. Para o material tratado termicamente a 50 °C.min⁻¹ observam-se pontos com materiais de textura rugosa, partículas em formato de bastão e formação de aberturas e poros.

Durante o experimento da amostra de alginato de sódio a 10 °C.min⁻¹, ao finalizar o processo em 900 °C o resíduo ficou impregnado no cadinho de alumina, não sendo possível a retirada do mesmo. Nesse caso a amostra foi coletada em 700 °C, logo após o término do processo de perda de massa.

Sobre as curvas TG, ambas taxas apresentaram comportamento similar com algumas diferenças: pico DTG do segundo processo de perda de massa para a taxa de aquecimento a 50 °C.min⁻¹ foi mais intenso, menos largo e em maior temperatura. Apenas a amostra em menor taxa de aquecimento apresentou um pico DTG entre 600 e 700 °C e ao final do processamento a 50 °C.min⁻¹ não houve a formação de patamar na curva DTG, indicando que o processo de perda de massa não foi concluído.

Figura 27 - Curvas termogravimétricas das amostras de alginato de sódio tratados termicamente com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (acima) e $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (abaixo) e as micrografias das amostras retiradas a cada temperatura indicada.



4.3.2 Alginato de cálcio 0,01 mol.l⁻¹

A análise termogravimétrica de ambas as amostras (Figura 28), apresentou aproximadamente de 5 a 7% de perda de massa durante o primeiro processo, relativo à perda de umidade. Ambas as taxas de aquecimento resultaram em sobreposição do processo de perda de massa seguinte, enquanto a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ teve dois processos distintos visualizáveis na curva de derivada e na curva de perda de massa, a razão de aquecimento a 50 °C.min⁻¹ uma sobreposição de processos visualizada apenas na curva de derivada, porém sem delimitação bem definida entre os processos que estão ocorrendo. Após aproximadamente 350 °C, ambas as razões de aquecimento apresentaram processos lentos e contínuos de perda de massa até o fim do experimento.

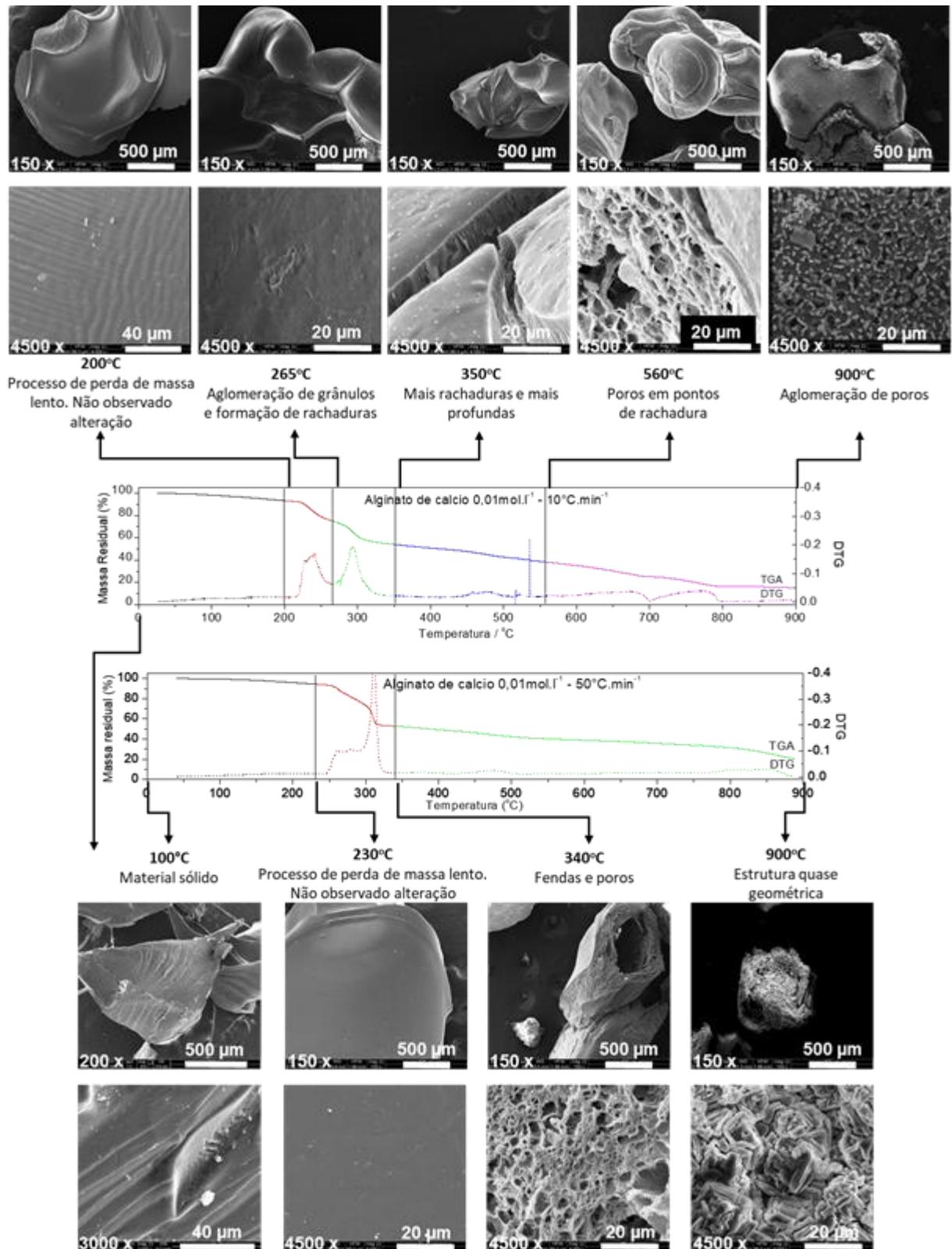
Nas micrografias observadas do material coletado após o processo de perda de umidade, as amostras obtidas em ambas as taxas de aquecimento apresentaram o formato preservado, com textura lisa e sólida, sem porosidades.

Para as amostras tratadas termicamente a 10 °C.min⁻¹, foram coletadas amostras em 265 e 350 °C, uma vez que estava clara a delimitação entre os processos de perda de massa. Observou-se que houve formação de trincas, comparando-se as micrografias de maior magnificação destas duas temperaturas, ou seja, o processo de formação de trincas nos grânulos de alginato de cálcio ocorreu no processo de perda de massa entre 265 e 350°C. Para o tratamento térmico a 50 °C.min⁻¹, na mesma faixa de temperatura, observa-se porosidades em 340°C que não estavam aparentes nas amostras avaliadas em 350°C na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Em 560 °C, apenas para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, o material possui poros internamente, enquanto que externamente apresenta superfície contínua. Há também a presença de material com superfície rugosa.

Ao fim do tratamento térmico, em 900 °C, as partículas apresentam estruturas com arestas ou hastes, sendo predominante o formato de hastes de 15 a 20 µm com ângulos de aproximadamente 90° entre elas para o tratamento a 50 °C.min⁻¹ e o formato de pequenos grânulos e hastes entre 1 a 4 µm.

Figura 28 - Curvas termogravimétrica das amostras de alginato de cálcio gelificados em solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Ca^{2+} tratados termicamente com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ (acima) e $50^\circ\text{C.min}^{-1}$ (abaixo) e as micrografias das amostras retiradas a cada temperatura indicada.



4.3.3 Alginato de cálcio 1 mol.l⁻¹

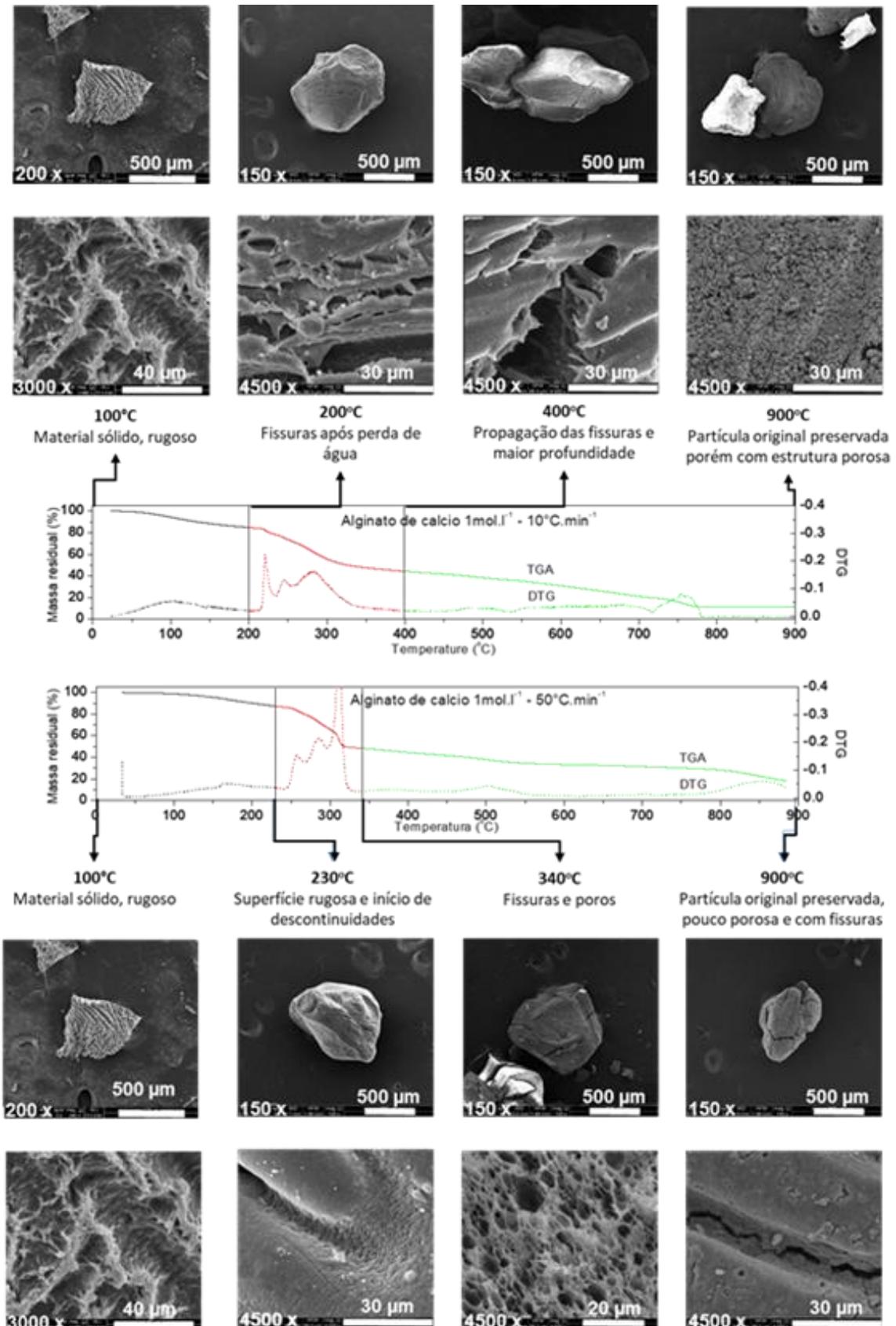
Nas curvas TG obtidas da amostra de alginato de cálcio gelificada em solução de concentração 1 mol.l⁻¹ e com razão de aquecimento a 10 e 50 °C.min⁻¹ (Figura 29), houve 3 processos de perda de massa. Ambos apresentaram aproximadamente 13 e 14% de perda de massa respectivamente durante o primeiro processo, relativo à perda de umidade. O segundo processo de perda de massa, para as duas taxas de aquecimento, foi dividido em três etapas sobrepostas, visualizáveis na derivada primeira de curva TG. Para a taxa de aquecimento a 10 °C.min⁻¹, este processo iniciou-se em menor temperatura e teve um intervalo maior de duração. Ao final do experimento a menor taxa de aquecimento apresentou patamar na curva termogravimétrica, enquanto que a taxa de 50 °C.min⁻¹ ainda apresentava variação de massa, indicando que ainda havia processos de perda de massa em andamento.

Após a perda de umidade, as amostras nas duas razões de aquecimento mantiveram o formato de esfera, com sinais de início de degradação com formação de rasgos que posteriormente podem se tornar poros. A textura desse material é heterogênea com pontos rugosos e ondulações em diversas direções e pontos lisos.

Após a principal etapa de perda de massa, as amostras tratadas a 10 °C.min⁻¹, apresentaram aumento da rugosidade aparente, com aberturas mais frequentes e maiores. Nas amostras tratadas termicamente a 50 °C.min⁻¹, coletadas a 340 °C, o material possui superfície com textura sólida e rugosa na face externa e internamente, poros em formato arredondado, de dimensões entre 500 nm e 10 µm.

Em 900 °C não foram encontrados os poros em nenhuma das duas amostras, sendo que a amostra obtida a 10 °C.min⁻¹ apresenta superfície rugosa e contínua, a amostra obtida a 50 °C.min⁻¹ apresenta menor rugosidade aparente e mais fissuras.

Figura 29 - Curvas termogravimétrica das amostras de alginato de cálcio gelificados em solução 1 mol.L^{-1} de Ca^{2+} tratados termicamente com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ (acima) e $50^\circ\text{C.min}^{-1}$ (abaixo) e as micrografias das amostras retiradas a cada temperatura indicada.



4.3.4 Análise dos grupos funcionais por espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros obtidos por FTIR das amostras de alginato de sódio (Figura 30), alginato de cálcio gelificadas em concentrações $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ (Figura 31) e 1 mol.l^{-1} (Figura 32) apresentam principalmente absorções entre 3460 a 3485 cm^{-1} , atribuídas à ligação O-H, entre 1640 e 1650 cm^{-1} , atribuídos à ligação assimétrica C=O de grupos carboxila e, principalmente na amostra produzida no final da queima, em 1420 cm^{-1} , correspondente à ligação C=O simétrica (XIAO et al., 2001).

Figura 30 - Espectros FTIR de amostras de alginato de sódio a $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (A) e $50 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (B), coletadas em diferentes temperaturas.

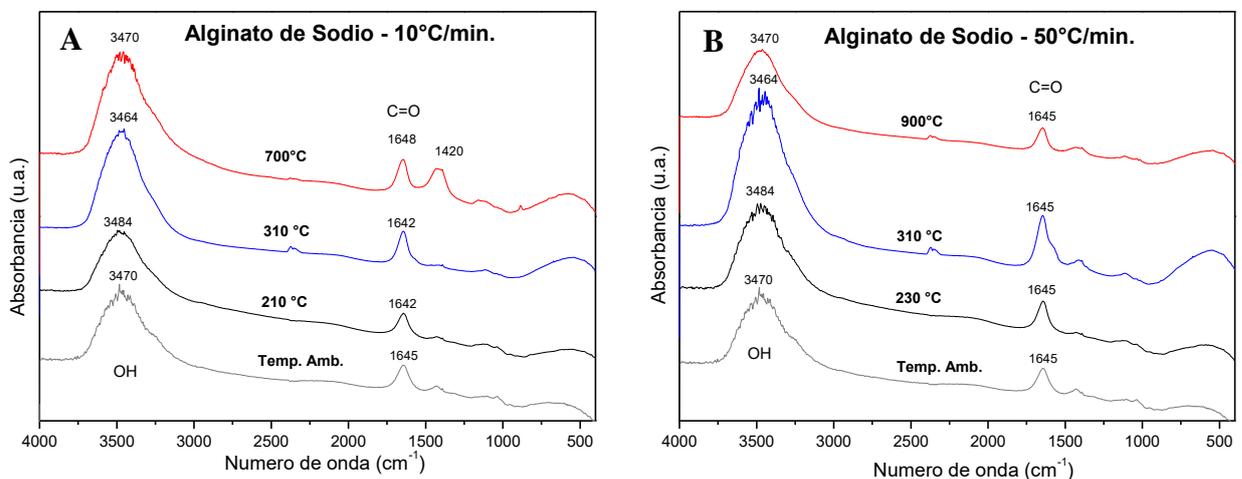


Figura 31 - Espectros FTIR de amostras de alginato de cálcio gelificado em solução CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (A) e $50 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (B), coletadas em diferentes temperaturas.

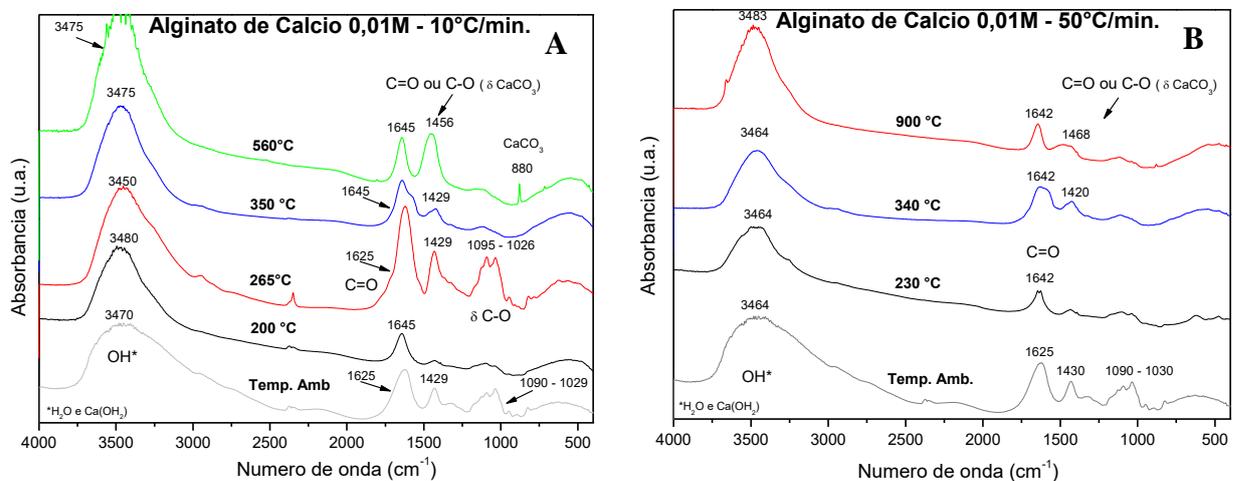
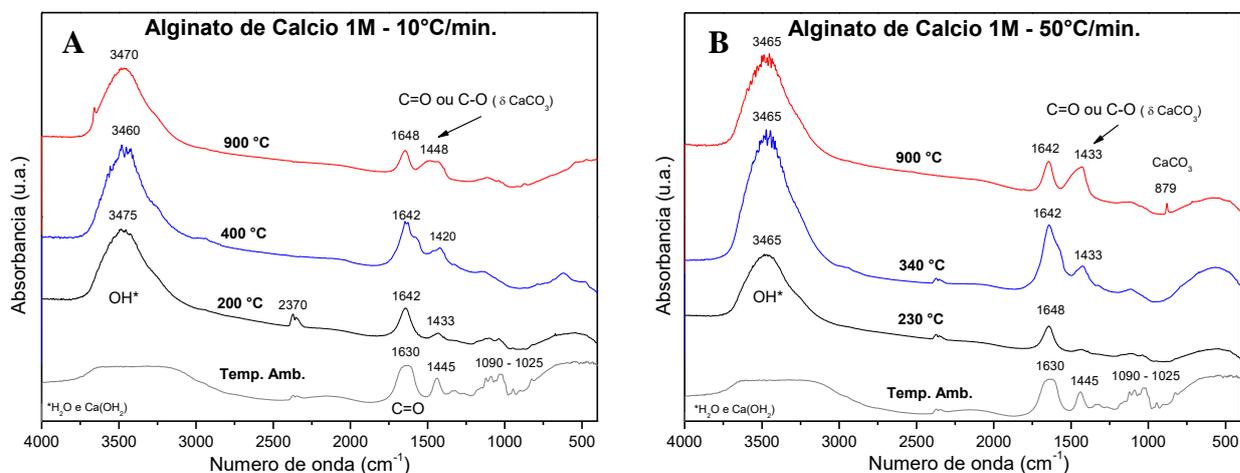


Figura 32 - Espectros FTIR de amostras de alginato de cálcio gelificado em solução CaCl_2 1 mol.l^{-1} a $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ (A) e $50^\circ\text{C.min}^{-1}$ (B), coletadas em diferentes temperaturas.



As bandas entre 3450 e 3480 cm^{-1} , de hidroxilas, indicam possivelmente a presença de água na amostra ou a presença de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , que é um componente remanescente do processo de carbonatação (GALVÁN-RUIZ et al., 2009a; ROY; BHATTACHARYA, 2011; MIRGHIASI et al., 2014). Outra possibilidade para a formação de Ca(OH)_2 , é através da absorção de água pelo óxido de cálcio, CaO (MOSADDEGH; HASSANKHANI, 2014). A banda entre 1645 e 1420 cm^{-1} , pode ser atribuída à carbonila referente ao grupo carboxila livre do alginato (PATHAK et al., 2010). Alguns autores consideram que, no caso da amostra contendo cálcio, as bandas entre 1400 e 1500 cm^{-1} correspondem a ligação C-O do carboxilato, assim como a banda em 880 cm^{-1} , tem origem da formação de CaCO_3 (GALVÁN-RUIZ et al., 2009a; ROY; BHATTACHARYA, 2011; MIRGHIASI et al., 2014). Já a absorção entre 1000 e 1100 cm^{-1} pode ser considerada estiramento de C-O (DAEMI; BARIKANI, 2012). A absorção fraca na região em 2359 cm^{-1} , pode ser referente à presença de CO_2 atmosférico.

Nos gráficos obtidos, observa-se que com o aumento das temperaturas e a diminuição da razão de aquecimento, a banda da região entre 1400 a 1450 cm^{-1} , aumenta em comparação com a banda em 1640 cm^{-1} (comparando o mesmo espectro). Este aumento relativo da banda referente ao carbonato ($1400-1450\text{ cm}^{-1}$), em relação à banda referente ao grupo carboxilato do alginato, evidencia a conversão do polímero em sal inorgânico em função do tratamento térmico.

Nas temperaturas finais, foi onde ocorreu sinal na banda 880 cm^{-1} , relacionado à formação de carbonato a partir do óxido de cálcio. A formação de carbonato é pertinente com o contexto, uma vez que o CO_2 liberado na degradação do polímero pode reagir com o óxido formado, gerando CaCO_3 .

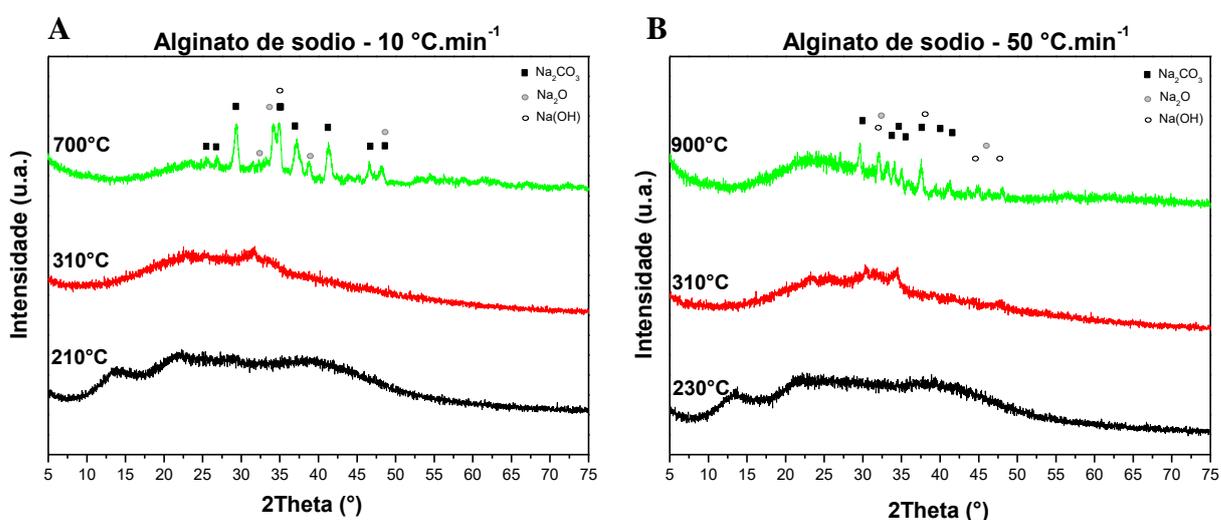
4.3.5 Análise por difração de raios X.

Os resultados das análises obtidas por difração de raios X foram analisados utilizando os padrões do banco de dados JCPDS (Joint Committee Powder diffraction Standards) para atribuição das fases e/ou estruturas cristalinas.

4.3.5.1 Alginato de sódio

Os difratogramas das amostras de alginato de sódio calcinado a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 33 - A) e a $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 33 - B), apresentam estrutura predominantemente amorfa após a perda de água (210 e 230°C , respectivamente) e início da formação de um pico cristalográfico em 35° para ambas as razões de aquecimento após o processo principal de perda de massa. Na etapa final, $700\text{ }^\circ\text{C}$ para a menor razão de aquecimento e $900\text{ }^\circ\text{C}$ para a maior razão de aquecimento, as amostras apresentaram picos relativos a Na_2CO_3 , Na_2O e $\text{Na}(\text{OH})$, em diferentes intensidades.

Figura 33 - Difratogramas de amostras coletadas em diferentes temperaturas, de alginato de sódio - $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) e $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B).

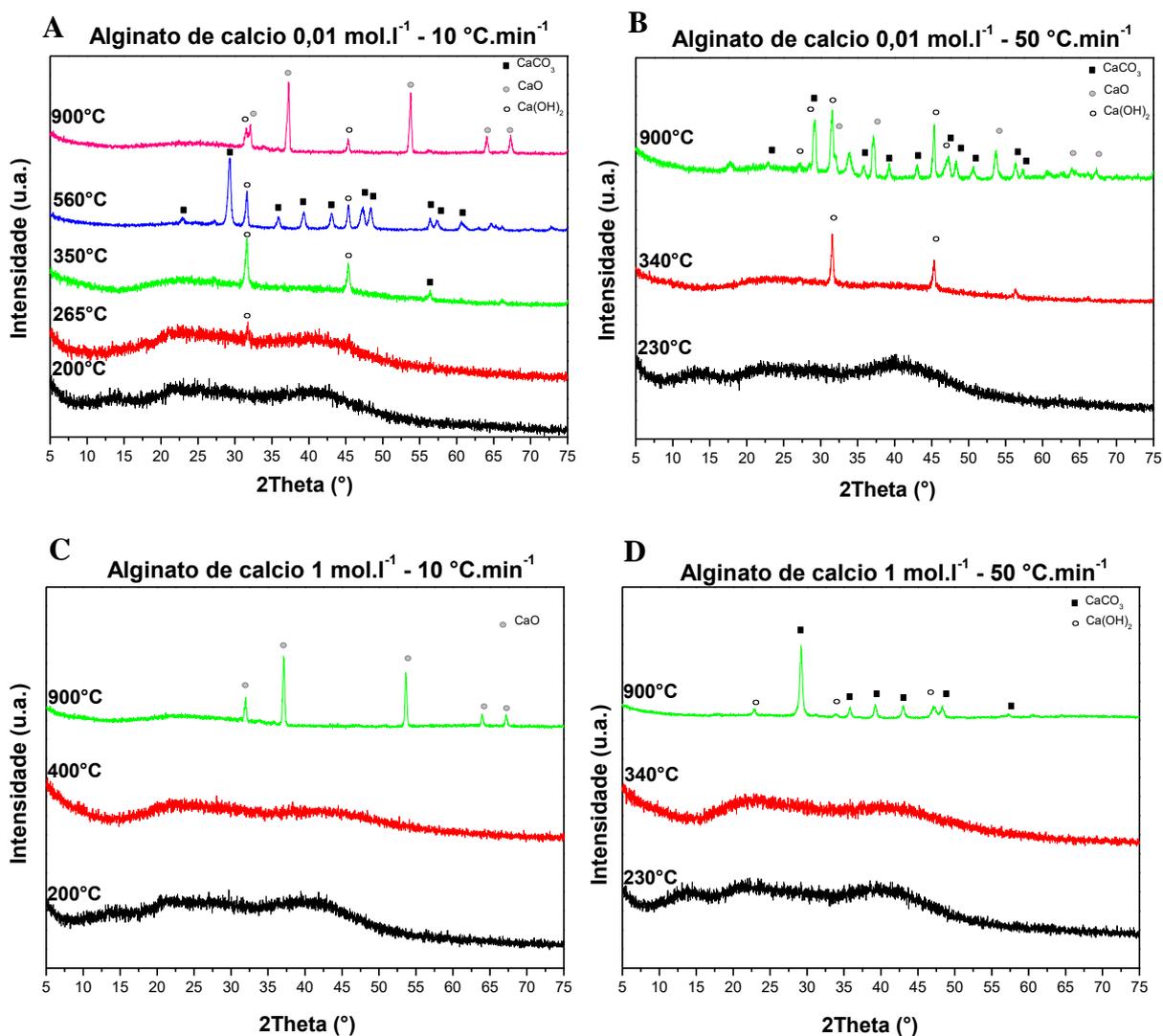


4.3.5.2 Alginato de cálcio - Comparação entre diferentes taxas de aquecimento.

Os difratogramas obtidos das amostras de alginato de cálcio gelificadas em soluções de CaCl_2 nas concentrações de 1 mol.l^{-1} e $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, em diferentes temperaturas na queima em razões de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, estão representadas na Figura 34. Pode-se observar uma distinção na evolução da composição cristalina para os alginato gelificados em concentrações distintas de CaCl_2 . Para os alginatos gelificados em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ já se observa picos em 32° e 46° em temperaturas maiores que $300 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto para as amostras gelificadas em solução de CaCl_2 1 mol.l^{-1} o difratograma é de uma substância predominantemente amorfa.

Em maiores taxas de aquecimento, uma consequência é que as amostras ficam expostas menos tempo a maiores temperaturas, levando a menor eficiência na conversão de CaCO_3 a CaO . Isto, se reflete na Figura 34 (B) e (D), na taxa de $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, onde há composição mais complexa, associadas à mistura de Ca(OH)_2 , CaCO_3 e CaO . Em taxas de aquecimento menores de decomposição, como a $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, da Figura 34 (A) e (C), o material formado após aquecimento até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta composição mais bem definida e mais próxima ao CaO .

Figura 34 - Difratogramas de amostras coletadas em diferentes temperaturas, de alginato de cálcio $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ - $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (A), Alginato de cálcio $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ - $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (B), alginato de cálcio 1 mol.l^{-1} - $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (C) e alginato de cálcio 1 mol.l^{-1} - $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (D).



4.3.5.3 Evolução da cristalização no alginato de cálcio $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ - $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

É possível observar na Figura 34 (A) todos os difratogramas do alginato de cálcio $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ obtido em $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, que a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, já há formação de picos de difração relacionados ao Ca(OH)_2 , que evoluem na temperatura de $560 \text{ }^\circ\text{C}$, para picos associados a Ca(OH)_2 e CaCO_3 , para finalmente em $900 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentar difratograma associado a CaO e Ca(OH)_2 .

4.3.5.4 Natureza do Ca(OH)_2

Em relação ao Ca(OH)_2 no difratograma obtido com amostra final a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 34 – A, B e D), sua presença pode ser devido a duas possíveis origens:

1º) À reação do CaO obtido com a umidade da atmosfera com a qual o óxido teve contato durante os manuseios e estocagem;

2º) Ca(OH)_2 residual do processo térmico, que ainda não evoluiu/reagiu para CaO , ou seja, durante a queima, a reação que produz o Ca(OH)_2 pode ser a que ocorre entre CaO e H_2O proveniente da oxidação.

Uma evidência neste trabalho que pode indicar qual é a hipótese mais provável é o resultado da queima de alginato de cálcio 1 mol.l^{-1} em $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (Figura 34 – C) que formou CaO sem a presença de Ca(OH)_2 no produto final a $900\text{ }^\circ\text{C}$, ou como intermediário durante as principais etapas de perda de massa. Como todas as amostras foram armazenadas e manuseadas do mesmo modo, se a primeira hipótese fosse a mais provável, teriam aparecido picos de Ca(OH)_2 também nesta amostra. Não foi possível entender porque a amostra produzida com 1 mol.l^{-1} , leva à formação de CaO sem Ca(OH)_2 como intermediário ou contaminação no produto final.

4.4 CONCLUSÃO PARCIAL

Foi verificado através das curvas termoanalíticas obtidas que, no geral, o processo de degradação termo-oxidante pode ser dividido em três etapas principais e o alginato de Sódio obteve no final da degradação um percentual de resíduo maior do que o obtido pelo alginato de cálcio nas mesmas condições. Este resultado foi coerente com o observado na literatura.

As amostras retiradas em diferentes temperaturas durante a queima do alginato de Sódio e de Cálcio, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e como resultado foram encontradas estruturas porosas a $340\text{ }^\circ\text{C}$ nas amostras queimadas a $50\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Em menor razão de aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, foi encontrado produto poroso apenas nas temperaturas finais. Também foram encontradas partículas em escala micro e nanométrica.

No estudo de difração observou-se que, ao longo das etapas de queima, o material passou de estrutura predominantemente amorfa, para formação estruturas cristalinas como Ca(OH)_2 , CaCO_3 na fase calcita e CaO nas etapas finais.

5 SÍNTESE DE ÓXIDO DE CÁLCIO ATRAVÉS DA QUEIMA DE ALGINATO POR VIA VERDE: DEGRADAÇÃO TÉRMICA USANDO ISOTERMAS.

Com o objetivo de otimizar a obtenção de óxido durante a síntese, foram realizados experimentos em mufla, incluindo após a etapa de aquecimento do alginato de cálcio, uma etapa de isoterma de 15 minutos. Após a caracterização dessas amostras foram realizados testes com a hidratação das amostras para verificação de sua estabilidade após exposição ao ambiente, observando dessa forma, se há a conversão do CaO em Ca(OH)₂. Os resultados desses experimentos, são apresentados nesse capítulo que possui formato de artigo experimental, e será futuramente separado da dissertação.

5.1 RESUMO

Foi realizada a queima de amostras de alginato de cálcio em duas concentrações (0,01 mol.l⁻¹ e 1 mol.l⁻¹) e razões de queima (10 °C.min⁻¹ e 20 °C.min⁻¹), utilizando 15 minutos de isoterma após o aquecimento das mesmas. Foram coletadas amostras em 200, 400, 600, 800, 1000 e 1100 °C e as amostras foram caracterizadas por DRX (difração de raios X), MEV (microscopia eletrônica de varredura) e FTIR (espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier). Em 400 °C ocorreu o início da formação de inorgânicos, com CaCO₃ e a partir de 1000 °C o material foi totalmente convertido em CaO, de acordo com os resultados de DRX. Nas micrografias observou-se partículas em formatos e dimensões variadas, desde 6 micrometros a 114 nanômetros. As análises de FTIR confirmaram pelo padrão de bandas encontradas nos espectros, a formação de CaCO₃ nas amostras de 400 e 600 °C e CaO nas amostras em temperaturas finais 1000 e 1100 °C.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Preparação das esferas de alginato

Foi preparada solução aquosa de 1% em massa de alginato de sódio (Protanal SF 120 - Lote G3703902 - extraído de *Laminaria Hyperborea* - 36% de bloco M, 38% de bloco MG + GM e 26% de bloco G), fornecido pelo FMC Biopolymer e solução de CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹ e 1 mol.l⁻¹ em água destilada, utilizando CaCl₂.2H₂O, fornecido pela Vetec Ltda. Antes da solubilização, o alginato de sódio foi seco até peso constante para remover a umidade da amostra.

O gotejamento da solução de alginato foi realizado usando uma bureta de 50 ml com uma distância de 2 cm entre a ponta da bureta e a superfície da solução de cálcio. Foram utilizados 1000 ml para cada 500 ml de solução de alginato de sódio. Depois de pingar, as esferas foram mantidas sob agitação suave durante 3 horas, para evitar a aglomeração de partículas e mais 21 horas de repouso (24 horas no total). Após o período de reticulação, as esferas de alginato de cálcio foram recolhidas e lavadas três vezes com água destilada, interrompendo o processo de reticulação e evitando a presença de resíduo de cloreto de sódio na superfície de esferas secas. A secagem de esferas foi feita em uma estufa a 100 ° C até massa constante. Após o período de secagem, as amostras foram mantidas em água destilada por 24h e lavadas novamente para remover o possível resíduo de cloreto de cálcio do reagente utilizado, secas e armazenadas num recipiente fechado.

5.2.2 Queima das amostras gelificadas em mufla

Foi utilizado o forno mufla marca Jung, modelo N1100, com controle de temperatura e taxa de aquecimento.

As amostras foram preparadas para o experimento, utilizando 500 mg de massa, com temperatura inicial na mufla de 30 °C e retirada de amostra com 200, 400, 600, 800, 1000 e 1100 °C, a uma taxa de 10 °C e 20 °C por minuto. Após atingir a temperatura desejada a amostra foi mantida na mufla com isoterma de 15 minutos. Foram controlados por balança analítica as massas iniciais dos cadinhos vazios, para se obter a tara e as massas iniciais e finais das amostras para realizar o cálculo de perda de massa. As amostras resultantes da queima foram coletadas no cadinho e armazenadas em *ependorf* para posterior caracterização. Para minimizar o efeito da hidratação, estes foram armazenados em dessecador à vácuo e as amostras analisadas em um prazo máximo de 72 horas.

5.2.2.1 Hidratação das amostras preparadas em mufla

Após as caracterizações realizadas das amostras preparadas em mufla com isoterma de 15 minutos, foi realizado um teste com o objetivo de observar os efeitos da hidratação nas amostras de 200 °C e 1100 °C. Para isso, as amostras foram armazenadas em recipiente fechado contendo um béquer com água destilada por 24 horas, dessa forma acelerando a hidratação da mesma. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X.

5.2.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica das amostras calcinadas em mufla utilizando isoterma de 15 minutos, foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), Quanta 650 FEG do laboratório CNPEM-LNNano. Os testes adicionais realizados sem isoterma, com isoterma de 30 minutos e amostras hidratadas, foram analisados utilizando o MEV de bancada, marca Hitachi, modelo TM 3000, do laboratório situado na UFSCar. Durante a análise, o ponto de interesse nas amostras foi selecionado e o mesmo observado em várias magnificações, de 150 x a 50.000 x. Foi usada potência entre 10 kV e 15 kV.

5.2.4 Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier

A análise dos grupos funcionais foi realizada no espectrofotômetro Nicolet IR-200 na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} no modo absorvância com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras. As pastilhas de FTIR foram preparadas em diluição 10:1 em KBr.

5.2.5 Caracterização por difração de raios X.

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando o equipamento modelo XRD-6100 Shimadzu, com tubo A-45-Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. Foi utilizado o modo de tempo fixo com intervalo de ângulo 2θ de 10 a 70 °, passo de 0.02 ° por 1 segundo.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Análise da estrutura cristalina

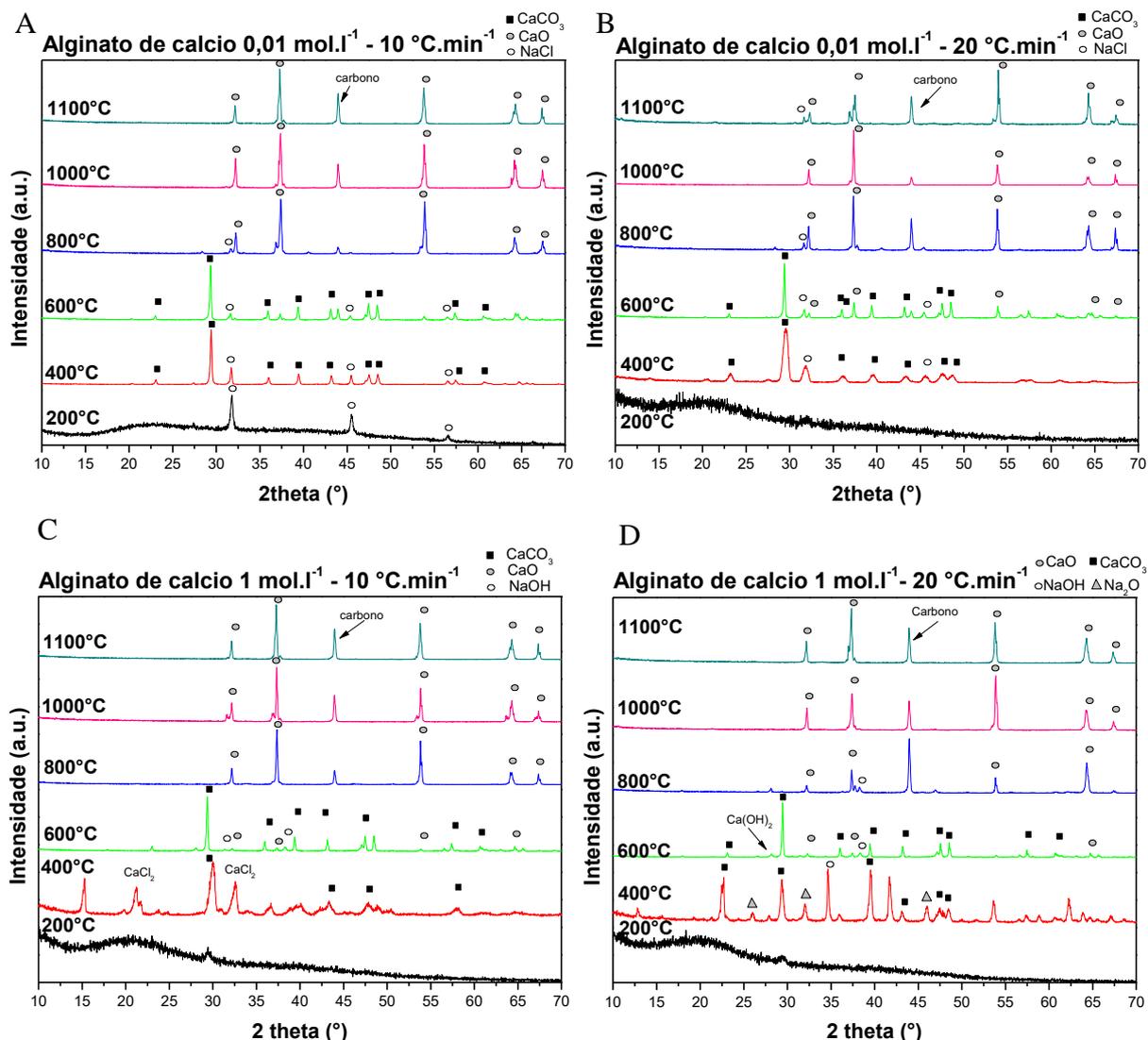
Os difratogramas das amostras de alginato de cálcio produzidas com soluções de 0,01 mol.l^{-1} e 1 mol.l^{-1} , em diferentes temperaturas e com isoterma de 15 minutos estão apresentadas na (Figura 35). Os picos apresentados nesses difratogramas foram comparados com os padrões obtidos no banco de dados JCPDS (*Joint Comite Powder Diffraction*).

5.3.1.1 Conversão do alginato de cálcio em CaCO_3 e CaO .

Independente da concentração da solução de cálcio utilizada na produção das esferas e da razão de aquecimento realizada no forno mufla, observa-se nos difratogramas das amostras

em que a queima em mufla ocorreu até 400 °C, que o material já adquiriu característica cristalina com formação de CaCO_3 . Em 600 °C houve além da formação de CaCO_3 , ocorreu o início da formação de CaO e a partir de 800 °C ocorreu a conversão de todo CaCO_3 em CaO .

Figura 35 - Difratomogramas de amostras coletadas em diferentes temperaturas, de alginato de cálcio $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ - $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (A), Alginato de cálcio $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ - $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (B), alginato de cálcio 1 mol.l^{-1} - $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (C) e alginato de cálcio 1 mol.l^{-1} - $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (D).



Com o objetivo de avaliar a taxa de conversão de CaCO_3 em CaO , foi realizada uma análise utilizando o método de cálculo do fator CaO/CaCO_3 pela área dos picos mais representativos (picos em 29° no CaCO_3 e 37° no CaO) nos difratogramas de 600°C (Tabela 3), quantificando de forma relativa a proporção de CaO para CaCO_3 , presente na amostra. Nas amostras com menor concentração de Cálcio os valores de fator CaO/CaCO_3 foram superiores em comparação com as amostras em que a solução de cálcio utilizada foi de concentração 1 mol.l^{-1} (Tabela 3). Uma vez que a menor concentração de CaCl_2 forma egg-boxes mais contínuos e materiais menos porosos, estes dois fatores estão provavelmente influenciando na cinética de conversão do CaCO_3 em CaO nesta faixa de temperatura.

Tabela 3 - Cálculo do fator CaO/CaCO₃ pela área dos picos mais representativos das amostras coletadas a 600 °C

Concentração (mol.l ⁻¹)	Razão (°C.min ⁻¹)	Área pico mais representativo		Fator CaO/CaCO ₃
		CaO	CaCO ₃	
0,01	10	0,03	0,24	0,11
0,01	20	0,06	0,23	0,27
1	10	0,01	0,25	0,04
1	20	0,01	0,26	0,02

Também foram encontradas outras estruturas como NaCl nas amostras de concentração 0,01 mol.l⁻¹ (Figura 35 – A e B) a baixas temperaturas. Na amostra produzida com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ (Figura 35 – A), o NaCl estava na amostra coletada a 200 °C e com o aumento da temperatura não foram encontrados mais picos relacionados a esse material. No material produzido a 20 °C.min⁻¹ (Figura 35 – B) foram encontrados picos relacionados a NaCl até 800 °C. Nas amostras com maior concentração de Cálcio (Figura 35 – C e D), foram encontrados picos de NaOH, em 10 °C.min⁻¹ a 600 °C (Figura 35 – C) e nas amostras com maior razão de aquecimento em 200, 600 e 800 °C (Figura 35 – D). Essas amostras produzidas a 20 °C.min⁻¹ também apresentaram picos relacionados a Na₂O a 400 °C. Durante a reação de formação do alginato de cálcio por troca iônica, o sódio contido no alginato de sódio é liberado na solução aquosa dando lugar ao cálcio, resultando na formação da *egg-box*, porém ainda há sódio no interior da *bead* devido à parte do alginato que permanece na forma amorfa. Com o aquecimento há a possibilidade da formação de material cristalino com o elemento sódio, a partir do resíduo de sódio na amostra. A presença de CaCl₂ no difratograma do alginato de cálcio de concentração 1 mol.l⁻¹, com queima até 400 °C e razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹ (Figura 35 - C), também pode ter origem no resíduo do reagente utilizado na solução para formação das esferas de alginato de cálcio.

Em todas amostras, nas temperaturas finais ocorreu a formação de pico relacionado a Carbono. Porém não ficou claro se foi um desvio ocorrido durante a análise ou pode ser relacionado com o tipo de atmosfera da mufla.

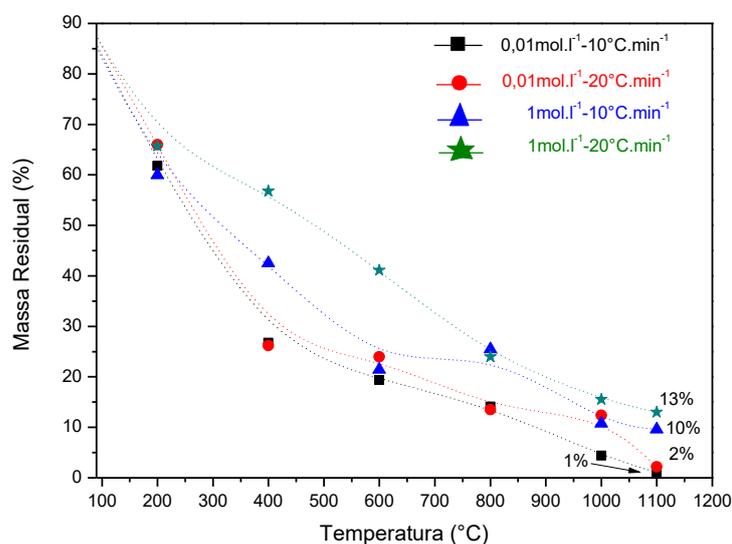
As estruturas que foram formadas a partir de tratamento térmico das amostras de alginato de cálcio, gerou carbonizados, e uma hipótese observada, porém que precisa ser avaliada é que os óxidos podem estar protegidos por uma estrutura de carbonizados,

diminuindo a cinética de absorção de água e posterior formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resultando dessa forma, nas estruturas cristalinas contendo apenas CaO .

5.3.2 Análise da variação de massa e rendimento

Os resultados gravimétricos dos resíduos coletados ao final do aquecimento do alginato de cálcio em mufla, estão apresentados na Figura 36. Observa-se que a amostra gelificada em maior concentração de CaCl_2 e menor tempo de residência na mufla, $1 \text{ mol.l}^{-1} - 20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, apresentou a menor cinética de perda de massa, enquanto a amostra em condição oposta, gelificada em menor concentração de CaCl_2 e maior tempo de residência na mufla, $0,01 \text{ mol.l}^{-1} - 10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, apresentou a maior velocidade de perda de massa. Espera-se que as amostras gelificadas com maior concentração de CaCl_2 tenham menor cinética de perda de massa por causa da sua maior carga inorgânica. O mesmo deve ocorrer para amostras que tenham menor tempo de residência na mufla, o que acontece com o aumento da taxa de aquecimento. Portanto estas duas amostras se comportaram como esperado. Já as amostras que mesclavam as duas condições opostas, menor concentração de CaCl_2 e maior taxa de aquecimento ou maior concentração de CaCl_2 e menor taxa de aquecimento, apresentaram comportamento não-linear. Outra conclusão importante é que o rendimento final foi relacionado com a carga de inorgânicos que aconteceu durante a gelificação: o rendimento para a concentração de gelificação de 1 mol.l^{-1} foi entre 10 e 13%, enquanto que o rendimento para a concentração de gelificação de $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ foi entre 1 e 2%.

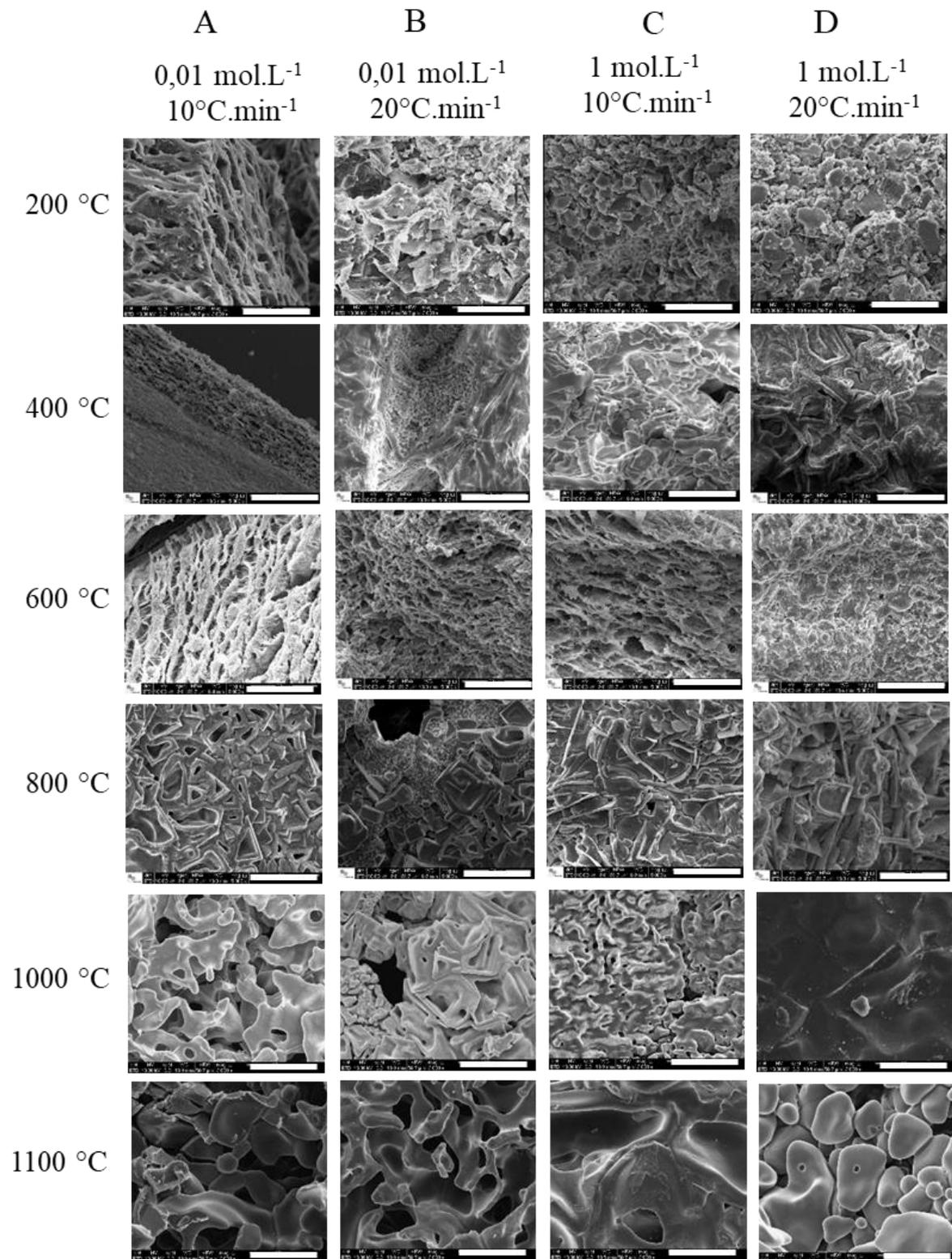
Figura 36 - Massa residual após o aquecimento do alginato de cálcio até diferentes temperaturas com isoterma de 15 minutos.



5.3.3 Análise morfológica

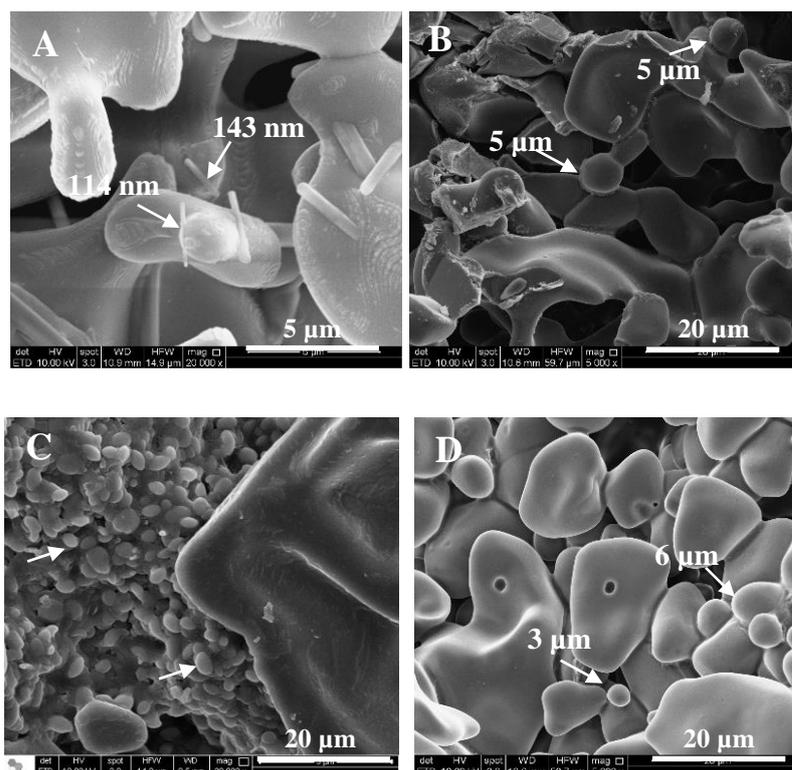
Com a preparação das amostras utilizando 15 minutos de isoterma, observou-se nas amostras de menor concentração (Figura 37 - A e B), a formação de material poroso desde o início da queima em 200 °C até a temperatura final de queima, a 1100 °C, independente da razão de aquecimento realizada no experimento em mufla. A diferença ocorreu na variação de formatos ou quantidade de poros nas amostras. Nas amostras de maior concentração de solução de cálcio utilizada no preparo das esferas (Figura 37 - C e D), observa-se material sem porosidade no alginato de cálcio a 10 °C.min⁻¹ em 1100 °C e a 20 °C.min⁻¹ em 1000 °C.

Figura 37 - Micrografias das amostras de alginato de cálcio (A-0,01 mol.L⁻¹ a 10 °C.min⁻¹, B-0,01 mol.L⁻¹ a 20 °C.min⁻¹, C-1 mol.L⁻¹ a 10 °C.min⁻¹, D-1 mol.L⁻¹ a 20 °C.min⁻¹) preparadas em mufla com isoterma de 15 minutos. Magnificação de 5000 x e barra de escala de valor 20µm.



Nas amostras de alginato de cálcio aquecidas até 800, 1000 e 1100 °C, observamos na caracterização por difração de raios X a formação do CaO. Esse material foi analisado por MEV (microscopia eletrônica de varredura) e foram observadas nas micrografias se havia a presença de partículas, seu formato e tamanho (Figura 38).

Figura 38 - Micrografias de alginato de cálcio produzido em mufla com isoterma de 15 minutos e (A) 0,01 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹ em 1000 °C, (B) 0,01 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹ em 1100 °C e (C) 0,01 mol.l⁻¹ a 20 °C.min⁻¹ em 800 °C, (D) 1 mol.l⁻¹ a 20 °C.min⁻¹ em 1100 °C

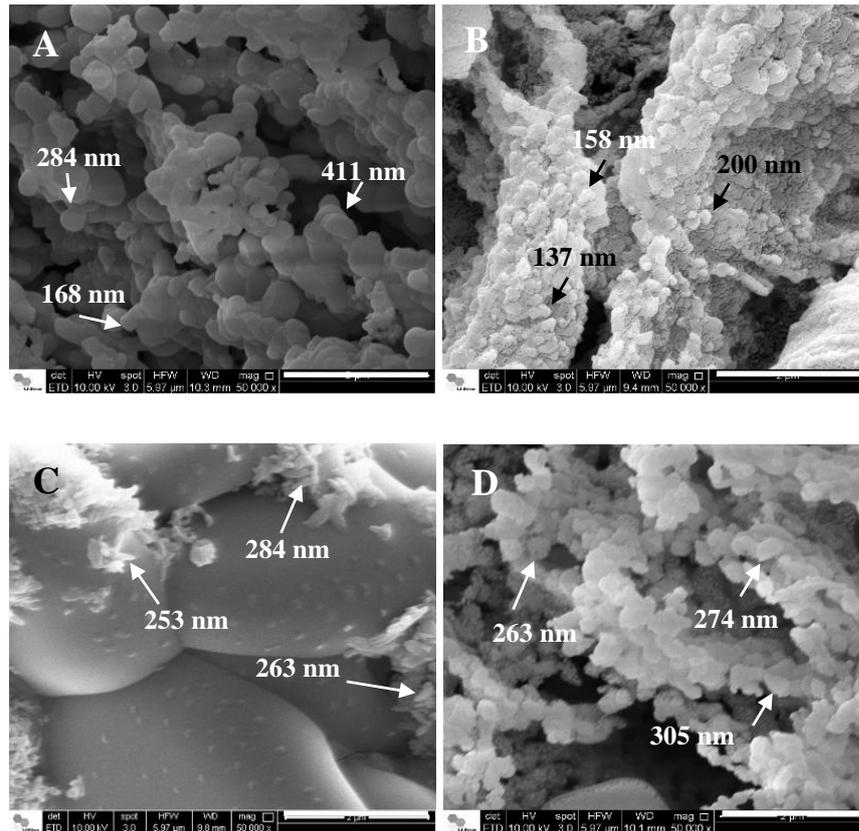


Nas amostras de concentração 0,01 mol.l⁻¹ a 10 °C.min⁻¹ em 1000 °C (Figura 38 – A) observou-se partículas dispersas em formato de haste com espessura de 114 até 342 nm. Na mesma amostra aquecida até 1100 °C (Figura 38 – B) foram encontradas esferas de 5 μm. Nas amostras de menor concentração, com aquecimento até 800 °C e razão de 20 °C.min⁻¹ (Figura 38 – C), foram observadas diversas partículas de formato arredondado, aparentemente aderidas a uma partícula maior. Em uma amostragem do tamanho de 10 partículas, observou-se resultado de 656±112nm. No material produzido com concentração de 1 mol.l⁻¹ razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até 1100 °C (Figura 38 – D), foram observadas algumas partículas de formato arredondado de 3 a 6 μm.

Nas amostras produzidas com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ independente da concentração de solução de Cálcio utilizada, observou-se a 400 °C (material com formação de

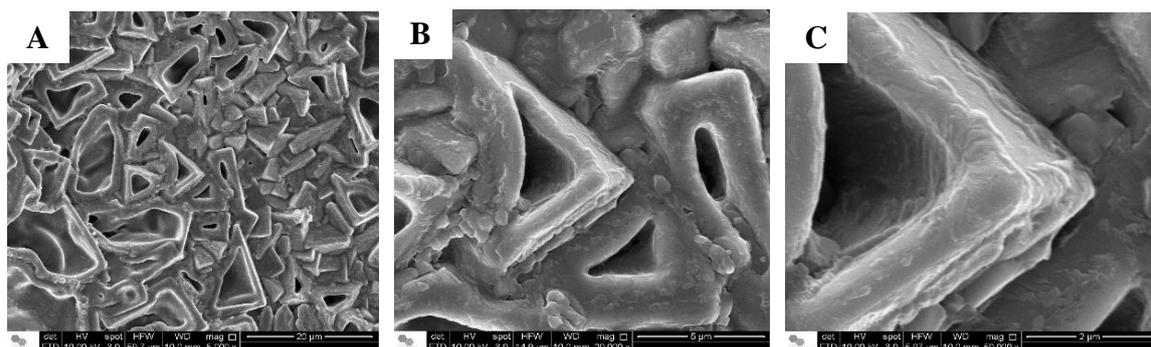
CaCO_3 , observado por difração de raios X) e 600 °C (material com formação mista de CaCO_3 e CaO , observado por difração de raios X), a formação de partículas em escala nanométrica (Figura 39).

Figura 39 - Micrografias de alginato de cálcio com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e (A) 0,01 mol.l⁻¹ até 400 °C, (B) 0,01 mol.l⁻¹ até 600 °C, (C) 1 mol.l⁻¹ até 400 °C e (D) 1 mol.l⁻¹ até 600 °C. Magnificação de 50.000x e barra de escala de 2µm.



Também observou-se que os poros formados na amostra de alginato de Cálcio de concentração 0,01 mol.l⁻¹, com menor razão de aquecimento, dão origem a estrutura regular muito bem definida em formato de retângulos e triângulos (Figura 40).

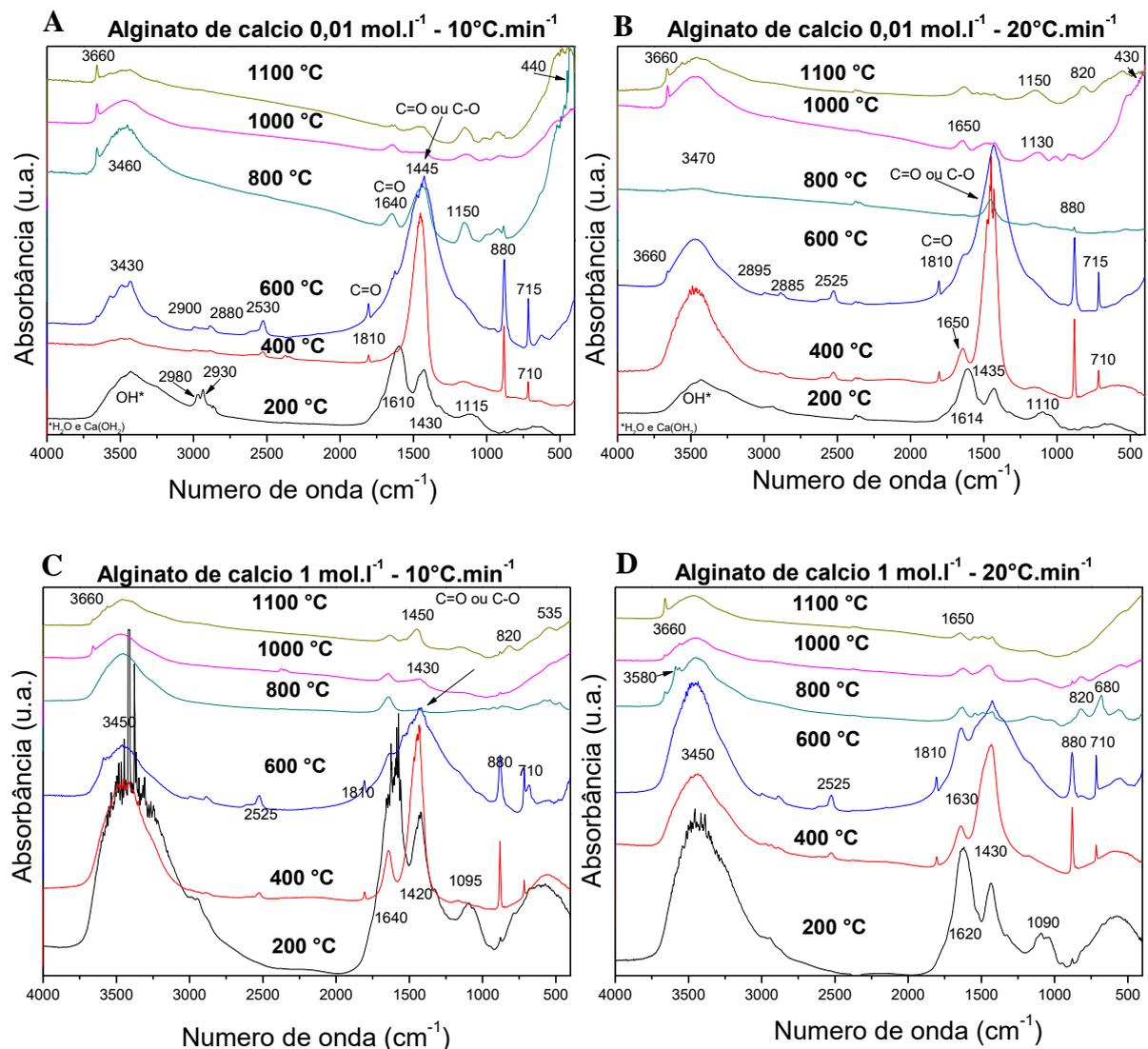
Figura 40 - Micrografias de alginato de cálcio 0,01 mol.l⁻¹ e 10 °C.min⁻¹ até 800 °C, magnificações (A) 5000 x, (B) 20.000 x e (C) 50.000 x.



5.3.4 Análise dos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho

Os espectros obtidos por FTIR das amostras de alginato de Cálcio coletadas em diferentes temperaturas, estão apresentados na Figura 41. No geral observa-se como principais bandas características as atribuídas a hidroxilas (entre 3450 e 3480 cm^{-1}) e bandas referente ao grupo carboxila (entre 1650 e 1430 cm^{-1}).

Figura 41 - Espectros FTIR de amostras de alginato de sódio a 0,01 mol.l^{-1} a 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (A), 0,01 mol.l^{-1} a 20 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (B), 1 mol.l^{-1} a 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (C) e 0,01 mol.l^{-1} a 20 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (D) coletadas em diferentes temperaturas.



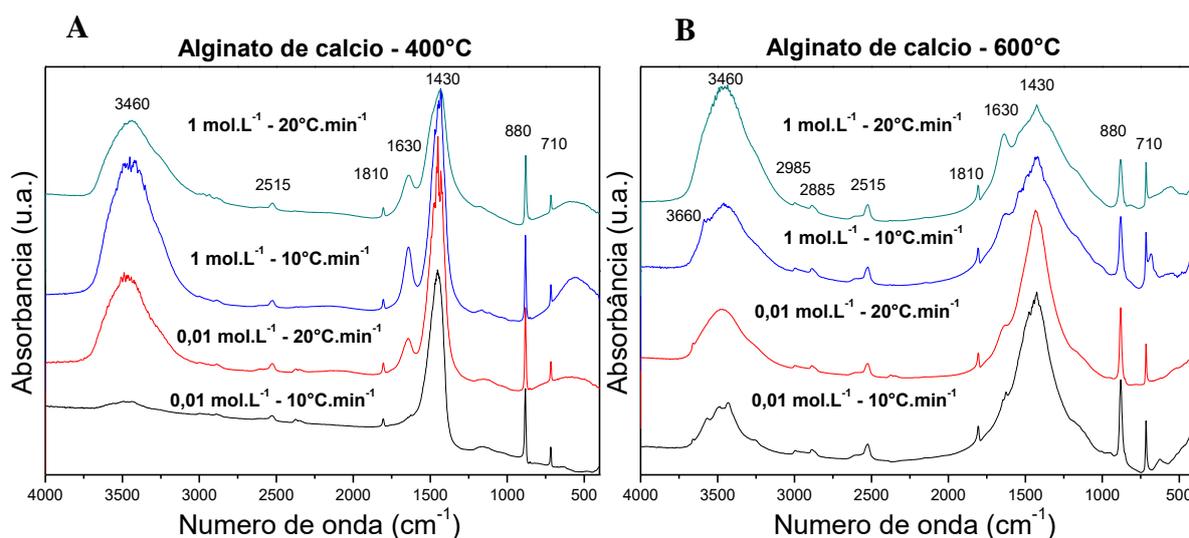
Entre 3450 e 3480 cm^{-1} que correspondem a ligação O-H, pode indicar a presença de água na amostra (LIU et al., 2010; ROY; BHATTACHARYA, 2011; MIRGHIASI et al., 2014), porém devido à natureza do material pode ser relacionada também à hidroxila do

alginato. As banda entre 1650 e 1430 cm^{-1} , pode ser atribuída como C=O referente ao grupo carboxila e / ou C-O do carbonato no caso das bandas na região de 1400 cm^{-1} (XIAO et al., 2001; PATHAK et al., 2010)(GALVÁN-RUIZ et al., 2009a; ROY; BHATTACHARYA, 2011; MIRGHIASI et al., 2014).

5.3.4.1 Espectros relacionados ao CaCO_3 (400 e 600 $^\circ\text{C}$) e CaO (1000 e 1100 $^\circ\text{C}$)

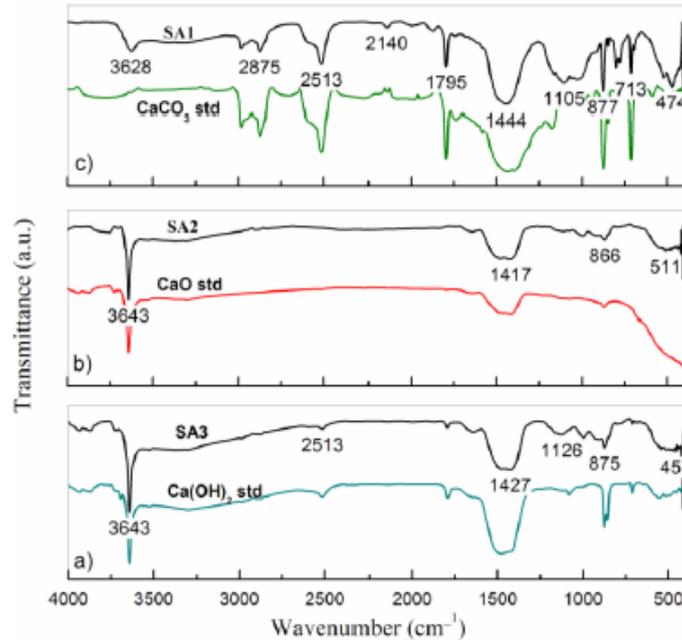
Independente da concentração da solução de cálcio e razão de aquecimento utilizada na produção das amostras, observa-se um padrão de bandas características semelhantes nos espectros das amostras com a queima até 400 e 600 $^\circ\text{C}$ (Figura 42).

Figura 42 - Espectrogramas do alginato de cálcio com queima até 400 $^\circ\text{C}$ (A) e 600 $^\circ\text{C}$ (B) e isoterma de 15 minutos.



Na amostras em 600 $^\circ\text{C}$ (Figura 42 - B), em comparação com os espectros de CaCO_3 e CaO obtidos por (GALVÁN-RUIZ et al., 2009b) na Figura 43, observa-se padrão de formação de bandas nas mesmas regiões, como por exemplo, em 1430, 880 e 710 que são referentes ao alongamento de C-O e posteriormente as pequenas bandas ocorridas em 2885 e 2985 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à vibração harmônica desse alongamento. O autor também relata que a presença da banda forte na região de 1430 cm^{-1} , é relacionada a ligação de C-O do carbonato.

Figura 43 - Exemplo de espectrogramas de CaCO_3 , CaO e Ca(OH) .

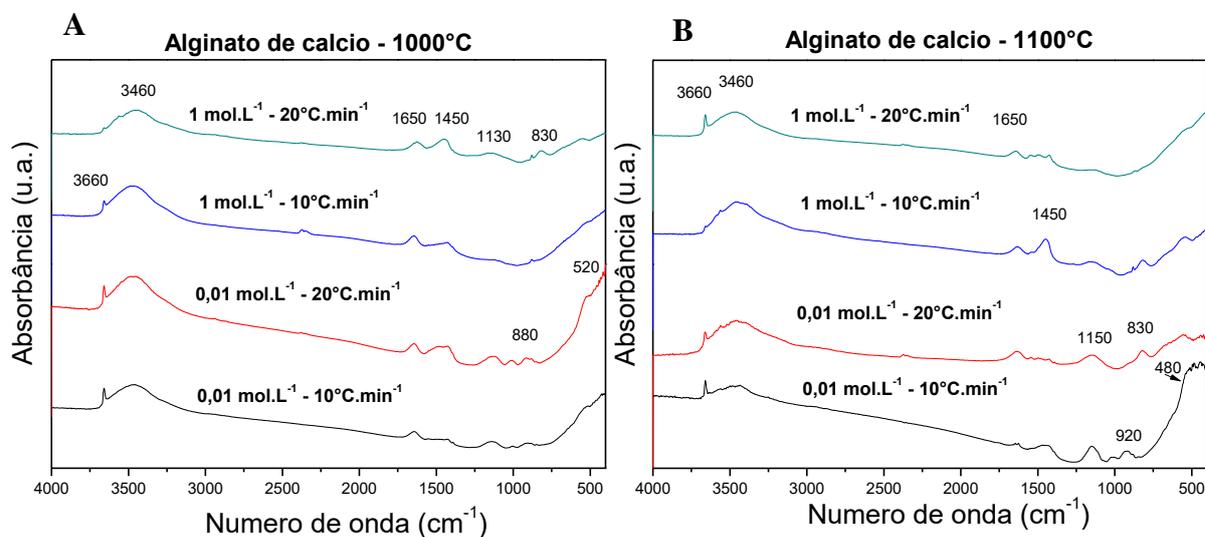


Fonte: (GALVÁN-RUIZ et al., 2009b)

Também há a presença em alguns casos de início de formação de banda em 3660 cm^{-1} atribuída a O-H remanescente do Ca(OH)_2 e na região de 500 cm^{-1} da ligação CaO , demonstrando o início da formação de CaO nessas amostras, conforme observado também nas análises por difração de raios X. As bandas relacionadas ao CaO não estão presentes na amostra de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesse material estão presentes as bandas relacionadas a ligação C-O, recordando que na análise por difração de raios X também indica que há apenas o início da formação de CaCO_3 .

Nas amostras com a queima até 1000 e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 44), observa-se outro padrão de bandas características semelhantes. Nas amostras produzidas até 1000 e $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, foram encontradas as bandas em 3660 cm^{-1} , que podem ser atribuídos ao grupo hidroxila e o surgimento da banda na região de 500 cm^{-1} relacionado ao CaO . Em comparação com os autores pesquisados (GALVÁN-RUIZ et al., 2009b; PEREIRA et al., 2009; MOSADDEGH; HASSANKHANI, 2014), são bandas características encontradas em amostras de CaO . Os resultados obtidos através da análise por difração de raios X dessas amostras, também caracterizaram o material como CaO .

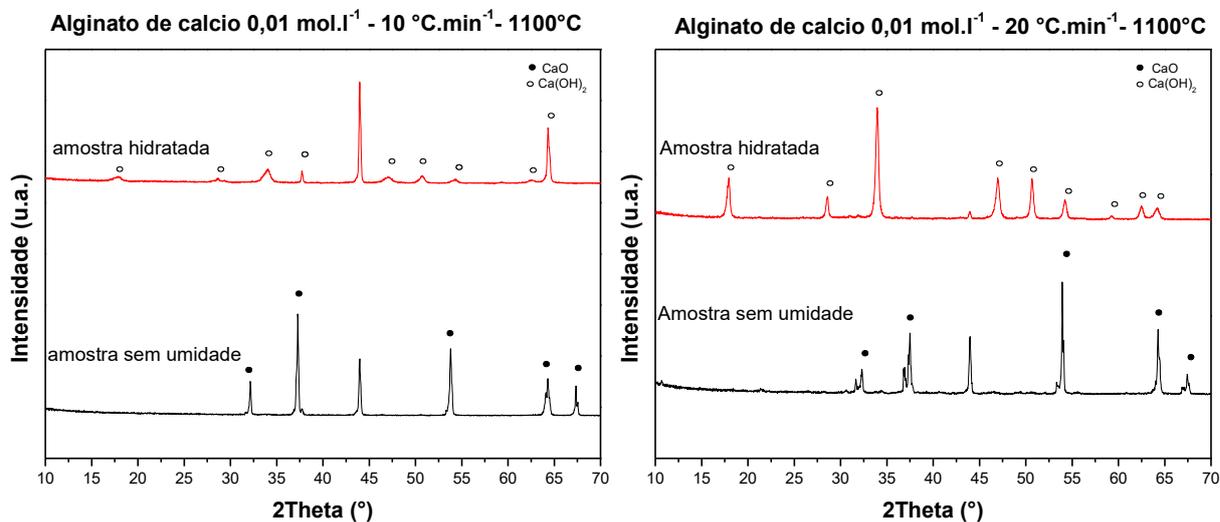
Figura 44 - Espectrogramas do alginato de cálcio com queima até 1000 °C (A) e 1100 °C (B) e isoterma de 15 minutos.



5.3.5 Teste hidratação das amostras

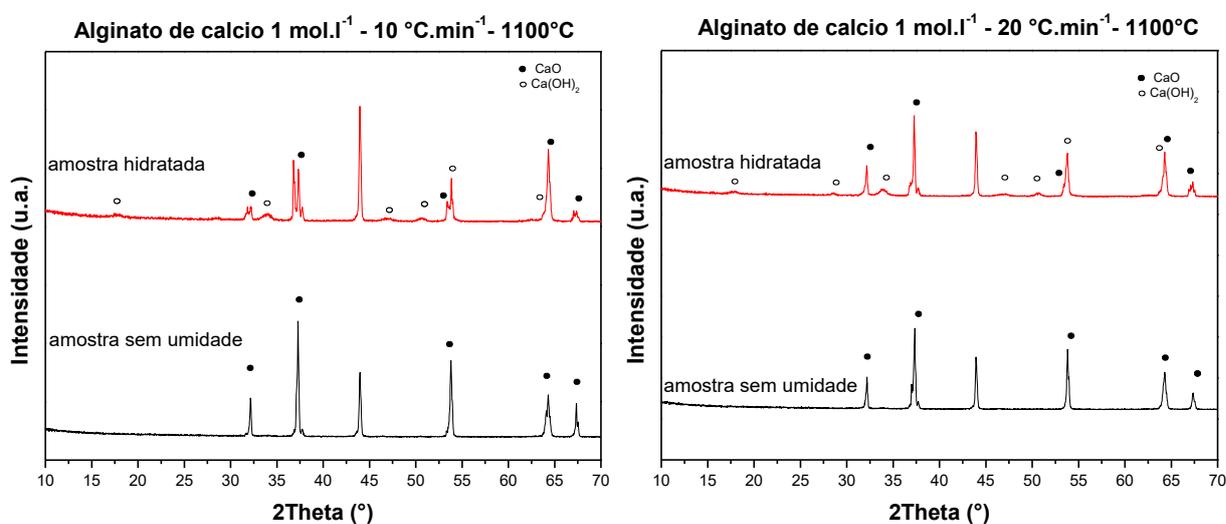
As amostras de óxido de Cálcio produzidas em até 1100 °C na mufla foram armazenadas por 24h em recipiente contendo umidade, com o objetivo de caracterizá-las novamente por difração de raios X, para verificar os efeitos da umidade na natureza química dos óxidos obtidos. Os difratogramas das amostras hidratadas que foram preparadas a partir de solução de cálcio de concentração 0,01 mol.l⁻¹ e queima até 1100 °C (Figura 45), demonstram que ocorreu a conversão de praticamente todo CaO em Ca(OH)₂.

Figura 45 - Difratogramas de alginato de cálcio 0,01 mol.l⁻¹ com aquecimento até 1100 °C antes e após hidratação.



Por outro lado, as amostras com maior concentração da solução de cálcio utilizada no preparo das esferas, ao serem hidratadas apresentaram a formação de Ca(OH)_2 , porém ainda se manteve CaO na amostra (Figura 46). Esse fato, demonstra que o material com concentração na solução de cálcio de 1 mol.l^{-1} , tem uma capacidade maior de manter o óxido de cálcio sob mesmas condições de armazenamento, em comparação com o produzido com menor concentração.

Figura 46 - Difratomogramas de alginato de cálcio 1 mol.l^{-1} com aquecimento até $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ antes e após hidratação.



5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

De acordo com as análises de DRX, observa-se o início da formação de inorgânicos em $400 \text{ }^\circ\text{C}$, já obtendo CaCO_3 . A partir de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ o material foi totalmente convertido em CaO , independente de formulação e tratamento térmico.

O cálculo da razão CaO/CaCO_3 a partir dos resultados de DRX mostrou que as amostras gelificadas em solução $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ de CaCl_2 apresentaram cinética mais rápida de transformação de CaCO_3 em CaO medida a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em testes de hidratação das amostras obtidas, para verificar a estabilidade dos óxidos, observou-se que as amostras gelificadas em maior concentração de CaCl_2 apresentaram predominância de CaO , em contraste com as amostras gelificadas em menor concentração de CaCl_2 , em que a predominância é de Ca(OH)_2 , indicando maior resistência à hidratação

A morfologia das amostras retiradas em temperaturas nas quais os resultados de DRX apontavam predominância de CaO apresentou estruturas de dimensões nanométricas de formatos variados e os poros formados na amostra de alginato de cálcio de concentração $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, com menor razão de aquecimento, dão origem a estrutura regular bem definida em formato de retângulos e triângulos.

As análises de FTIR confirmaram, pelo padrão de bandas encontradas nos espectros, a formação de CaCO_3 nas amostras de 400 e 600 °C e CaO nas amostras em temperaturas finais 1000 °C e 1100 °C.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No trabalho foi realizado o estudo da síntese de partículas de óxido metálico em menores tamanhos, através da queima de alginato pelo método de *template* por polissacarídeo.

Com a pesquisa teórica (Capítulo 2), observou-se as principais diferenças entre a queima do alginato de sódio e alginato associado a ions divalentes em atmosfera inerte e oxidante. A degradação ocorre em etapas que podem ter a influência de parâmetros como a atmosfera ou o íon utilizado, em características como número de etapas de degradação, intervalo que ocorre o processo de perda de massa, temperaturas iniciais de perda de massa e percentuais de resíduo. Devido à variação nos resultados de quantidade de massa envolvida na primeira etapa de perda de massa, onde ocorre a desidratação total da amostra tanto superficial, quanto água coordenada ou interna, verifica-se a importância de um protocolo padrão de secagem das amostras analisadas. Esse padrão pode auxiliar a distinguir entre a perda de água de origem da umidade externa e a água fortemente ligada ao material.

Os experimentos de prospecção (Capítulo 3) foram realizados com o forno mufla e o resultado considerado mais significativo, foi o obtido com a amostra de alginato de Cálcio $0,01 \text{ mol}^{-1} - 24 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, que apresentou morfologia com formato repetitivo e bem definido, material poroso, alta área superficial. Esse resultado demonstrou a possibilidade do material ser cristalino e de alta área superficial.

A síntese e caracterização do óxido metálico pelo uso de termobalança (Capítulo 4) foi feita testando diferentes tratamentos térmicos e diferentes concentrações de cloreto de cálcio e o alginato de sódio. Para isso, foi utilizada a atmosfera oxidante e duas razões de aquecimento ($10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). Como resultados, foi verificado através das curvas termoanalíticas que o processo de degradação pode ser dividido em três etapas principais e que o alginato de Sódio obteve no final da degradação um percentual de resíduo maior do que o obtido na queima do alginato de cálcio nas mesmas condições. Foi observado nas micrografias estruturas porosas a $340 \text{ }^\circ\text{C}$ nas amostras aquecidas a $50 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Em menor razão de aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, foi encontrado produto poroso apenas nas temperaturas finais. Também foram encontradas partículas em escala micro e nanométrica. No estudo por difração de raios X, observou-se estrutura predominantemente amorfa em menores temperaturas, ocorrendo a formação de estruturas cristalinas como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 na fase

calcita e CaO nas etapas finais. Porém em 900 °C ainda ocorreu a formação de Ca(OH)₂ na maior parte das amostras. Isso pode ter ocorrido devido da presença de umidade nas amostras.

Com o objetivo de otimizar a obtenção de óxido durante a síntese, foram realizados experimentos em mufla, incluindo após a etapa de aquecimento do alginato de cálcio, uma etapa de isoterma de 15 minutos (Capítulo 5). Após a caracterização dessas amostras foram realizados testes com a hidratação das amostras, observando dessa forma, a cinética de conversão do CaO em Ca(OH)₂. De acordo com as análises de DRX, observa-se o início da formação de inorgânicos em 400 °C, que já apresenta picos de CaCO₃. Em 600 °C há o início da formação de picos de CaO e a partir de 1000 °C o material foi totalmente convertido em CaO, sem a presença de picos de CaCO₃ ou Ca(OH)₂. Nos resultados após a hidratação, as amostras de 0,01 mol.l⁻¹ de cálcio foram convertidas em Ca(OH)₂, e as de 1 mol.l⁻¹, apresentaram picos de Ca(OH)₂ e CaO no mesmo difratograma. Foram observadas por micrografia partículas de tamanho reduzido desde 6 µm a 114nm.

Através dos resultados obtidos ao longo dos experimentos realizados durante o mestrado, foi possível concluir que é possível obter partículas de tamanho reduzido de óxido de cálcio suportado pela queima do alginato. As características do produto final obtido, teve a influência dos diferentes parâmetros utilizados como, diferentes íons, concentração da solução de cátion utilizada, razão de queima, tipo de equipamento e atmosfera utilizada (termobalança e mufla), utilização de isoterma e por fim condições de manipulação e armazenamento das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAM, F.; WONG, M. S. The synthesis of organic carbonates over nanocrystalline CaO prepared via microemulsion technique. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p. 87–90, 2011.
- BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; MILADINOVIĆ, M. R.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 746–760, 2017.
- BASKOUTAS, S.; GIABOURANIS, P.; YANNOPOULOS, S. N.; DRACOPOULOS, V.; TOTH, L.; CHRISANTHOPOULOS, A.; BOUROPOULOS, N. Preparation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of zinc alginate. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 24 SPEC. ISS., p. 8461–8464, 2007.
- BEKIN, S.; SARMAD, S.; GURKAN, K.; YENICI, G.; KEÇELI, G.; GURDAG, G. Dielectric, Thermal, and Swelling Properties of Calcium Ion-Crosslinked Sodium Alginate Film. **Polymer Engineering and Science**, v. 64, n. 6, p. 1372–1382, 2014.
- BHATTI, I. A.; IJAZ, U.; MIRZA, S.; ASHAR, A. Characterization and evaluation of antibacterial activity of plant mediated Calcium Oxide (CaO) nanoparticles by employing *Mentha pipertia* extract. **Materials Research Express**, v. 4, p. 0–20, 2017.
- CARP, O.; VISINESCU, D.; PATRINOIU, G.; TIRSOAGA, A. Green synthetic strategies of oxide materials: Polysaccharides-assisted synthesis. Part IV. Alginate-assisted synthesis of nanosized metal oxides. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 56, n. 9, p. 901–906, 2011.
- CAVALHEIRO, É.T.G.; CHIERICE, G. O.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S.T.; MARINO, G. A Influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 13, 3, p.305-308, 1995.
- DAEMI, H.; BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 6, p. 2023–2028, 2012.
- DONG, Y.; DONG, W.; CAO, Y.; HAN, Z.; DING, Z. Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation. **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, p. 346–355, 2011.
- DRAGET, K. I.; SKJA, G.; SMIDSRØD, O. Alginate based new materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 21, p. 47–55, 1997.
- GALVÁN-RUIZ, M.; HERNÁNDEZ, J.; BAÑOS, L.; NORIEGA-MONTES, J.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 11, p. 694–698, 2009.
- GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004.

HECHT, H.; SREBNIK, S. Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate. **Biomacromolecules**, v. 17, n. 6, p. 2160–2167, 2016.

KAYGUSUZ, H.; BILIR, G.; TEZCAN, F.; ERIM, F. B.; ÖZEN, G. Biopolymer-assisted synthesis of yttrium oxide nanoparticles. **Particuology**, v. 14, p. 19–23, 2014.

KONG, Q.; WANG, B.; JI, Q.; XIA, Y.; GUO, Z.; YU, J. Thermal Degradation and Flame Retardancy of Calcium Alginate Fibers. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 27, n. 6, p. 807–812, 2009.

LI, D.; CHEN, L.; YI, X.; ZHANG, X.; YE, N. Pyrolytic characteristics and kinetics of two brown algae and sodium alginate. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 18, p. 7131–7136, 2010.

LIU, S.; LI, Y.; LI, L. Enhanced stability and mechanical strength of sodium alginate composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 160, p. 62–70, 2017.

LIU, T.; ZHU, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, T. T.; ZHANG, T. T.; LI, X. Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method. **Materials Letters**, v. 64, n. 23, p. 2575–2577, 2010.

LIU, X.; MA, X.; HE, L.; XU, S. Effect of pre-calcination for modified CaO-based sorbents on multiple carbonation/calcination cycles. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 10, p. 1412–1421, 2017.

LIU, Y.; LI, Z.; WANG, J.; ZHU, P.; ZHAO, J.; ZHANG, C.; GUO, Y.; JIN, X. Thermal degradation and pyrolysis behavior of aluminum alginate investigated by TG-FTIR-MS and Py-GC-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 118, p. 59–68, 2015a.

LIU, Y.; WANG, J. S.; ZHU, P.; ZHAO, J. C.; ZHANG, C. J.; GUO, Y.; CUI, L. Thermal degradation properties of biobased iron alginate film. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 87–96, 2016a.

LIU, Y.; WANG, J.; ZHAO, J.; ZHANG, C.; RAN, J.; ZHU, P. The flame retardancy and thermal degradation behaviors of trivalent metal-alginate films. **Nanomaterials and Energy**, v. 3, n. NME1, p. 3–10, 2014.

LIU, Y.; ZHANG, C. J.; ZHAO, J. C.; GUO, Y.; ZHU, P.; WANG, D. Y. Bio-based barium alginate film: Preparation, flame retardancy and thermal degradation behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 139, p. 106–114, 2016b.

LIU, Y.; ZHANG, J. Z. C.; GUO, Y.; ZHU, P.; ZHAO, J. C.; ZHANG, C. J.; GUO, Y.; ZHU, P.; WANG, D. Y. Effect of manganese and cobalt ions on flame retardancy and thermal degradation of bio-based alginate films. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 2, p. 1052–1065, 2016c.

LIU, Y.; ZHAO, J. J.-C.; ZHANG, C. C.-J.; GUO, Y.; CUI, L.; ZHU, P.; WANG, D.-Y. D.-Y. Bio-based nickel alginate and copper alginate films with excellent flame retardancy: Preparation, flammability and thermal degradation behavior. **RSC Advances**, v. 5, n. 79, p. 64125–64137, 2015b.

LIU, Y.; ZHAO, X. R.; PENG, Y. L.; WANG, D.; YANG, L.; PENG, H.; ZHU, P.; WANG, D. Y. Effect of reactive time on flame retardancy and thermal degradation behavior of bio-based zinc alginate film. **Polymer Degradation and Stability**, v. 127, p. 20–31, 2016d.

MIRGHIASI, Z.; BAKHTIARI, F.; DAREZERESHKI, E.; ESMAEILZADEH, E. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)₂ by direct thermal decomposition method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 113–117, 2014.

MOKHENA, T. C.; JACOBS, N. V.; LUYT, A. S. Electrospun alginate nanofibres as potential bio-sorption agent of heavy metals in water treatment. **Express Polymer Letters**, v. 11, n. 8, p. 652–663, 2017.

MORALES, M. A.; FINOTELLI, P. V.; COAQUIRA, J. A. H.; ROCHA-LEÃO, M. H. M.; DIAZ-AGUILA, C.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M. M.; ROSSI, A. M. M. In situ synthesis and magnetic studies of iron oxide nanoparticles in calcium-alginate matrix for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 28, n. 2, p. 253–257, 2008.

MOSADDEGH, E.; HASSANKHANI, A. Preparation and characterization of nano-CaO based on eggshell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano[4,3-b]pyrans. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 3, p. 351–356, 2014.

PAOLI, M. De. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. [s.l.] chemkeys, 2008. Disponível em: < www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>. Acesso em: 28 mai.2018

PATHAK, T. S.; YUN, J. H.; LEE, S. J.; BAEK, D. J.; PAENG, K. J. Effect of solvent composition on porosity, surface morphology and thermal behavior of metal alginate prepared from algae (*Undaria pinnatifida*). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 1, p. 45–56, 2010.

PATHAK, T. S.; YUN, J. H.; LEE, S. J.; BAEK, D. J.; PAENG, K. J.; SANKAR, T.; YUN, J. H.; LEE, S. J.; BAEK, D. J.; PAENG, K. J. Effect of cross-linker and cross-linker concentration on porosity, surface morphology and thermal behavior of metal alginates prepared from algae (*Undaria pinnatifida*). **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 717–724, 2009.

PEREIRA, J. G.; OKUMURA, F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, É. T. G.; NÓBREGA, J. A. Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1661–1666, 2009.

PHANG, Y. N.; CHEE, S. Y.; LEE, C. O.; TEH, Y. L. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 9, p. 1653–1661, 2011.

QIUSHENG, Z.; XIAOYAN, L.; JIN, Q.; JING, W.; XUEGANG, L. Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 2100–2112, 2015.

ROSS, A. B.; HALL, C.; ANASTASAKIS, K.; WESTWOOD, A.; JONES, J. M.; CREWE, R. J. Influence of cation on the pyrolysis and oxidation of alginates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 2, p. 344–351, 2011.

ROY, A.; BHATTACHARYA, J. Microwave-assisted synthesis and characterization of CaO nanoparticles. **International Journal of Nanoscience**, v. 10, n. 3, p. 413–418, 2011.

SAID, A. A.; HASSAN, R. M. Thermal decomposition of some divalent metal alginate gel compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 39, n. 3, p. 393–397, 1993.

SARKAR, S.; GUIBAL, E.; QUIGNARD, F.; SENGUPTA, A. K. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 2, 2012.

SCHNEPP, Z.; WIMBUSH, S. C.; MANN, S.; HALL, S. R. Alginate-mediated routes to the selective synthesis of complex metal oxide nanostructures. **CrystEngComm**, v. 12, n. 5, p. 1410, 2010.

SEGATO, M. P. Estudos termoanalíticos do ácido algínico e dos alginatos de metais alcalinos, alcalino-terrosos, amônio, mono-, di- e trietanolamônio. 2007. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2007.

SIFONTES, A. B.; GONZALEZ, G.; OCHOA, J. L.; TOVAR, L. M.; ZOLTAN, T.; CAÑIZALES, E. Chitosan as template for the synthesis of ceria nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 11, p. 1794–1799, 2011.

SOARES, J. P.; SANTOS, J. E.; CHIERICE, G. O.; CAVALHEIRO, É. T. G. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. **Eclética Química**, v. 29, n. 2, p. 53–56, 2004.

TRANDAFILOVIC', L. V.; WHIFFEN, R. K.; DIMITRIJEVIC'-BRANKOVIC', S.; STOILJKOVIC', M.; LUYT, A. S.; DJOKOVIC, V. ZnO / Ag hybrid nanocubes in alginate biopolymer: Synthesis and properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 341–349, 2014.

VIJAYA, Y.; POPURI, S. R.; BODDU, V. M.; KRISHNAIAH, A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 261–271, 2008.

VISINESCU, D.; PATRINOIU, G.; TIRSOAGA, A.; CARP, O. Polysaccharides Route: A New Green Strategy for Metal Oxides Synthesis. In: AL, E. L. ET (Ed.). **Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 1: Nanotechnology and Health Risk**. [s.l.] Springer Science, 2012. 5p. 120–157.

WANG, Z.; KALE, G. M.; GHADIRI, M. Novel ion-exchange process for the preparation of metal oxide nanopowders from sodium alginate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 10, p. 3124–3129, 2012.

WANG, W.; ZHANG, Z. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Carbohydrate Microspheres Coated with Magnetic Nanoparticles. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, n. 4, p. 557–561, 2007.

WANG, Z.; KALE, G. M.; GHADIRI, M. Novel ion-exchange process for the preparation of metal oxide nanopowders from sodium alginate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 10, p. 3124–3129, 2012.

WU, W.; LI, Y.; YANG, L.; MA, Y.; YAN, X. Preparation and characterization of coaxial multiwalled carbon nanotubes/polyaniline tubular nanocomposites for electrochemical energy storage in the presence of sodium alginate. **Synthetic Metals**, v. 193, p. 48–57, 2014.

XIAO, C.; LIU, H.; LU, Y.; ZHANG, L. Blend films from sodium alginate and gelatin solutions. **Journal of Macromolecular Science: Pure & Applied Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 317, 2001.

XU, J.; LI, G.; LI, L. CeO₂ nanocrystals: Seed-mediated synthesis and size control. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 4, p. 990–995, 2008.

ZAWADZKI, M. Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, n. 1–2, p. 347–351, 2008.

ZHANG, C. J.; LIU, Y.; CUI, L.; YAN, C.; ZHU, P. Bio-based calcium alginate nonwoven fabrics: Flame retardant and thermal degradation properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 13–23, 2016.

ZHANG, F.; YANG, S. P.; CHEN, H. M.; YU, X. Bin. Preparation of discrete nanosize ceria powder. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 997–1002, 2004.

ZHANG, J.; JI, Q.; SHEN, X.; XIA, Y.; TAN, L.; KONG, Q. Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 936–942, 2011a.

ZHANG, J.; JI, Q.; SHEN, X.; XIA, Y.; TAN, L.; KONG, Q. Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 936–942, 2011b.

ZHANG, J.; JI, Q.; WANG, F.; TAN, L.; XIA, Y. Effects of divalent metal ions on the flame retardancy and pyrolysis products of alginate fibres. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 6, p. 1034–1040, 2012.

ZHAO, L.; QIU, Z.; STAGG-WILLIAMS, S. M. Transesterification of canola oil catalyzed by nanopowder calcium oxide. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 154–162, 2013.

ZHAO, X.; XIA, Y.; LI, Q.; MA, X.; QUAN, F.; GENG, C.; HAN, Z. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using sodium alginate and their antibacterial activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 444, p. 180–188, 2014.

ZHAO, Y.; LI, M.; QIU, J.; KONG, Q.; ZHANG, Y.; LI, C. Alginate-assisted synthesis of hollow microfibers assembled by SnO₂ nanoparticles. **Materials and Design**, v. 101, p. 317–322, 2016.

