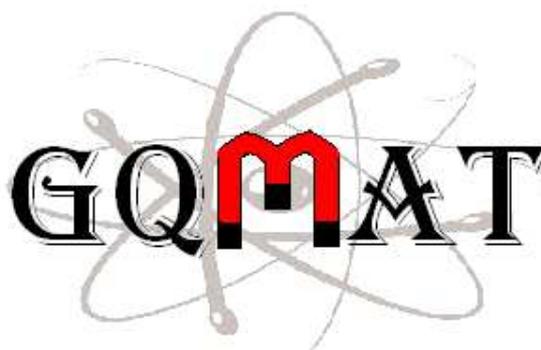




UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA
GRUPO DE QUÍMICA DE MATERIAIS AVANÇADOS (GQMAT)



EDUARDO JOSÉ JUCÁ MALLMANN

OBTENÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO BIOLÓGICO COM
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

FORTALEZA

2010

EDUARDO JOSÉ JUCÁ MALLMANN

OBTENÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO BIOLÓGICO COM
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, com área de concentração em Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

FORTALEZA

2010

M219o Mallmann, Eduardo José Jucá
Obtenção de um novo compósito biológico com propriedades magnéticas / Eduardo José Jucá Mallmann. -- Fortaleza, 2010.
88 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Co-orientador: Prof. Dr. Júlio César Góes Ferreira
Área de concentração: Físico-Química
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Depto. de Química Analítica e Físico-Química, Fortaleza, 2010.

1. Quitosana. 2. Gelatina. 3. Biocompósitos. I. Fechine, Pierre Basílio Almeida (Orient.). II. Góes, Júlio César Ferreira. III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD 547

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.



Eduardo José Jucá Mallmann

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 15/12/2010

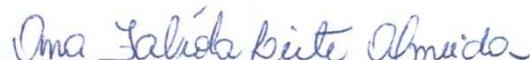
EXAMINADORES:



Dr. Pierre Basílio Almeida Fchine
Universidade Federal do Ceará – UFC



Dr. Júlio César Góes Ferreira
Universidade Federal do Ceará – UFC/DF



Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará -UFC/DEMP

“Você me diz que seus pais não te entendem, mas você não entende seus pais (...) São crianças como você, o que você vai ser, quando você crescer?”

Renato Russo

Aos melhores pais do mundo: os meus.
A minha namorada Auriana, que sempre
esteve ao meu lado e cuja força foi
fundamental para a finalização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Fonte Inesgotável de força e amparo.

Ao meu professor, orientador e amigo, Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, por todo o apoio, incentivo, conhecimento compartilhado, paciência, bem como por todas as ideias, sugestões, críticas, acessibilidade e por ter acreditado sempre em seu aluno.

Aos pesquisadores doutores Júlio Góes e Sônia Figueiró, por toda a contribuição científica, orientação dispensada, apoio e incentivo à execução deste trabalho, além da colaboração com a análise de microscopia eletrônica. Fica minha admiração pelas pessoas que são, pela acessibilidade e minha alegria por ter compartilhado tantos momentos descontraídos e tantas conversas agradáveis em suas presenças.

A professora Dr^a. Nágila Ricardo, uma pessoa maravilhosa, pelos experimentos realizados em seu laboratório, por seu auxílio na execução deste trabalho e por estar sempre disposta a nos receber.

Ao amigo e companheiro de pós-graduação, MSc. Marcelo Silva, pela ajuda com as medidas dielétricas e auxílio nas simulações numéricas das antenas.

Ao professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pelo auxílio e apoio prestados no LOCEM.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X, do Departamento de Física da UFC, sob a coordenação do professor Dr. José Marcos Sasaki e auxílio de seus alunos Erandir e Joseane.

Aos funcionários da Oficina de Mecânica, Sales, Piau e companheiros, que sempre estiveram disponíveis para a confecção dos dispositivos necessários.

Ao meu companheiro de pós-graduação, doutorando Jonas, pelas medidas térmicas e momentos de descontração no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos, sob a coordenação da Dr^a. Selma Elaine Mazzeto.

Ao meu amigo Gleidson, a quem considero um ser humano genial, pelos momentos de descontração e conversas produtivas.

Aos companheiros Célia e Orlando, da secretaria de pós-graduação.

A todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a execução desta dissertação de mestrado.

A CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

Este trabalho apresenta a obtenção de um compósito ferrimagnético à base de materiais biodegradáveis como quitosana e gelatina, e uma granada de ferro e ítrio. A busca por um material versátil que reúna atividades biológicas e tecnológicas ressalta a importância deste trabalho. A caracterização estrutural do material obtido foi realizada a partir de técnicas como microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica, enquanto que as propriedades dielétricas e magnéticas foram obtidas a partir de espectroscopia dielétrica e da curva de histerese magnética, respectivamente. A versatilidade das membranas obtidas as tornam possíveis candidatas tanto para biomateriais como para dispositivos eletrônicos. Uma das aplicações dos compósitos obtidos neste trabalho foi para a construção de um protótipo de uma antena de micro-linha, onde resultados satisfatórios foram obtidos, pois as amostras selecionadas apresentaram resposta de operação em uma determinada frequência com uma interessante largura de banda. Portanto, foi possível obter um novo material compósito que pode ser utilizado como substrato para antena de micro-linha e que tanto a frequência de operação como a largura de banda podem ser modificados apenas pela variação da composição de quitosana/gelatina/YIG. Os mesmos são interessantes para aplicações em antena de banda larga ou em rede sem fio.

Palavras-chave: YIG, quitosana, gelatina, blendas, ferritas, biocompósitos.

ABSTRACT

This work presents the obtaining of a composite-based ferrimagnetic materials such as biodegradable chitosan and gelatin, and an yttrium iron garnet. The search for a versatile material that brings together biological and technological activities underscores the importance of this work. Structural characterization of the material was made from techniques such as scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy and thermal analysis, while the dielectric and magnetic properties were obtained from dielectric spectroscopy and hysteresis loops, respectively. The versatility of the membranes obtained makes them possible candidates for use as biomaterials, having been tested for use in electronic device, in this particular case, microstrip antennas, where satisfactory results were obtained for seven samples were selected and all showed response operation in a certain frequency. In future work, we can make hyperthermia a study to verify the behavior of these membranes, which could be used as adjuvants in the controlled release of drugs. Therefore, it was possible to obtain a new composite material that can be used as a substrate for micro-antenna line and that both the operating frequency as the bandwidth can only be modified by varying the composition of chitosan / gelatin / YIG. They are interesting for applications in satellite broadband or wireless networking.

Keywords: YIG, chitosan, gelatin, blends, ferrites, biocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1 – (a) grupo exazolina e (b) estrutura da quitina/quitosana	2
Figura 1.1.2 – Esquema de obtenção de quitina e quitosana	2
Figura 1.3.1 – Fórmula estrutural do glutaraldeído	8
Figura 1.4.1 – Diferentes espécies de sítios atômicos para a granada	11
Figura 1.4.2 – Granada de ferro e ítrio (YIG): (a) na ausência de campo magnético externo e (b) sob a ação de um campo magnético externo	11
Figura 3.1.1 – Placas paralelas com vácuo entre ambas (a) e placas paralelas com o material dielétrico a ser analisado (b)	15
Figura 3.2.1 – Curva de magnetização inicial (linha tracejada) e o ciclo de histerese para um material magnético	18
Figura 3.3.1 – Antenas de micro-linha (a) retangular e (b) circular	20
Figura 4.2.5.1 – Dispositivo para medida dielétrica	25
Figura 4.2.5.2 – Esquema de utilização do aparelho Agilent N5230A	25
Figura 4.2.7.1 – Antena de micro-linha (a) vista de cima e (b) em perspectiva cavaleira	27
Figura 5 – Amostras: (a) F (somente quitosana e gelatina), (b) FY ₂₅ (com 250mg de YIG) e (c) FY ₅₀ (com 500mg de YIG); (d) FG _{0,075} e (e) FG _{0,050} Y ₅₀	28
Figura 5.1 – Micrografia da amostra FY ₂₅ com um fator de ampliação de: (a) 250x e (b) 2500x	29
Figura 5.2 – Eletromicrografia da amostra FY ₂₅ com um fator de ampliação de 10000x	29
Figura 5.3 – Eletromicrografia da amostra FG _{0,1} Y ₂₅ com um fator de ampliação de: (a) 250x e (b) 500x	30
Figura 5.4 – Eletromicrografia da amostra FG _{0,1} Y ₂₅ com um fator de ampliação de: (a) 250x, (b) 500x, (c) 500x e (d) 2500x	31
Figura 5.5 – Eletromicrografia da amostra FG _{0,1} Y ₂₅ com um fator de ampliação de: (a) 2500x e (b) 5000x	32
Figura 5.6 – Eletromicrografia da amostra FG _{0,1} Y ₂₅ com um fator de ampliação de 10000x	32
Figura 5.7 – Eletromicrografia da amostra (a) FG _{0,075} Y ₂₅ e (b) FG _{0,05} Y ₂₅ com um fator de ampliação de: (a) e (b) 250x	34

Figura 5.8 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,025}Y_{25}$ com um fator de ampliação de 250x	34
Figura 5.9 – Eletromicrografia da amostra FY_{50} com um fator de ampliação de: (a) 100x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) 2500x	35
Figura 5.10 – Eletromicrografia da amostra FY_{50} com um fator de ampliação de: (a) 5000x e (b) 10000x	36
Figura 5.11 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 100x, (b) 500x, (c) 2500x e (d) 10000x	37
Figura 5.12 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 1000x, (b) 2500x, (c) 1000x e (d) 2000x	38
Figura 5.13 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 2000x, (b) 2500x, (c) 5000x e (d) 10000x	39
Figura 5.14 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 5000x e (b) 10000x	40
Figura 5.15 – Eletromicrografia das amostras $FG_{0,075}Y_{50}$ (a), $FG_{0,050}Y_{50}$ (b) e $FG_{0,025}Y_{50}$ (c)	41
Figura 5.2.1 – Difratoformas para os filmes poliméricos sem adição de YIG	43
Figura 5.2.2 – Difratoformas para os compósitos magnéticos	44
Figura 5.3.1 – Bandas de absorção na região do infravermelho	46
Figura 5.4.1 – Perfil de degradação das amostras	49
Figura 5.5.1 – Constante (ϵ_r) e perda ($\tan \delta$) dielétrica. Faixa: de 10MHz a 1GHz	51
Figura 5.5.2 – Comportamento da constante dielétrica em diferentes frequências	54
Figura 5.5.3 – Efeito da concentração de glutaraldeído sobre o valor da constante dielétrica na frequência de 1GHz	55
Figura 5.6.1 – Curvas de histerese para as amostras FY_{25} , $FG_{0,025}Y_{25}$ e $FG_{0,1}Y_{25}$	57
Figura 5.6.2 – Curvas de histerese para as amostras FY_{50} , $FG_{0,025}Y_{50}$ e $FG_{0,1}Y_{50}$	57
Figura 5.6.3 – Coercividade para as amostras com 250mg de YIG	58
Figura 5.6.4 – Coercividade para as amostras com 500mg de YIG	58
Figura 5.7.1 – Perda de retorno das amostras analisadas	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.2.1 – Porcentagem média dos aminoácidos constituintes da molécula de gelatina	5
Tabela 1.2.2 – Propriedades químicas da gelatina	7
Tabela 1.2.3 – Abundância e pKa dos grupos de aminoácidos da cadeia lateral da gelatina	7
Tabela 4.1.1 – Massa, volume e nomenclatura de reagentes e amostras	22
Tabela 4.2.7.1 – Dimensões do protótipo da antena	27
Tabela 5.3.1 – Bandas de absorção das amostras analisadas	48
Tabela 5.4.1 – Eventos relativos à degradação das amostras	50
Tabela 5.5.1 – Espessura dos filmes e valores das constantes e perdas dielétricas para as frequências de 10MHz, 100MHz e 1GHz	52
Tabela 5.6.1 – Propriedades obtidas a partir do ciclo de histerese magnética dos compósitos	59
Tabela 5.7.1 – Frequência de operação e largura de banda das amostras preparadas para o teste de antena de micro-linha	62

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Quitosana	1
1.2 Gelatina	4
1.3 Glutaraldeído	8
1.4 Granada de ferro e ítrio (YIG)	10
1.5 Biocompósitos	12
2. Objetivos	13
2.1 Objetivos gerais	13
2.2 Objetivos específicos	13
3. Fundamentação teórica	14
3.1 Medidas dielétricas	14
3.2 Comportamento magnético	16
3.3 Antenas de micro-linha (<i>microstrip antennas</i>)	20
4. Materiais e métodos	21
4.1.1 Obtenção das soluções	21
4.1.2 Síntese do YIG	21
4.1.3 Preparação dos compósitos	22
4.2 Técnicas de caracterização	23
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
4.2.2 Difração de raios-X	23
4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	24
4.2.4 Análise termogravimétrica	24
4.2.5 Medidas dielétricas	24
4.2.6 Medidas magnéticas	26
4.2.7 Teste como dispositivo eletrônico: antena de micro-linha	26

5. Resultados e discussão	28
5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
5.2 Difração de raios-X	42
5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	45
5.4 Análise termogravimétrica	49
5.5 Espectroscopia dielétrica	51
5.6 Medidas magnéticas	57
5.7 Aplicação dos compósitos como antenas de micro-linha	60
6. Conclusão	63
7. Perspectivas	64
8. Referências	65
9. Publicações gerais e decorrentes do trabalho	74
9.1 Artigos submetidos e em processo de submissão	74
9.2 Patente requerida	74
9.3 Trabalhos apresentados em congressos nacionais	74
9.4 Trabalhos apresentados em congressos internacionais	74
10. Anexos	75

1 – Introdução

1.1 – Quitosana

A quitosana é obtida principalmente a partir da quitina, que é um polissacarídeo de nome poli β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicopiranoose) e constitui o segundo polímero orgânico natural mais abundante do planeta, ficando atrás apenas da celulose. Quitina e celulose são ambos polissacarídeos de natureza estrutural, conferindo a integridade e proteção de animais e plantas, respectivamente [1,2]. A quitina é um heteropolissacarídeo e forma um copolímero com a quitosana, cuja denominação é poli α -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranoose. Dependendo de como é extraída, a quitina pode apresentar um percentual de grupos amino próximo a 50% e ser facilmente confundida com quitosana [3].

A quitina pode ser encontrada em três diferentes formas de arranjos estrutural, sendo eles α , β e γ , sendo esta última de mais difícil ocorrência e possa ser considerada como uma variante da forma α [4-7]. As formas da quitina guardam relações com suas duplas fitas poliméricas. Suas associações com outros materiais não alteram esta conformação, mas são refletidas nos estados de cristalinidade [8]. Sua extração pode ser realizada a partir de algas marinhas e exoesqueletos dos artrópodes, como crustáceos, insetos e aracnídeos [9]. Artificialmente, pode ser obtida a partir da abertura do anel do grupo exazolina (Figura 1.1.1a) de um derivado de açúcar ou por biossíntese a partir da glicose, sendo convertida a amino-açúcares por via enzimática, sendo em seguida acetilada e finalmente polimerizada por enzima [10]. A quitosana por sua vez é extraída da parede celular de fungos [11], e obtida por desacetilação da quitina.

A quitosana é um polissacarídeo natural com muitas propriedades químicas e biológicas importantes, entre as quais podemos citar hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, bioatividade, propriedades poliacetônicas, bactericidas, afinidade por biomacromoléculas, sendo também agente bacteriostático e antimicrobiano, acelera os processos cicatrizantes, é um composto potencialmente modificável, física e quimicamente [1-11]. As estruturas de quitina e quitosana são ilustradas na Figura 1.1.1b.

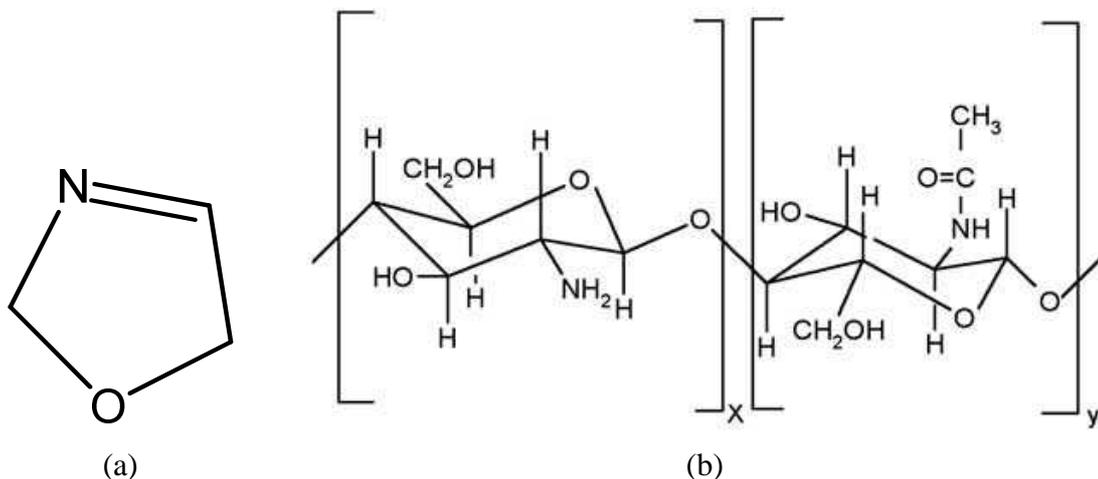


Figura 1.1.1 – (a) grupo exazolina e (b) estrutura da quitina/quitosana.

Analisando a estrutura do polímero, é possível verificar que se este apresenta valores de $x > 50\%$, trata-se de quitosana, enquanto que se $y > 50\%$, a estrutura predominante será a quitina. Algumas fontes naturais de quitina são: casca de caranguejo, pele de lula, casca de camarão, carapaça de lagosta, cutícula de cefalópoda e *Thalassiosira weissflogii* (uma espécie de alga marinha) [12-17]. A obtenção da quitosana a partir da desacetilação da quitina é ilustrada no esquema presente na Figura 1.4.2.

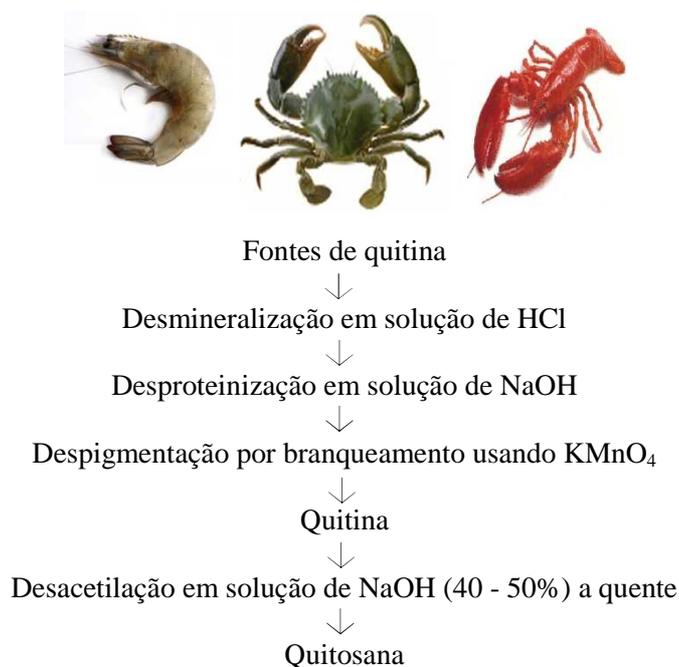
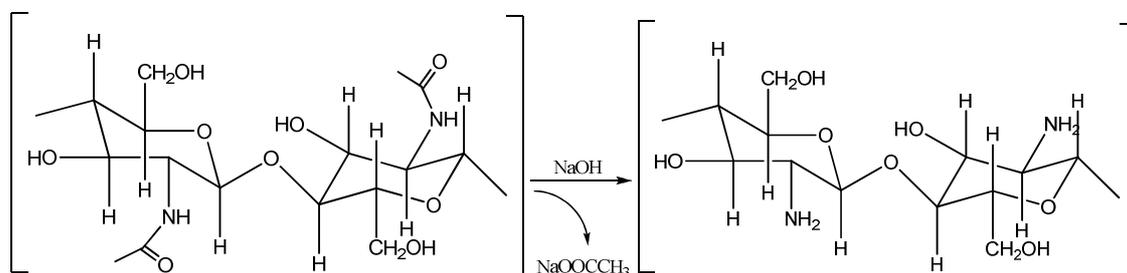


Figura 1.1.2 – Esquema de obtenção de quitina e quitosana [18].

O tratamento por um ácido mineral (geralmente ácido clorídrico) promove a desmineralização da fonte de quitina, pois alguns sais como carbonato de cálcio estão presentes na estrutura, por exemplo, de crustáceos. Em seguida o tratamento com hidróxido de sódio é realizado para promover a desproteínização. A oxidação por meio de permanganato de potássio promove a despigmentação da fonte natural, e por fim, é obtida então a quitina. O tratamento alcalino com hidróxido de sódio 40% e a quente promove a desacetilação (saída do grupo acetil), permanecendo então um grupo amina na cadeia estrutural, característica da molécula de quitosana.

A equação da reação química de obtenção de quitosana a partir de quitina está ilustrada a seguir:



É importante ressaltar que a desacetilação da quitina não pode ser completa, e dependendo da técnica empregada e do meio, pode-se obter uma quitosana com um grau de desacetilação de até 97%. Quitinas extraídas de fontes naturais apresentam cerca de 10% de grupos aminas livres [3].

A quitosana comercial geralmente apresenta um peso molecular de 4×10^6 Da. Sua viscosidade pode ser calculada a partir da equação de Mark Houwink, que é dada por $[\eta] = \kappa M_v^\alpha$, sendo os valores de κ e α obtidos em função do grau de desacetilação. Sua solubilidade depende também do grau de desacetilação e peso molecular, de modo que quanto maior seu peso, menor será sua solubilidade. O pH é outro fator a ser levado em consideração. A solubilidade da quitosana se dá em solventes que perturbem as ligações de hidrogênio ou que induzam repulsões entre suas cadeias. Geralmente utilizam-se os ácidos acético, sulfúrico e clorídrico. Quitosana com um alto grau de desacetilação irá apresentar um valor de pKa próximo a 6,5, requerindo um pH abaixo de 6 para sua dissolução, o que justifica o uso de ácidos como solvente. Em um pH ácido ocorre a protonação de grupamentos amina, o que contribui para o aumento da solubilidade da quitosana [19-27]

1.2 – Gelatina

A gelatina é uma proteína derivada da macromolécula de colágeno, sendo obtida por sua hidrólise parcial [28]. A gelatina pode formar géis não permanentes a temperatura ambiente e é extremamente utilizada nas indústrias alimentícia, fotográfica, cosmética e farmacêutica [29,30]. Também encontra uso em rotas sintéticas de óxidos inorgânicos como $MgAl_2O_4$, $ZnMn_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ [31]. É empregada em um pré-tratamento de partículas de carbonos e grafites utilizadas na preparação de eletrodos de dispositivos eletroquímicos de inserção de íons lítio [32,33].

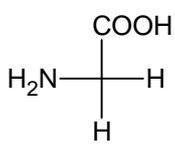
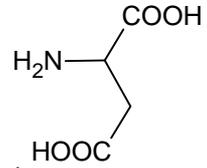
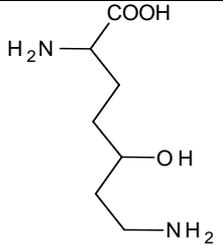
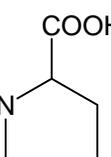
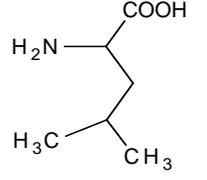
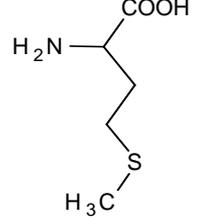
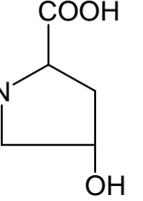
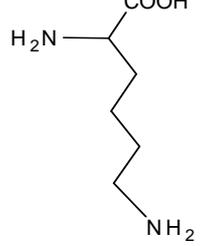
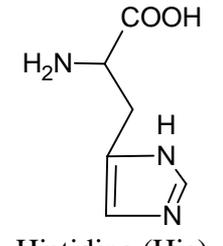
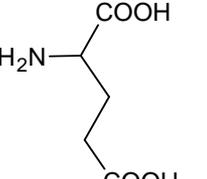
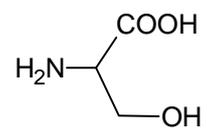
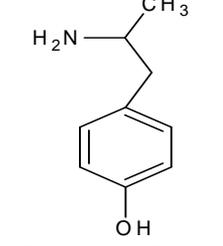
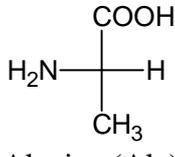
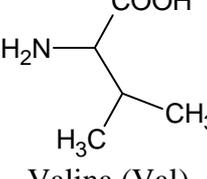
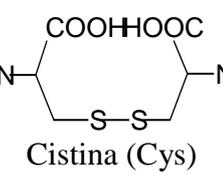
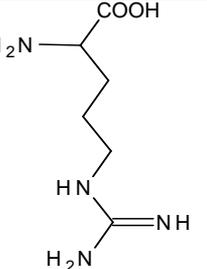
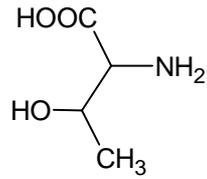
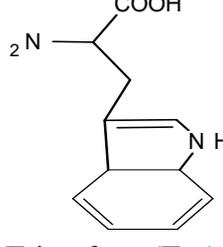
A literatura revela que há um crescente interesse em obtenção de blendas poliméricas compostas de gelatina e quitosana, devido à alta interação entre as duas moléculas, além da obtenção das vantagens de ambas em uma blenda [34-41].

As estruturas da molécula de colágeno são estabilizadas por ligações cruzadas covalentes. Durante a produção da gelatina, estas ligações cruzadas são quebradas e a hidrólise pode afetar a cadeia principal de forma não específica, originando um produto de composição não homogênea. Logo, a molécula de gelatina é um fragmento desenrolado da tripla hélice do colágeno, sendo incapaz de completar sua renaturação [42]. A obtenção de gelatina pode ser dada a partir de osso e pele de animais (como por exemplo, bois, bezerro, porco). Comercialmente há dois tipos de gelatina: o tipo A, obtida a partir de extração ácida e tipo B, obtida por extração alcalina.

A dissolução da gelatina se dá em água quente e ocorre formação de gel quando resfriada. Quando aquecida a uma temperatura acima de 30°C as triplas hélices desenrolam-se e a gelatina é dissolvida formando espirais aleatórios. Quando a solução é então resfriada, zonas de junção são formadas por pequenos segmentos de duas ou três cadeias polipeptídicas revertendo à estrutura em tripla hélice do colágeno, formando uma rede tridimensional desordenada. Parâmetros como composição química da proteína, massa molecular e modificações no ambiente como pH, íons e outros aditivos são fatores importantes que influenciam seu arranjo tridimensional e, portanto, propriedades térmicas e mecânicas dos géis [43-45].

Tanto colágeno quanto gelatina consistem de quantidades variáveis de 18 aminoácidos, onde glicina (Gly), prolina (Pro) e hidroxiprolina (Hyp) são os mais abundantes [42]. A Tabela 1.2.1 ilustra a porcentagem média em massa dos aminoácidos constituintes da gelatina de mamíferos.

Tabela 1.2.1 – Porcentagem média dos aminoácidos constituintes da molécula de gelatina [28].

Aminoácido	%	Aminoácido	%	Aminoácido	%
 <p>Glicina (Gly)</p>	27,5	 <p>Ácido Aspártico (Asp)</p>	6,7	 <p>Hidroxilisina (Hyl)</p>	0,9
 <p>Prolina (Pro)</p>	16,4	 <p>Leucina (Leu)</p>	5,1	 <p>Metionina (Met)</p>	0,9
 <p>Hidroxiprolina (Hyp)</p>	14,1	 <p>Lisina (Lys)</p>	4,5	 <p>Histidina (His)</p>	0,8
 <p>Ácido Glutâmico (Glu)</p>	11,4	 <p>Serina (Ser)</p>	4,2	 <p>Tirosina (Tyr)</p>	0,3
 <p>Alanina (Ala)</p>	11,0	 <p>Valina (Val)</p>	2,6	 <p>Cistina (Cys)</p>	Traços
 <p>Arginina (Arg)</p>	8,8	 <p>Treonina (Thr)</p>	2,2	 <p>Triptofano (Trp)</p>	Traços

Como observado na Tabela anterior, a glicina, prolina e hidroxiprolina representam quase dois terços do total de constituintes aminoácidos da molécula de gelatina. A hidroxiprolina ocorre como um dos constituintes principais de proteínas animais no colágeno e na gelatina derivada de colágeno, e sua quantidade é frequentemente usada como uma medida de pureza. Como Gly, Pro e Hyp constituem uma alta porcentagem de aminoácidos presentes na gelatina, é natural que sejam candidatos a comporem qualquer sequência repetitiva dos polipeptídios constituintes da gelatina. A estrutura primária da gelatina tem a forma geral $[\text{Gly-X-Y}]_n$, onde X e Y são resíduos de aminoácidos, sendo ocupados geralmente por resíduos de prolina ou hidroxiprolina, e n assume um valor aproximado de 330 [46, 47].

As zonas de junção, formadas durante a gelificação, são muito ricas em tripletos Gly-Pro-Hyp, que são importantes na formação de regiões da tripla hélice. Estas regiões devem estar estabilizadas por ligações de hidrogênio [48], por clusters de atrações de van der Waals entre resíduos Pro e Hyp em cadeias diferentes [49], ou pela incorporação de moléculas de água formando ligações de hidrogênio entre os resíduos imida [50, 51], para formar domínios rígidos de longo alcance.

A presença de grupos de aminoácidos ácidos (ácido carboxílico) e básicos (amina) confere à gelatina um caráter *zwitteriônico*. O pH da solução determina a carga efetiva da gelatina. A carga é positiva para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, em que a gelatina pode ser considerada um biopolímero catiônico (devido à presença dos grupos $-\text{NH}_3^+$). De forma semelhante, para valores de pH acima do ponto isoelétrico, a gelatina apresenta uma carga líquida negativa e pode ser considerada um biopolímero aniônico (devido à presença dos grupos $-\text{COO}^-$). No ponto isoelétrico a carga efetiva é nula, e a gelatina encontra-se eletricamente neutra [52].

A grande quantidade de grupos catiônicos e aniônicos presentes na estrutura da gelatina provê vários sítios ativos para reações de reticulação, de acordo com o número de grupos ativos que ela possui, como por exemplo, reação por meio de base de Schiff [53], que será ilustrada a seguir na seção 1.3, glutaraldeído.

A seguir, a Tabela 1.2.2 mostra algumas das propriedades químicas da gelatina, enquanto a Tabela 1.2.3 trás os valores de abundância e pKa dos grupos de aminoácidos da cadeia lateral da gelatina [43].

Tabela 1.2.2 – Propriedades químicas da gelatina

Propriedade	Valores
Densidade (g/cm ³)	1,35
Índice de refração (a 546,1nm)	1,54
Viscosidade a 6,67% H ₂ O, 60°C	5 – 10
Transição vítrea, °C	217
Ponto isoelétrico (tipo B)	4,8 – 5,2
(tipo A)	7 – 9
Nitrogênio (%) (tipo B)	18,15
(tipo A)	18,30
Açúcares hexose (%)	0,45 – 0,65

Tabela 1.2.3 - abundância e pKa dos grupos de aminoácidos da cadeia lateral da gelatina

Aminoácido	Gelatina, mmol/g	pKa
<i>Grupo aniônico</i>		
Ácido aspártico	0,50 (0,32)	4 – 4,5
Ácido glutâmico	0,78 (0,52)	4,5
Tirosina	0,011 – 0,044	10
α -COOH	0,011	3,6
<i>Grupo catiônico</i>		
Lisina	0,30	10 – 10,4
Hidroxilisina	0,054	9,5
Arginina	0,53	>12
Histidina	0,044	6,5 – 7
α -NH ₂	0,011	7,8

Os valores em parênteses são referentes à gelatina do tipo A.

1.3 – Glutaraldeído

Aldeídos formam ligações intramoleculares e intermoleculares com moléculas de proteínas, resultando na formação de heteropolímeros de maior rigidez estrutural. A reação de aldeídos com proteínas acontece por reações de condensação com grupos amina para a formação de α -hidroxiaminas, as quais podem condensar com novos grupamentos amina para efetivar as ligações cruzadas [54].

O glutaraldeído, que está representado pela Figura 1.3.1, é um dialdeído alifático de 5 carbonos e de massa molecular 100,13u. Possui baixa viscosidade. É solúvel em água e solventes orgânicos, tais como etanol, benzina e éter dimetílico. É estável à luz, mas é oxidado quando exposto ao ar e polimeriza quando aquecido. Em solução, o glutaraldeído existe em equilíbrio sob formas de glutaraldeído livre, hemiidratos, diidratos e isômeros cis e trans do hemiacetal cíclico [54-56].

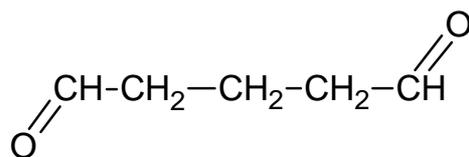
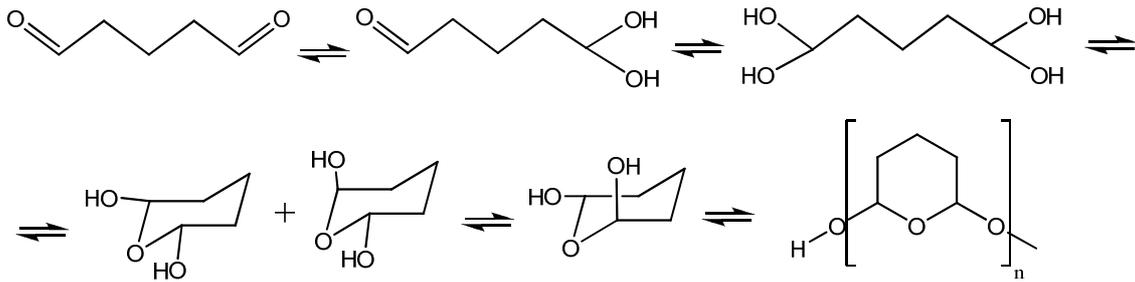


Figura 1.3.1 – Fórmula estrutural do glutaraldeído

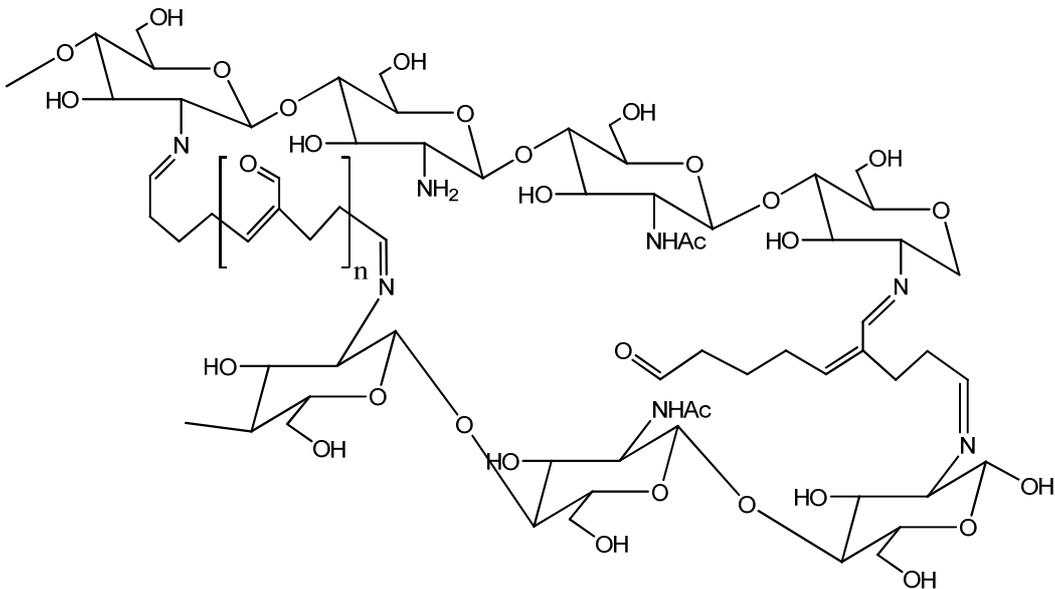
O glutaraldeído é o agente fixador mais eficaz na preservação de finas estruturas devido ao potencial de formar ligações cruzadas rapidamente, efetivamente e irreversivelmente com proteínas sem que haja coagulação das mesmas. O glutaraldeído reage com grupamentos α -aminas de aminoácidos, N-terminais de grupamentos α -amina de peptídeos e grupamentos sulfídricos de cisteína. O local predominante de reação com proteínas é o grupamento ϵ -amina da molécula lisina, embora reações também possam ocorrer com tirosina, histidina e resíduos sulfídricos. A reação de reticulação ocorre com os grupos amina da quitosana [54, 57].

Sua aplicação em pesquisa de novos materiais envolve a área de engenharia de tecidos biológicos e engenharia de biomateriais. Devido à sua alta capacidade de promover ligações cruzadas entre peptídeos, tem sido aplicado como coadjuvante em reparos, regeneração guiada de tecidos ósseos, desenvolvimento de biopróteses e membranas para tratamento de válvulas cardíacas [54].

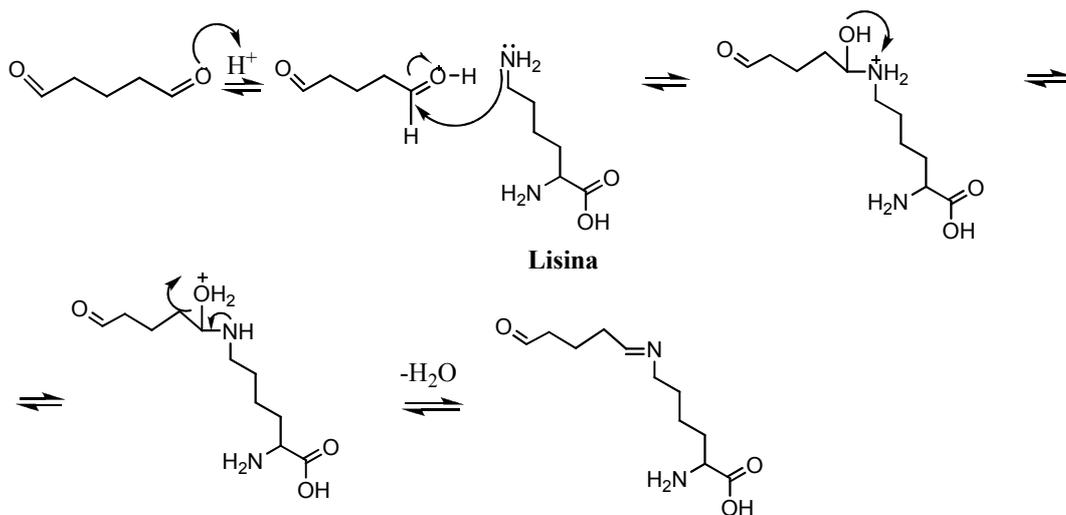
Em solução aquosa, o glutaraldeído assume as seguintes estruturas:



A reação de reticulação do glutaraldeído com a quitosana origina produtos cujas estruturas são mostradas a seguir:



A equação química que mostra o mecanismo de reticulação entre glutaraldeído e lisina está escrita abaixo:



1.4 – Granada de ferro e ítrio (YIG)

O YIG (*yttrium iron garnet*) é uma partícula ferrimagnética pertencente a uma família de óxidos complexos, as granadas. As mesmas fazem parte de uma família de materiais que exibem comportamento magnético característico. Suas propriedades magnéticas dependem da composição (presença de íons magnéticos), da estrutura do cristal (o arranjo geométrico tridimensional dos íons) e da temperatura. As granadas podem formar soluções sólidas que permitem mudar sua composição sem comprometer a estrutura do cristal. Esta condição permite que as propriedades magnéticas da família sejam alteradas, preservando a estrutura original do cristal. Sua fórmula geral é $R_3Fe_5O_{12}$, podendo ser preparada com todos os íons de terras raras (R), com exceção de La, Ce, Pr e Nd. Para o YIG, os íons Fe^{3+} (com cinco elétrons desemparelhados) nos sítios octaédricos tem seus spins alinhados na direção oposta aos dos íons Fe^{3+} , dos sítios tetraédricos. Contudo, devido a três sítios tetraédricos e dois sítios octaédricos presentes na fórmula da granada, o momento magnético dos cinco elétrons desemparelhados prevalece. Nenhuma contribuição magnética vem dos pacotes fechados de íons Y^{3+} [58].

Esses óxidos possuem exclusivas propriedades magnéticas, magneto-ótica, térmica, elétrica e mecânica, bem como ferrimagnetismo, excelente resistência a danos de radiação, alta condutividade térmica, alta resistividade elétrica, magnetização de saturação controlável e coeficiente de expansão térmica moderado [59-62].

A granada de ferro e ítrio (YIG) é um material usado largamente em dispositivos eletrônicos para a região de microondas bem como para domínios de memórias de clusters magnéticos. É um filtro de microondas bastante eficaz e um transmissor e transdutor bastante eficaz de energia acústica. Algumas de suas propriedades magnéticas, bem como magnetização de saturação, remanência e coercividade dependem das propriedades macro e microestruturais do material [63,64].

A seguir, a Figura 1.4.1 ilustra os sítios e os íons ocupantes em uma granada de ferrita de ítrio, enquanto que a Figura 1.4.2 mostra o pó da granada de ferro e ítrio sintetizada na execução deste trabalho.

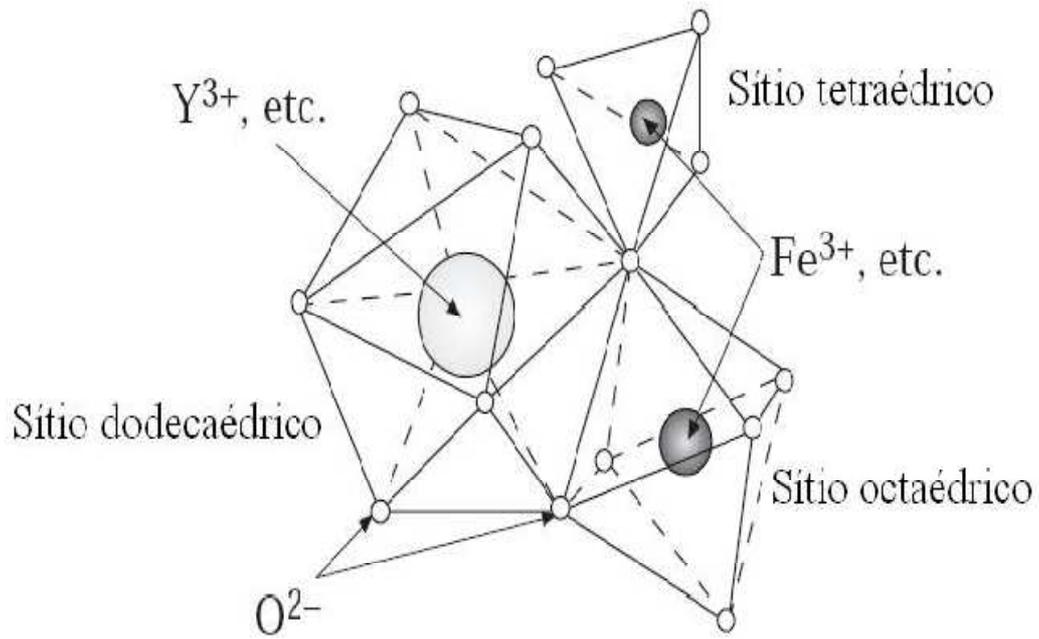


Figura 1.4.1 – Diferentes espécies de sítios atômicos para a granada [65].

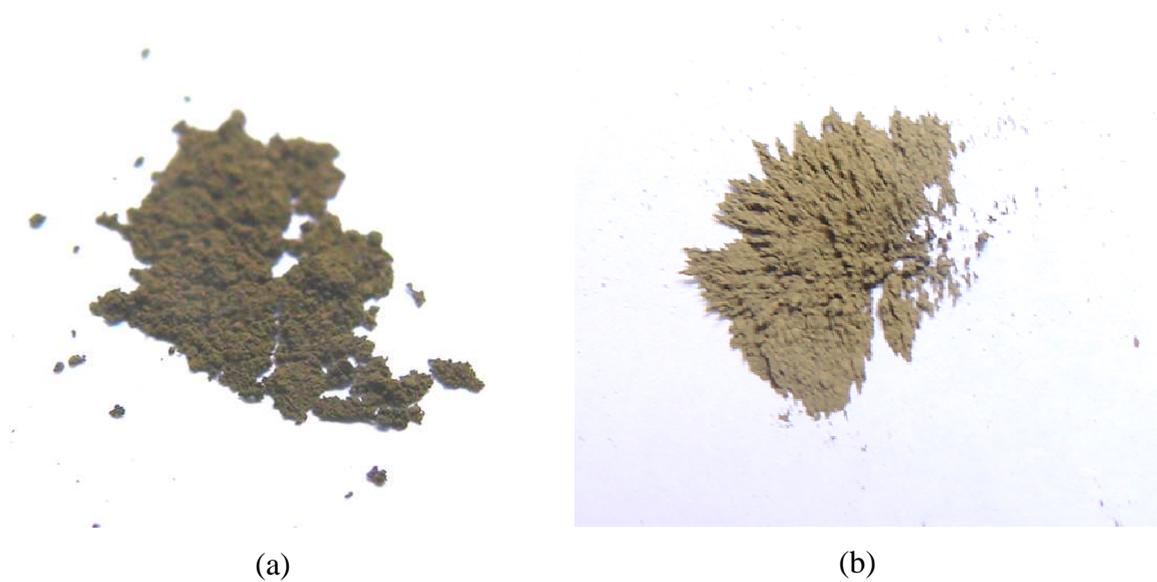


Figura 1.4.2 – Granada de ferro e ítrio (YIG): (a) na ausência de campo magnético externo e (b) sob a ação de um campo magnético externo.

1.5 – Biocompósitos

Os biomateriais modernos não se destinam somente ao preenchimento de espaço, mas também a estimular uma resposta biológica específica em função de suas propriedades, como distribuição eletrônica, conformação molecular, fase de agregação e outras propriedades físico-químicas específicas. O desempenho específico e de acordo com determinadas condições do ambiente em que se encontram, conferem a estes biomateriais o título de materiais inteligentes [66-68]. Polímeros aplicados como biomateriais são também chamados de biopolímeros. Desde o início da civilização humana, há relatos da aplicação de polímeros naturais para fins biomédicos, sendo utilizados algodão, seda e celulose. Os biopolímeros são macromoléculas derivadas de seres vivos, as quais possuem unidades repetitivas na cadeia. Dentre eles encontram-se os de origem natural, sintética, biodegradáveis ou estáveis frente aos sistemas biológicos [69]. A literatura possui uma vasta quantidade de biocompósitos contendo quitosana e gelatina como matrizes poliméricas, utilizados para peles artificiais, próteses de órgãos internos, como válvulas cardíacas, cápsulas de medicamentos, excipientes farmacêuticos e utilizados na entrega controlada de fármacos [34-41]. A busca por um material que possa funcionar como uma interface entre o biológico e o eletrônico [67] é um grande incentivo para o estudo de novos compósitos. Uma blenda polimérica é uma mistura de polímeros, cuja finalidade é a obtenção de um material que apresente características físicas, químicas e físico-químicas diferenciadas, combinadas de modo a conservar as vantagens de cada polímero [28, 30-33,38,39].

Visando utilizar moléculas biológicas juntas a um composto magnético a fim de obter um compósito de caráter bio-inerte, Figueiró e colaboradores [70] obtiveram um biocompósito homogêneo a partir de colágeno como matriz polimérica e YIG como componente magnético. O compósito obtido apresentou características de um material ferrimagnético mole, e manifestou macroscopicamente sua atividade magnética ao ser atraído por um ímã de neodímio-ferro-boro.

2 – Objetivos

2.1 – Objetivos gerais

Obtenção de um novo compósito com propriedades magnéticas a partir do emprego de quitosana, gelatina e YIG.

2.2 – Objetivos específicos

A partir dos compósitos obtidos e no intuito de investigar suas propriedades, realizar sua caracterização estrutural por meio de:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Difração de raios-X;
- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- Análise de degradação térmica (TGA);
- Espectroscopia dielétrica;
- Medidas magnéticas.

Uma vez sintetizado e caracterizado o compósito, objetiva-se aplicá-lo como componente eletrônico. Testes de aplicação como antena de micro-linha foram realizados e resultados satisfatórios foram obtidos.

3 – Fundamentação teórica

3.1 – Medidas dielétricas

Um material dielétrico é caracterizado por oferecer uma considerável resistência à passagem da corrente, quando comparado a materiais condutores [71] sendo um material isolante elétrico e que exibe ou pode ser feito para exibir uma estrutura de dipolo elétrico [72]. Os dielétricos apresentam como propriedade fundamental a polarização de suas partículas elementares quando sujeitas à ação de um campo elétrico. Polarização pode ser definida como um deslocamento reversível dos centros das cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado [71].

Baseando-se na grandeza da constante dielétrica, pode-se antever o comportamento de um material quanto à sua polarização. O fator de perda dielétrica, quando a polarização causa um aumento de temperatura do dielétrico, resulta em um consumo de energia e também pode ser utilizado como base para prever o comportamento de um material [71].

A partir da equação 3.1 abaixo, o valor da constante dielétrica (ϵ_r) pode ser encontrado. Quando uma voltagem é aplicada através de um capacitor, uma placa é carregada positivamente enquanto que a outra é carregada negativamente. A capacitância C (Faraday) está relacionada à quantidade de cargas que está armazenada em uma das placas Q (Coulomb) através da relação

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3.1)$$

onde V (Volts) representa a voltagem aplicada através do capacitor. Um capacitor de placas paralelas com vácuo na região entre as placas pode ter sua capacitância medida a partir da relação

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (3.2)$$

onde A (m^2) representa a área das placas e l (m) a distância entre elas. O parâmetro ϵ_0 , denominado permissividade no vácuo, é uma constante universal com o valor de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

Se um material dielétrico estiver inserido na região localizada entre as placas então sua capacitância será dada por

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (3.3)$$

de modo que ϵ representa a permissividade desse meio dielétrico, sendo maior em magnitude que ϵ_0 . A permissividade relativa ϵ_r , ou constante dielétrica, é igual à razão entre a permissividade do meio e a permissividade do vácuo, ou

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.4)$$

A constante dielétrica é uma propriedade intrínseca de cada material, podendo assumir valores altos, como cerâmicas à base de titanato, cujo valor é $\epsilon_r=10000$ ou baixos, como politetrafluoretileno, cujo valor é $\epsilon_r=2,1$ (valores referentes a uma frequência de 1MHz) [72].

O princípio do procedimento para a obtenção da constante dielétrica está ilustrado a seguir pela Figura 3.1.1.

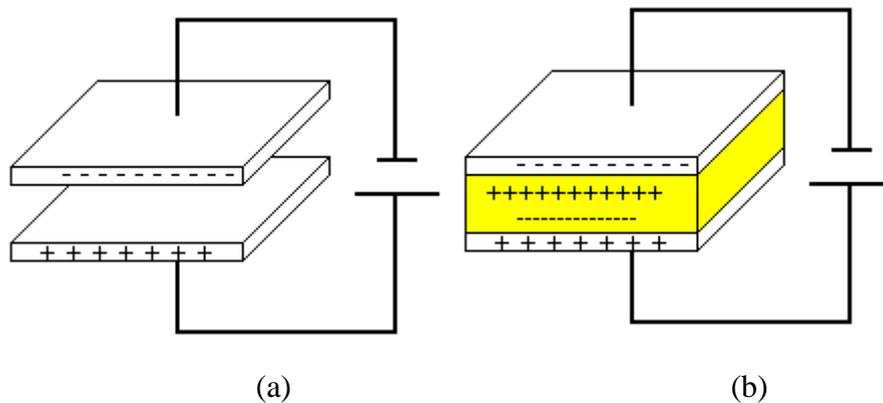


Figura 3.1.1 – Placas paralelas com vácuo entre ambas (a) e placas paralelas com o material dielétrico a ser analisado (b).

Entre as placas existe uma diferença de potencial. Quando um material é posto entre estas placas, há um armazenamento de cargas. A partir deste armazenamento de cargas no material dielétrico entre as placas, pode-se calcular a constante dielétrica.

3.2 – Comportamento magnético

O magnetismo, fenômeno segundo o qual os materiais impõem uma força ou influência de atração ou de repulsão sobre outros materiais, é conhecido há milhares de anos. Muitos dos nossos dispositivos tecnológicos modernos dependem do magnetismo e dos materiais magnéticos. Incluem-se aí geradores e transformadores de energia elétrica, os motores elétricos, os rádios, os televisores, telefones, computadores e componentes de sistemas de reprodução de som e vídeo. Como exemplo de materiais magnéticos, pode-se citar o ferro, alguns aços e o mineral magnetita. Toda substância é influenciada, em maior ou menor grau, pela presença de um campo magnético [72].

Os materiais podem pertencer magneticamente ao grupo dos materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, além destes, o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo são consideradas subclasses do ferromagnetismo [72,73].

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são conseqüências dos momentos magnéticos associados aos elétrons individuais. Sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito de corrente que gera um campo magnético muito pequeno e que possui um momento magnético ao longo de seu eixo de rotação. Em cada átomo individual os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente; isso também é válido para os momentos de spin. O momento magnético líquido ou global de um átomo é simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons constituintes, incluindo as contribuições tanto orbitais como de spin e levando-se em consideração os cancelamentos de momento [72]. A seguir, uma breve descrição de cada uma das principais fases magnéticas:

- I. Diamagnetismo: é uma forma muito fraca de magnetismo não permanente e que persiste quando um campo externo é aplicado. É induzido devido a uma mudança no movimento orbital dos elétrons. O campo induzido tem sentido oposto ao momento magnético e sua magnitude é muito pequena. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais; contudo, somente é observado quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes.
- II. Paramagnetismo: surge de um momento magnético resultante do cancelamento dos momentos magnéticos dos spins e/ou orbital do elétron. Sua orientação é aleatória e seus dipolos estão livres para girar. Preferencialmente os dipolos atômicos se alinham com o campo externo.

- III. Ferromagnetismo: alguns metais de transição como Fe (e suas ferritas), Co, Ni e alguns terras-raras como Gd apresentam um momento magnético permanente e mesmo na ausência de um campo externo manifestam magnetizações muito grandes. Os spins estão alinhados mutuamente em regiões volumétricas do cristal relativamente grandes, conhecidas como **domínios**.
- IV. Antiferromagnetismo: ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. O alinhamento dos momentos de spin de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas é chamado antiferromagnetismo. Os momentos magnéticos opostos se cancelam entre si, e como consequência o sólido como um todo não apresenta momento magnético líquido.
- V. Ferrimagnetismo: em alguns materiais cerâmicos há uma magnetização permanente conhecida como ferrimagnetismo. A distinção do ferromagnetismo está na fonte dos momentos magnéticos líquidos. Há uma semelhança com o anti-parallelismo do antiferromagnetismo, entretanto o cancelamento dos momentos magnéticos é incompleto, havendo um magnetismo líquido remanescente.

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Os mesmos podem ser classificados em dois grupos; duros e moles (ou doces). Essa classificação está associada à resposta magnética do material a um campo aplicado. O tipo de cada material é determinado pelo ciclo de histerese [65,71-73].

A magnetização de um sólido é dada por

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (3.5)$$

onde μ_0 representa a permeabilidade magnética do vácuo, uma constante que possui valor de 1257×10^{-6} H/m. A razão entre o de μ um material e a do vácuo é

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (3.6)$$

onde μ_r é conhecido como permeabilidade relativa. A mesma é a medida do grau segundo o qual o material pode ser magnetizado, ou a facilidade com a qual um campo B pode ser induzido na presença de um H externo.

A magnitude de M é proporcional ao campo aplicado segundo a equação

$$M = X_m H \quad (3.7)$$

e X_m é chamada susceptibilidade magnética, onde $X_m = \mu_r - 1$.

O ciclo de histerese representa o campo M resultante em função do H aplicado, como está ilustrado na Figura 3.2.1 A curva começa na origem e à medida que o valor de H aumenta (linha tracejada), o campo M aumenta até alcançar um valor máximo que é chamado de magnetização de saturação (M_s). Esse valor é proporcional à densidade de fluxo de saturação (B_s), uma vez que $B = \mu H$, onde μ é a permeabilidade que varia em função do valor de H .

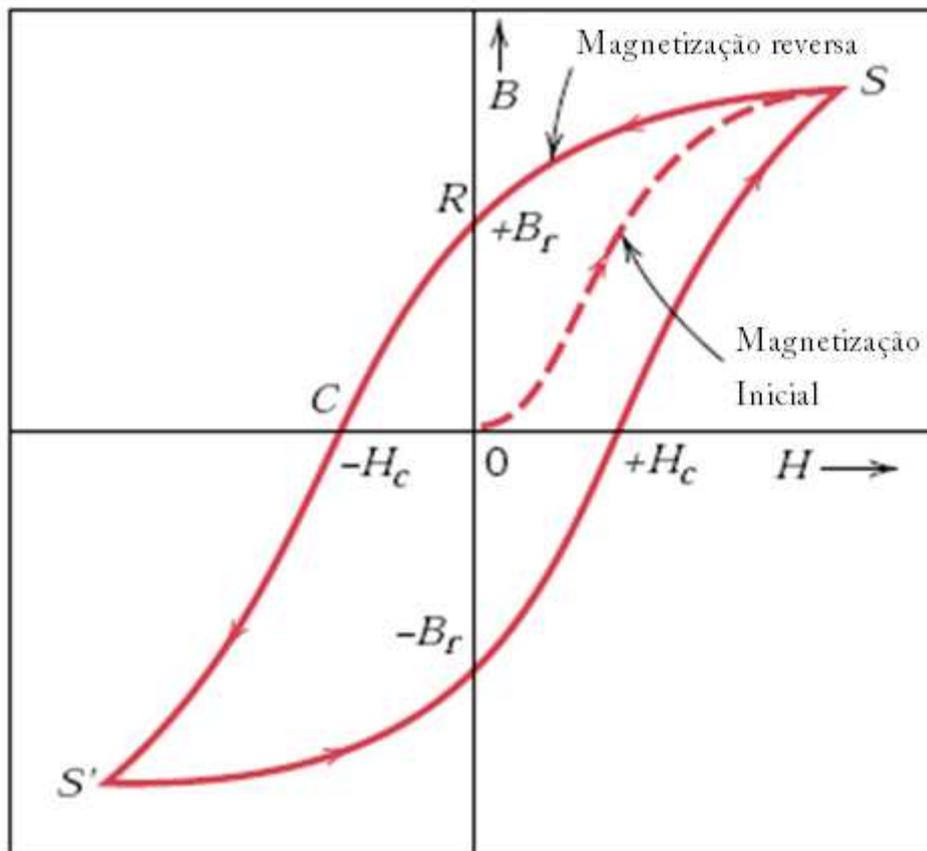


Figura 3.2.1 – Curva de magnetização inicial (linha tracejada) e o ciclo de histerese para um material magnético [72].

Após alcançar a magnetização de saturação (M_s), o H é reduzido até o valor nulo inicial, observando-se que os valores de magnetização obtidos não coincidem com os valores iniciais da curva ($M=0$), ou seja, existirá um magnetismo residual (M_r). Um efeito de histerese é produzido, onde o campo M se defasa em relação ao H aplicado, ou

diminui a uma taxa mais baixa. Para reduzir o campo M no interior do material até zero, um campo H de magnitude $-H_c$ (campo coercivo) deve ser aplicado em uma direção oposta a do campo original. Com a continuação do campo aplicado na direção inversa, a saturação é atingida no sentido oposto correspondendo a $-M_s$. Uma segunda inversão até o ponto de saturação inicial completa o ciclo simétrico de histerese, produzindo tanto uma remanência negativa ($-M_r$) como uma coercibilidade positiva ($+H_c$). A área interna da curva reflete diretamente a dificuldade que uma dada força H encontrará em orientar os domínios de um material magnético. Portanto, este valor se refere à perda de energia, que é manifestada sobre a forma de calor gerada no interior da amostra magnética. Materiais com pequeno valor de H_c e de elevada susceptibilidade X_m são materiais magnéticos moles; quando ocorre o inverso, são materiais magnéticos duros [72,73].

A área interna da curva de histerese reflete diretamente a dificuldade que uma dada força magnética H encontrará em orientar os domínios de um material ferromagnético. Reflete, portanto, o trabalho realizado por H para obter B . Assim sendo, a curva de histerese tem uma relação íntima com o trabalho magnético efetuado, trabalho magnético esse consumido pelos domínios. Não é, portanto, um trabalho útil, do próprio processo de magnetização, sendo antes uma perda de energia, chegando-se assim a uma nova grandeza, que é a potência de perda por histerese de um circuito magnético [73]. Esta potência de perda não será abordada neste trabalho, pois não serve a este propósito.

3.3 – Antenas de micro-linha (*microstrip antennas*)

Uma antena é definida como um dispositivo usualmente metálico (como um bastão ou fio) utilizado para irradiar ou receber ondas de rádio. As antenas de micro-linha tornaram-se bastante populares nos anos 70 primeiramente por suas aplicações aeroespaciais, pois são de baixo-perfil, adaptáveis a superfícies planas e não planas, simples, com fácil e barata manufaturação. Essas antenas também apresentam grande assinatura eletromagnética em determinadas frequências fora de sua faixa de funcionamento, e em grandes conjuntos há uma compensação entre a largura de banda e o volume de digitalização. Hoje em dia são utilizadas para fins governamentais e comerciais. O princípio destas antenas consiste em uma placa metálica aterrada em um plano. A placa metálica pode assumir diferentes formas. Contudo, as formas retangulares e circulares são as mais populares devido à facilidade de análise e fabricação, bem como suas radiações características atrativas, especificamente baixa radiações de polarização cruzada. Estas antenas podem ser montadas na superfície de aeronaves, espaçonaves, satélites, mísseis, carros e todo tipo de telefone móvel [74].

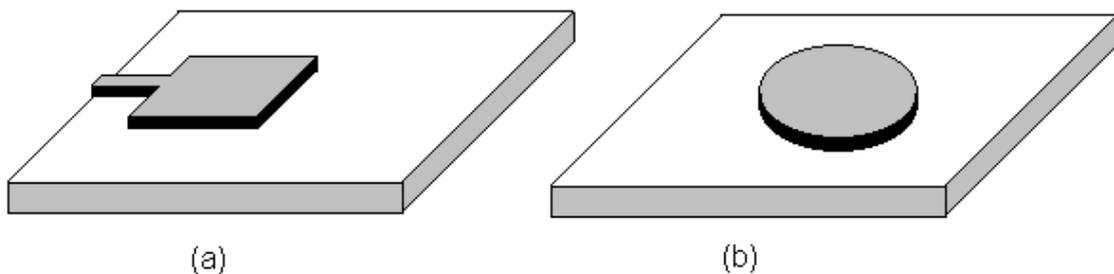


Figura 3.3.1 – Antenas de micro-linha (a) retangular e (b) circular.

A frequência (f) de operação das antenas de micro-linha pode ser calculada a partir da equação $f = \frac{2.997 \cdot 10^8}{2\pi\sqrt{\mu'\epsilon'}} \sqrt{\left(\frac{1.841}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}$ [74], onde μ' representa a permeabilidade magnética do meio, ϵ' a constante dielétrica do material e a é relativo ao raio do círculo da antena [74].

4 – Materiais e métodos

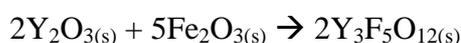
4.1.1 – Obtenção das soluções

Soluções de quitosana e gelatina, ambas a uma concentração de 2%, foram preparadas. A quitosana utilizada possui um grau de desacetilação de 80% (PADETEC) e a gelatina utilizada foi de marca VETEC, com 99% de pureza. O solvente utilizado foi uma solução de ácido acético (Dinâmica) a 2%.

4.1.2 – Síntese do YIG

20,3 mmol de Y_2O_3 (99,99%, Aldrich) e 33,9 mmol de Fe_2O_3 (99,0%, Aldrich) foram transferidos para um reator de aço inoxidável cujo volume era de 221,69 cm³. Foram acrescentadas esferas também de aço inoxidável (\varnothing 10 mm) à massa do pó dessa mistura na razão de aproximadamente 1/9 (massa dos reagentes / massa das esferas). Essa proporção foi alcançada a partir de alguns testes com pós de reagentes cuja síntese foi mais eficiente [65]. No mesmo, procedeu-se a moagem de alta energia no moinho planetário “Fritsch Pulverisette 6” por 1h, com o intuito de garantir uma maior homogeneização dos reagentes de partida e ativação do pó (aumento da área superficial do material a partir da diminuição do tamanho da partícula, tornando o pó mais reativo). A moagem foi realizada no ambiente atmosférico presente (ar), com 370 rpm de velocidade de rotação. O pó proveniente foi colocado em um cadinho de alumina e levado ao forno para sofrer calcinação.

A equação química da reação de síntese do YIG está representada abaixo:



A temperatura de síntese foi de 1150°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min por um período de 5h. A massa obtida foi de 16,4182g, o que representa um rendimento de 91,21%.

4.1.3 – Preparação dos compósitos

A Tabela 4.1.1 ilustra a proporção entre os reagentes utilizados na preparação dos compósitos.

Tabela 4.1.1 – Massa, volume e nomenclatura de reagentes e amostras.

%G	V_G (mL)	m_G (mg)	F/G	YIG_(500mg)	YIG_(250mg)
0,0	-	-	0	FY ₅₀	FY ₂₅
0,1	0,20	50	20:1	FG _{0,1} Y ₅₀	FG _{0,1} Y ₂₅
0,075	0,15	37,5	26,6:1	FG _{0,075} Y ₅₀	FG _{0,075} Y ₂₅
0,050	0,10	25	40:1	FG _{0,050} Y ₅₀	FG _{0,050} Y ₂₅
0,025	0,05	12,5	80:1	FG _{0,025} Y ₅₀	FG _{0,025} Y ₂₅

G = glutaraldeído; **V_G** = volume de G na solução; **m_G** = massa de G na solução; **F** = filme de quitosana-gelatina 1:1; **F/G** = proporção entre a massa de filme e massa de glutaraldeído; **Y** = YIG

Foi separada uma alíquota de 50mL da solução quitosana-gelatina, em seguida adicionado YIG e agitada a solução com um bastão de vidro. Em seguida adicionou-se glutaraldeído (VETEC, 25%) conforme as proporções estabelecidas na tabela acima e agitadas com um bastão de vidro para promover a reticulação.

Ao todo 15 placas de Petri foram utilizadas para formatação dos compósitos. Após cinco dias de secagem os filmes estavam prontos para serem submetidos às análises de caracterização.

4.2 – Técnicas de caracterização

Foram realizadas medidas a fim de caracterizar o compósito sintetizado, comparando com dados da literatura e expondo características ainda não observadas anteriormente.

4.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da superfície das amostras dos compósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, Phillips XL-30, operando com um grupo de elétrons primários a 30 keV. As amostras foram fixadas sobre uma placa de aço com o auxílio de uma fita adesiva condutora de carbono, sendo recobertas por uma fina camada de ouro de aproximadamente 90 nm de espessura. A dimensão de cada amostra foi de aproximadamente 5mm x 5mm.

4.2.2 – Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente (300K). Foram analisados o pó nanocristalino de YIG em um suporte de silício e filmes de seis das amostras (F, FG_{0,025}, FY₂₅, FG_{0,025}Y₂₅, FY₅₀ e FG_{0,025}Y₅₀) fixados sobre uma placa de vidro. As amostras de filme foram recortadas retangularmente, com medidas de 2,0cm x 1,5cm.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku (DMAXB) operando em 40 kV/30 mA com um tubo de Cu-K α_1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas em modo contínuo a uma taxa de 1°/min no intervalo de 20° a 60°, em 2 θ , na geometria de Bragg-Brentano.

Foi utilizado o banco de dados (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-JCPDS) do DRX para obtenção dos padrões de linhas de difração de raios-X, que foram usados para comparar os difratogramas obtidos na análise e identificar as fases existentes.

4.2.3 – Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas utilizadas para caracterização de quitosana e gelatina, sendo, portanto de fundamental importância a utilização desta técnica [75-79].

As amostras foram congeladas em nitrogênio líquido, moídas em um almofariz e misturadas a KBr, sendo submetidas à análise em um equipamento VERTEX 70 da BRUKER. As medidas para obtenção dos espectros foram realizadas na região do infravermelho de 400 – 4500 cm^{-1} . Foi selecionada a faixa de 400 – 1800 cm^{-1} para identificação dos espectros característicos dos compostos.

4.2.4 – Análise Termogravimétrica

As amostras foram submetidas a TGA em um aparelho Mettler Toledo TGA/SDTA851^e, equipado com microbalança. A taxa de aquecimento foi constante de 10°C/min em uma atmosfera dinâmica de gás nitrogênio (vazão 50mL/min). A faixa de temperatura analisada foi de 25°C a 900°C. Cada amostra foi pesada buscando-se uniformizar a massa em torno de 5,0 mg.

4.2.5 – Medidas dielétricas

As medidas dielétricas foram realizadas abrangendo um intervalo de frequência entre 10 MHz e 4,5 GHz, a temperatura ambiente de 300K.

No aparelho Agilent E4991A (RF Impedance / Material Analyzer) as amostras foram analisadas através do contato dos eletrodos do aparelho, como ilustra abaixo a Figura 4.2.5.1, em um intervalo de frequência de 1MHz a 3GHz.



Figura 4.2.5.1 – Dispositivo para medida dielétrica

As medidas no analisador no aparelho Agilent N5230A requerem que as amostras possuam uma dimensão mínima de 5cm de diâmetro e por esta razão algumas não puderam ser medidas, após o período de secagem, apresentaram um enrugamento e uma conseqüente redução de suas dimensões, enquanto outras amostras tornaram-se quebradiças, o que causou danos durante a medida no aparelho Agilent E4991A. As amostras de diâmetro satisfatório (F, FG_{0,1}, FG_{0,050}, FG_{0,025}, FY₂₅, FG_{0,075}Y₂₅, FG_{0,050}Y₂₅, FG_{0,025}Y₂₅, FY₅₀, FG_{0,1}Y₅₀ e FG_{0,025}Y₅₀) puderam ser submetidas à análise.

A Figura 4.2.5.2 mostra um desenho esquemático do aparelho utilizado para analisar as amostras.

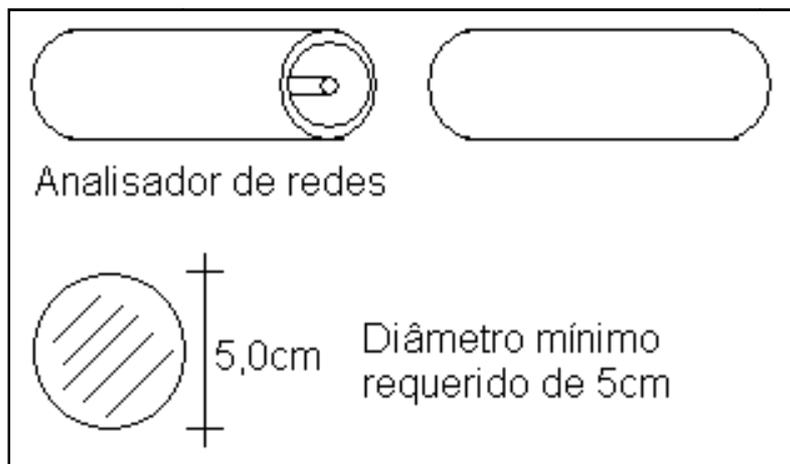


Figura 4.2.5.2 – Esquema de utilização do aparelho Agilent N5230A.

4.2.6 – Medidas magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas por J. C. Denardin (Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile) a temperatura ambiente com magnetômetro (vibrating sample magnetometer - VSM) previamente calibrado com um fio de níquel. Após a medida da massa de cada amostra, a magnetização foi dada em emu/g.

4.2.7 – Teste como dispositivo eletrônico: antena de micro-linha

Diversos substratos podem ser utilizados no design de antenas de micro-linha, e sua constante dielétrica deve estar numa faixa entre $2.2 \leq \epsilon_r' \leq 12$. Substratos finos com altas constantes dielétricas são desejáveis para circuitos de microondas porque eles exigem campos fortemente vinculados para minimizar a radiação indesejada e engate, e levar a menores tamanhos de protótipo. No entanto, devido às suas maiores perdas, elas são menos eficazes e têm larguras de banda relativamente menores. Na medida em que antenas de micro-linha sejam integradas com outros circuitos de microondas, um paralelo deve ser estabelecido entre o design do circuito e o bom desempenho da antena. A frequência (f) de operação deste tipo de antena pode ser calculada a partir da equação $f = \frac{2.997 \cdot 10^8}{2\pi\sqrt{\mu'\epsilon'}} \sqrt{\left(\frac{1.841}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}$ [74], onde μ' representa a permeabilidade magnética do meio, ϵ' a constante dielétrica do material e a é relativo ao raio do círculo da antena [74].

Dos compósitos obtidos, sete foram selecionados para a realização de testes visando à aplicação como dispositivo eletrônico. Foi desenvolvido um dispositivo utilizando uma placa de cobre como plano de terra e filmes dos compósitos como substrato. A Figura 4.2.7.1 representa o projeto do protótipo para uma antena de micro-linha cujas dimensões estão descritas na Tabela 4.2.7.1. O contato entre os filmes e a placa foi feito a partir da utilização de tinta condutora de prata (Joint Metal-PC200). A condução do sinal (alimentação) foi feita a partir de uma fita adesiva de prata.

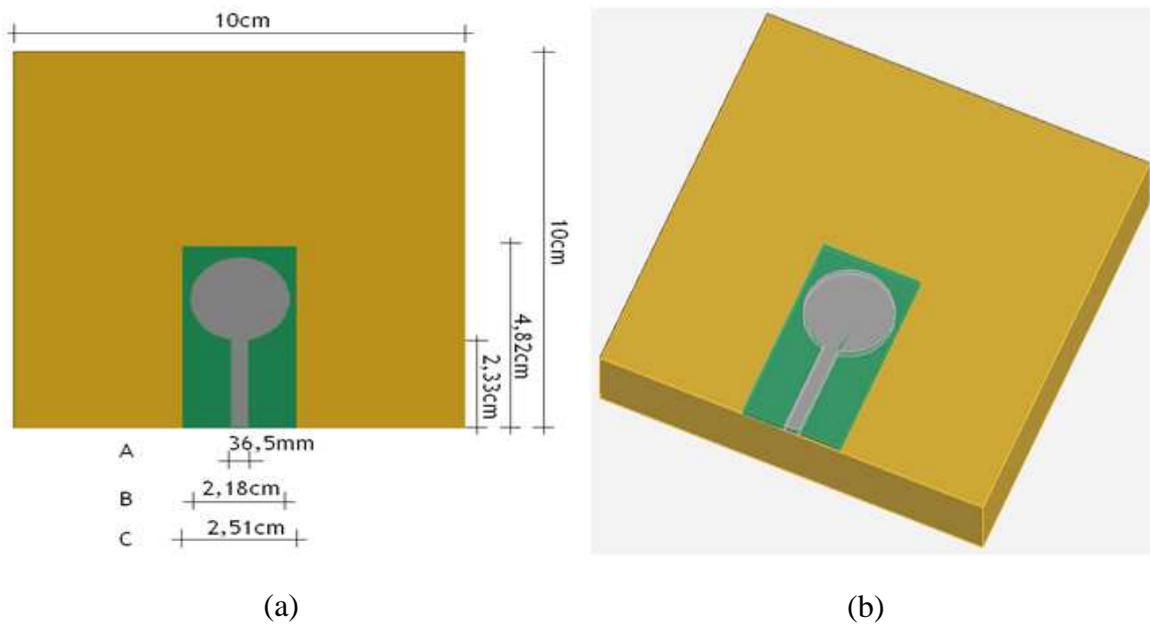


Figura 4.2.7.1 – Antena de micro-linha (a) vista de cima e (b) em perspectiva cavaleira.

Legenda:

- Substrato de quitosana-gelatina-YIG
- Placa de cobre (plano infinito)
- Fita adesiva condutora

Tabela 4.2.7.1 – Dimensões do protótipo da antena

	Largura (cm)	Altura (cm)	Espessura (mm)
Plano infinito	10,00	10,00	10,00
Substrato	2,51	4,82	0,164
Adesivo condutor	36,50	2,33	0,074

O valor do diâmetro do círculo é de 2,18cm.

Investigou-se uma faixa de frequência que compreendia de 1GHz a 6,2GHz.

5 – Resultados e discussão

As Figuras 5a, 5b e 5c a seguir mostram as membranas que foram obtidas após o período de secagem.

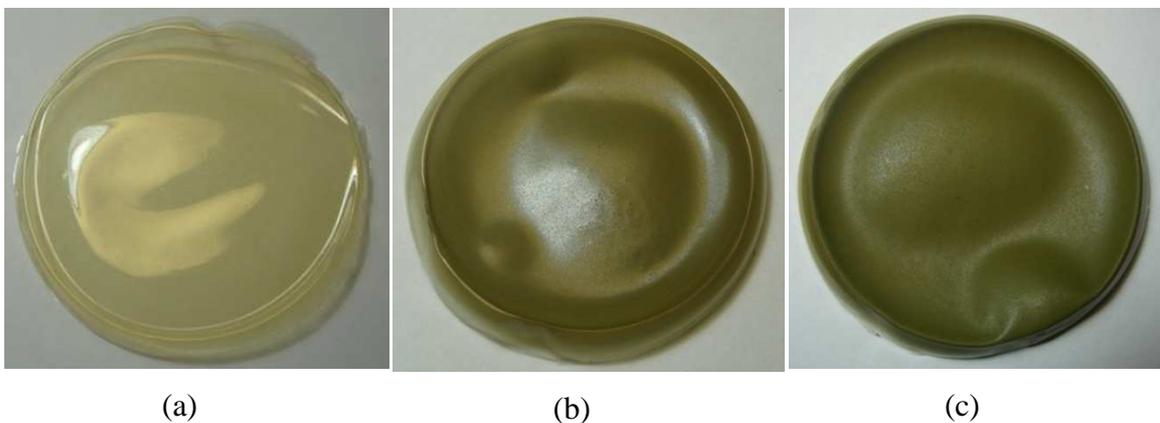


Figura 5 – Amostras: (a) F (somente quitosana e gelatina), (b) FY₂₅ (com 250mg de YIG) e (c) FY₅₀ (com 500mg de YIG).

Embora quinze amostras tenham sido obtidas, as três fotos acima funcionam como uma representação geral dos filmes obtidos.

As amostras tinham diferentes graus de rigidez, de modo que quanto maior fosse a concentração de glutaraldeído em sua composição, menor sua flexibilidade. Algumas amostras, como as representadas na Figura 5d e 5e, sofreram uma retração após o período de secagem.



(d)



(e)

Figura 5 – Amostras: (d) FG_{0,075} e (e) FG_{0,050}Y₅₀

5.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias revelaram a disposição do YIG nos filmes poliméricos. A seguir, as Figuras 5.1 a 5.8 revelam as características morfológicas da série de filmes cuja massa de YIG presente era de 250mg.

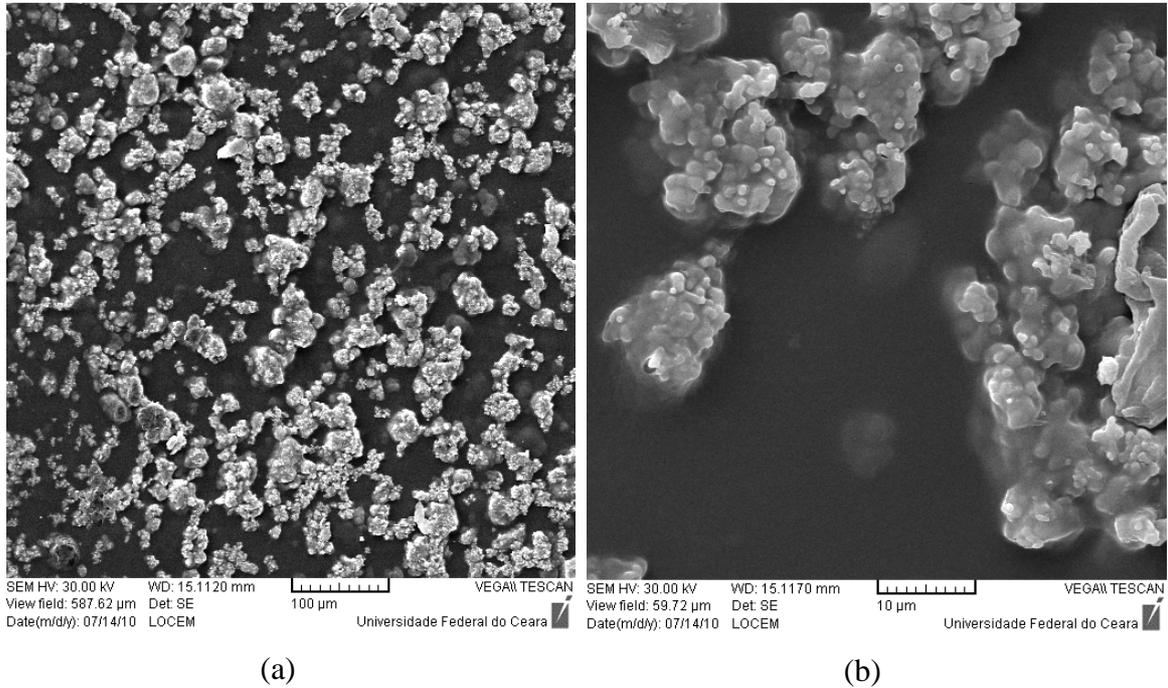
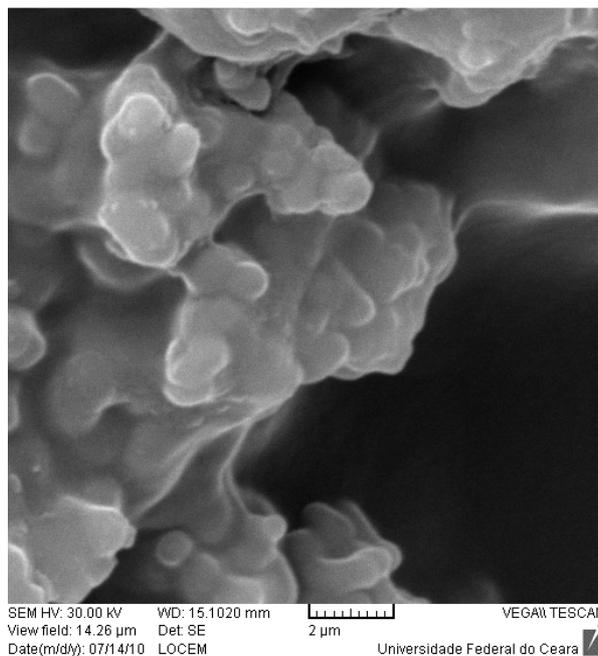


Figura 5.1 – Micrografia da amostra FY₂₅ com um fator de ampliação de: (a) 250x e (b) 2500x.



A Figura 5.1 mostra que parte do YIG parece estar saindo da composição do filme, rompendo a fase polimérica de quitosana-gelatina, enquanto outra parte do componente magnético permanece embebida no filme. Embora aglomerados, é possível observar que há uma dispersão dos grãos de YIG. Há espaços não preenchidos entre os aglomerados que estão mais próximos da superfície externa.

Ampliando para um fator de 2500x, podem-se observar na Figura 5.1b os grãos de YIG envolvidos pela matriz polimérica, no limiar de saída para a região superficial do filme. Observando o lado direito da micrografia, uma pequena ruptura do filme é identificada em meio a diversos grãos embebidos no compósito. A diferença de tamanho dos grãos também pode ser observada na mesma figura.

A Figura 5.2 mostra, com um fator de ampliação de 10000x, a membrana envolvendo o YIG, de modo que é possível observar a morfologia dos grãos do componente magnético bem delineada quando envolta pela fase polimérica. Os grãos de YIG parecem esticar o filme polimérico e a flexibilidade conferida pela gelatina faz com que a ruptura seja dificultada.

A seguir, as Figuras 5.3 a 5.6 ilustram os compósitos agora reticulados com glutaraldeído a uma concentração de 0,1%.

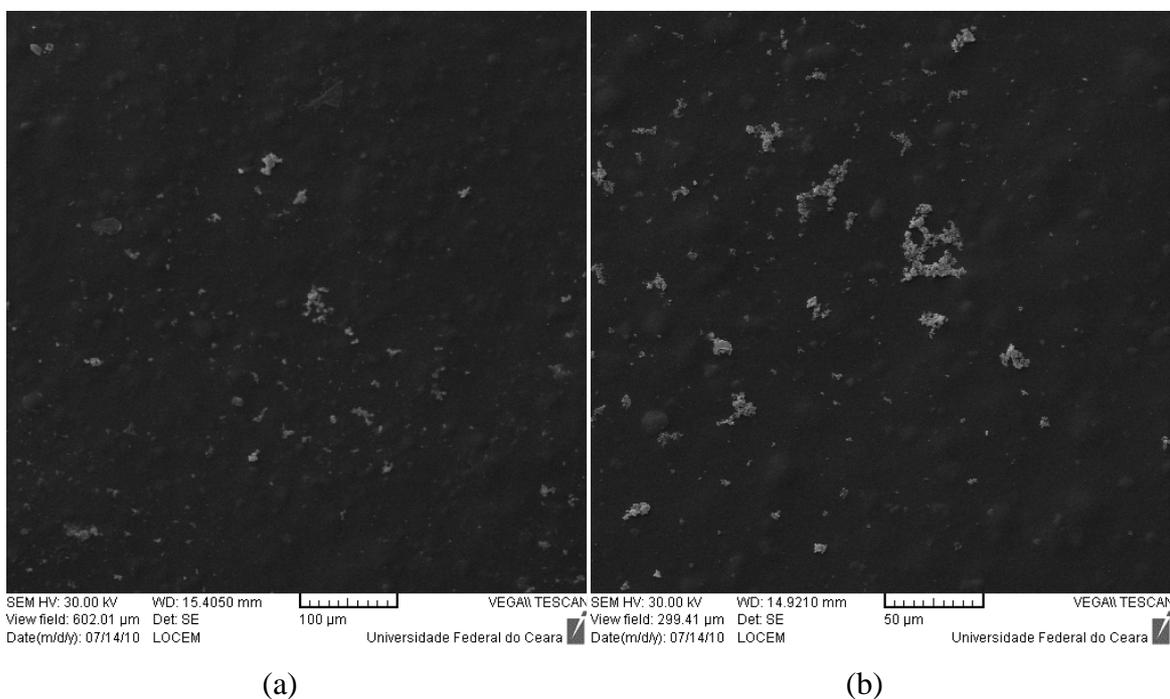
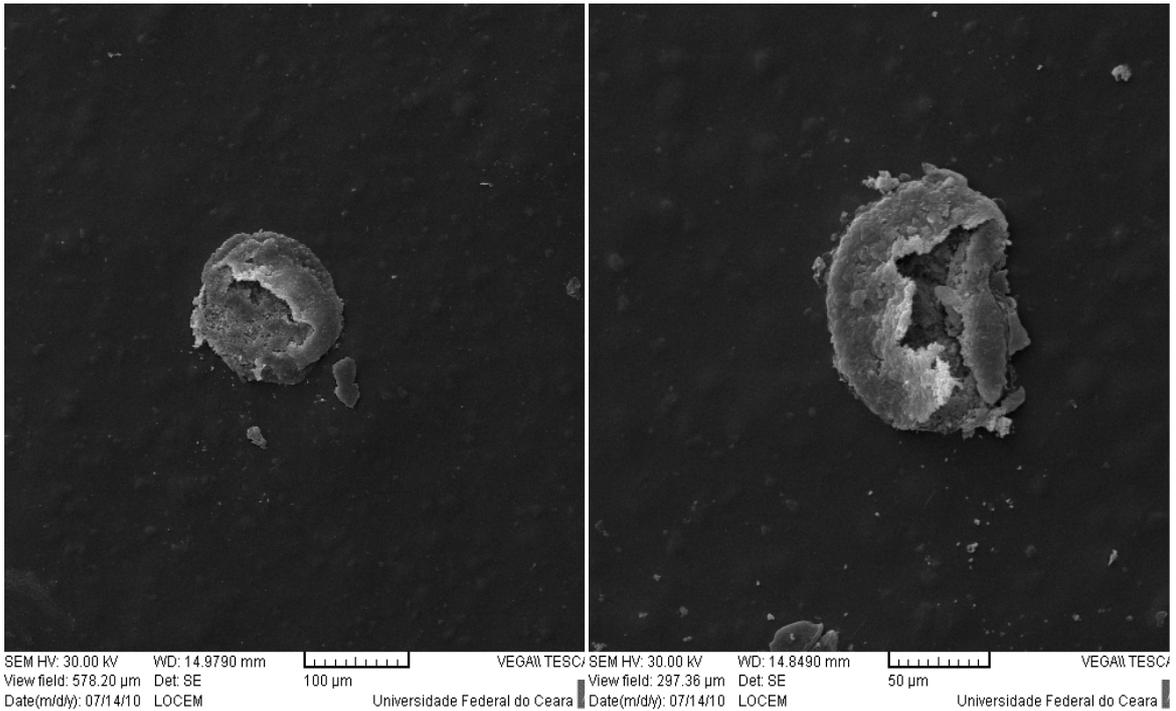
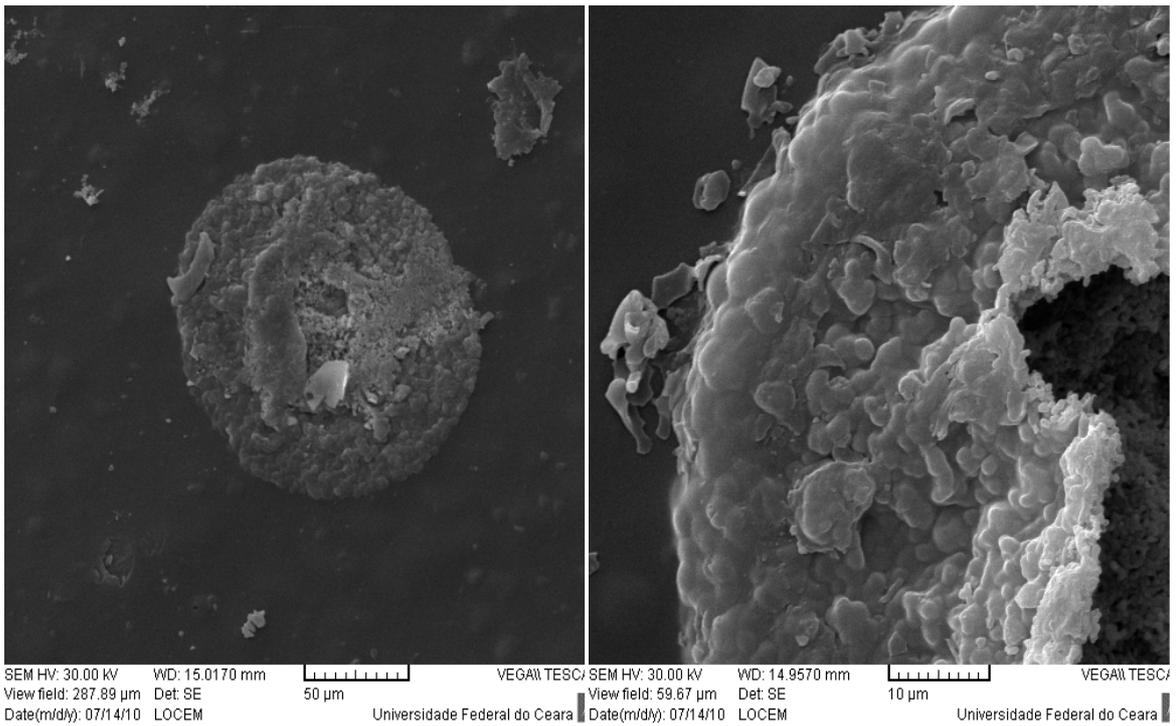


Figura 5.3 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{25}$ com um fator de ampliação de: (a) 250x e (b) 500x.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 5.4 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{25}$ com um fator de ampliação de: (a) 250x, (b) 500x, (c) 500x e (d) 2500x.

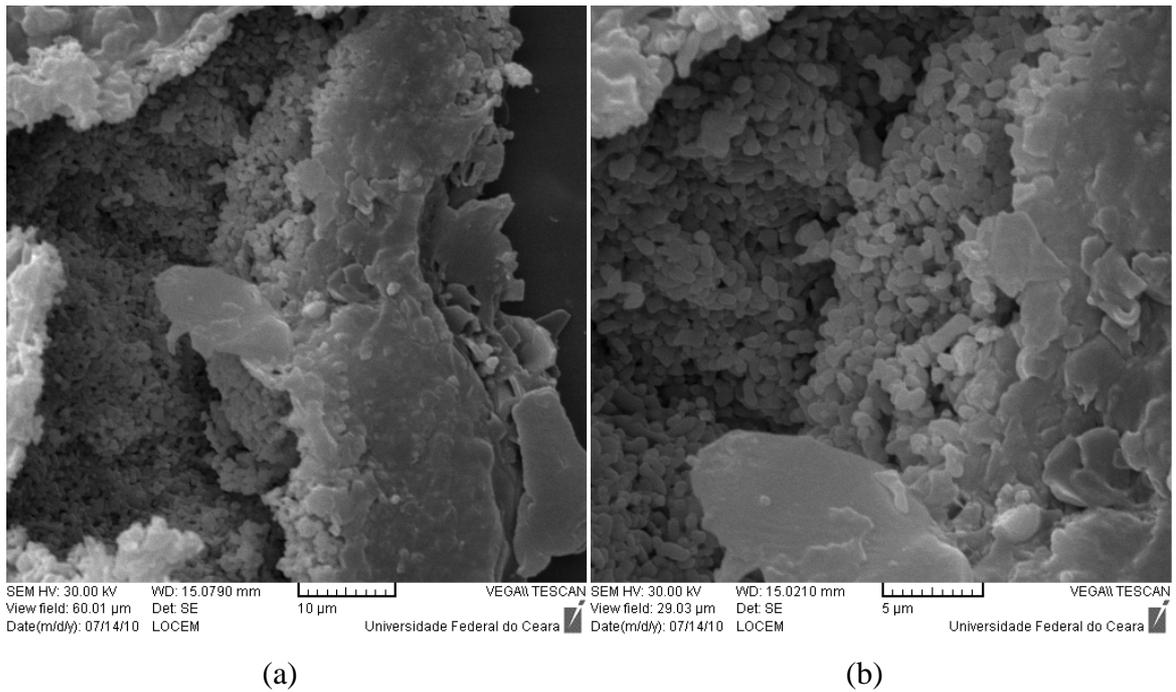


Figura 5.5 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{25}$ com um fator de ampliação de: (a) 2500x e (b) 5000x.

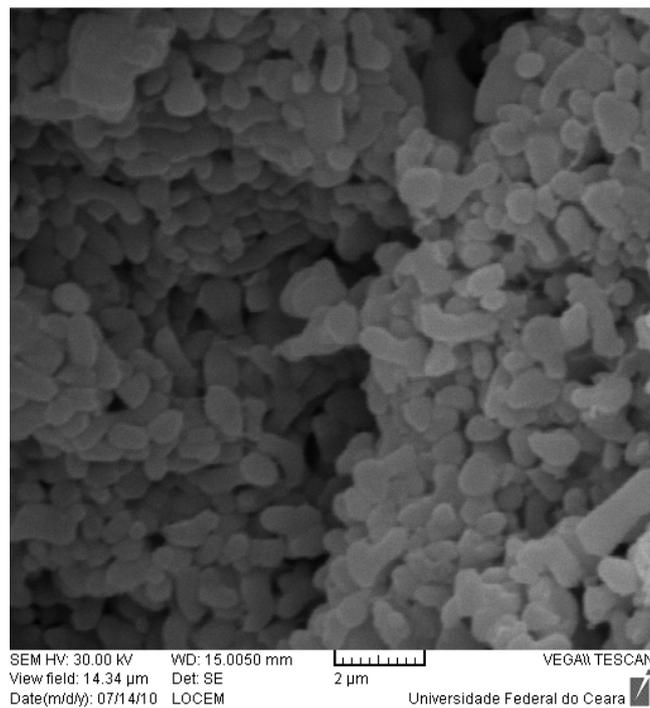


Figura 5.6 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{25}$ com um fator de ampliação de 10000x.

As Figuras 5.3(a) e 5.3(b) ilustram a superfície da amostra $FG_{0,1}Y_{25}$, onde é possível identificar alguns grãos de YIG expostos, contrastando com uma grande área em que os mesmos grãos permaneceram embebidos no compósito. Comparando a superfície da presente amostra, $FG_{0,01}Y_{25}$, com a da anterior, FY_{25} , pode-se observar que a quantidade de grãos de YIG que aparecem exteriormente é bem menor quando o filme está reticulado com glutaraldeído.

Em algumas regiões do filme é possível identificar rupturas como as presentes nas Figuras 5.4(a), 5.4(b) e 5.4(c). A Figura 5.4(a) apresenta um fator de ampliação de 250x e mostra o contraste entre a região em que houve o rompimento da matriz polimérica e o restante da superfície da amostra. As Figuras 5.4(b) e 5.4(c), com uma ampliação de 500x mostra com maior detalhe a região da ruptura. Percebe-se que há um acúmulo maior de grãos de YIG o que contribui para o rompimento da estrutura polimérica reticulada do filme. Possivelmente este acúmulo irregular se deve à não homogeneidade dispersiva dos grãos de YIG no filme, ocasionada pela reticulação no momento em que a solução da membrana estava sendo preparada.

Ao redor das rupturas observadas, é visível que a maior parte dos grãos de YIG permaneceu embebida no filme, “segura” pela matriz polimérica reticulada com glutaraldeído.

Na Figura 5.4(d) é possível identificar o limite de separação entre o filme intacto, à esquerda da figura, e a região que rompeu à direita, onde os grãos de YIG tornam-se nítidos a um fator de ampliação de 2500x.

As Figuras 5.5(a) e 5.5(b), com fatores de aumento de 2500x e 5000x respectivamente, ilustram o aglomerado de grãos existente por baixo da região da matriz polimérica que fora rompida. Na Figura 5.5(a) é possível observar, à direita, a direção da ruptura sofrida pelo filme, bem como os grãos que permaneceram envoltos por fragmentos do polímero e uma região em que o filme resistiu à saída dos grãos.

A Figura 5.6 mostra a morfologia e a disposição dos grãos no interior do compósito.

As Figuras 5.7 a 5.15, mostradas a seguir, ilustram as demais amostras da série de 250mg de YIG.

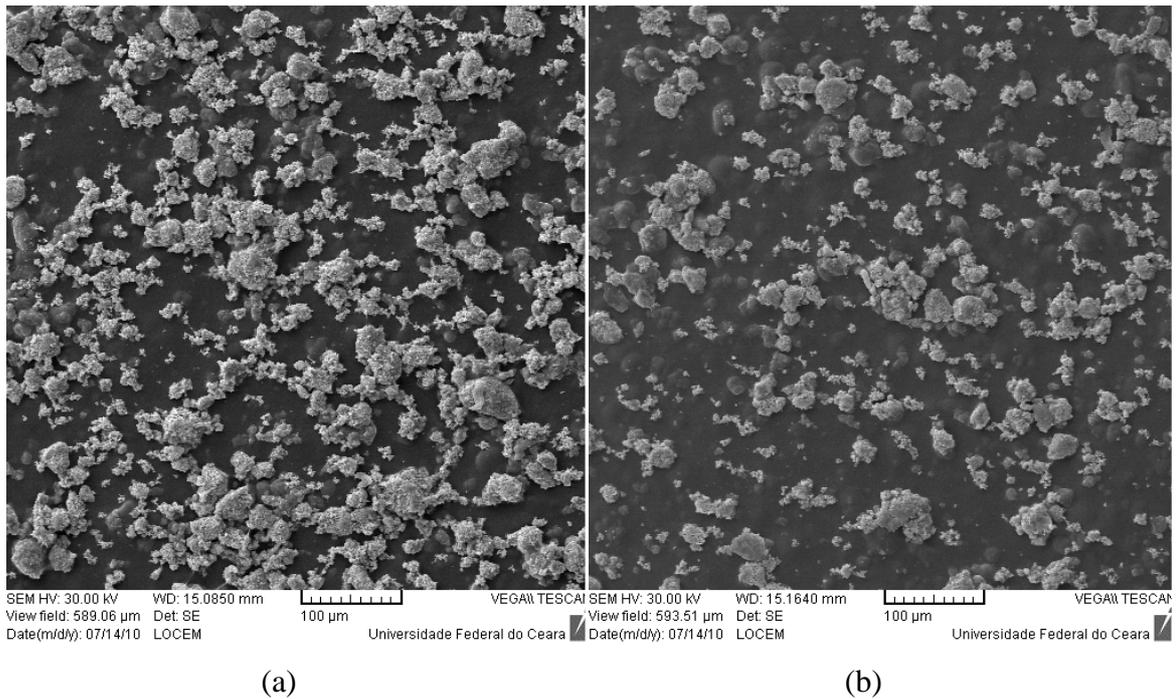


Figura 5.7 – Eletromicrografia da amostras (a) $FG_{0,075}Y_{25}$ e (b) $FG_{0,05}Y_{25}$ com um fator de ampliação de: (a) e (b) 250x.

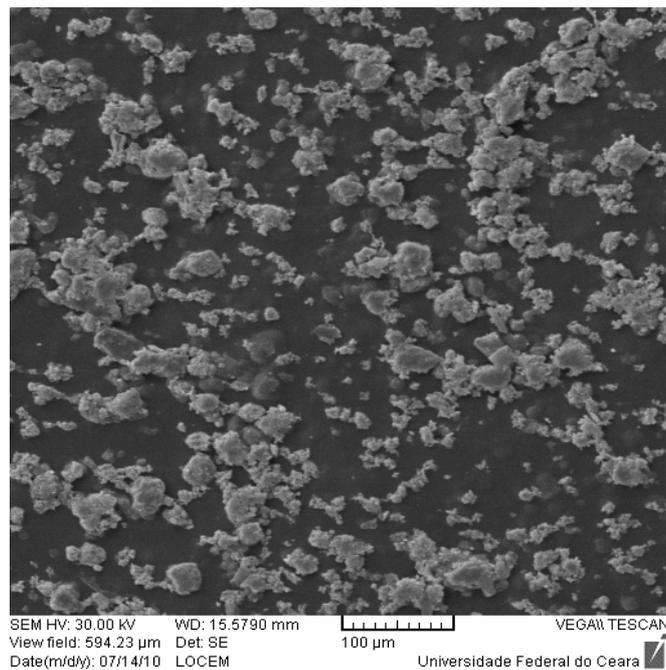
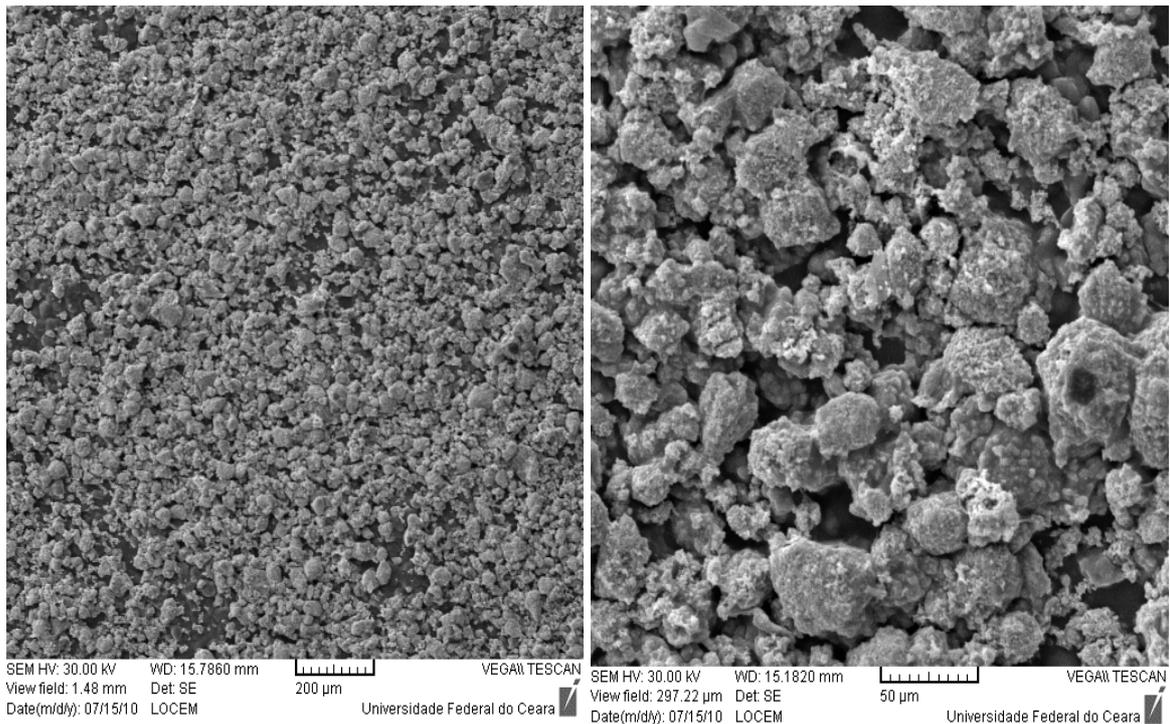


Figura 5.8 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,025}Y_{25}$ com um fator de ampliação de 250x.

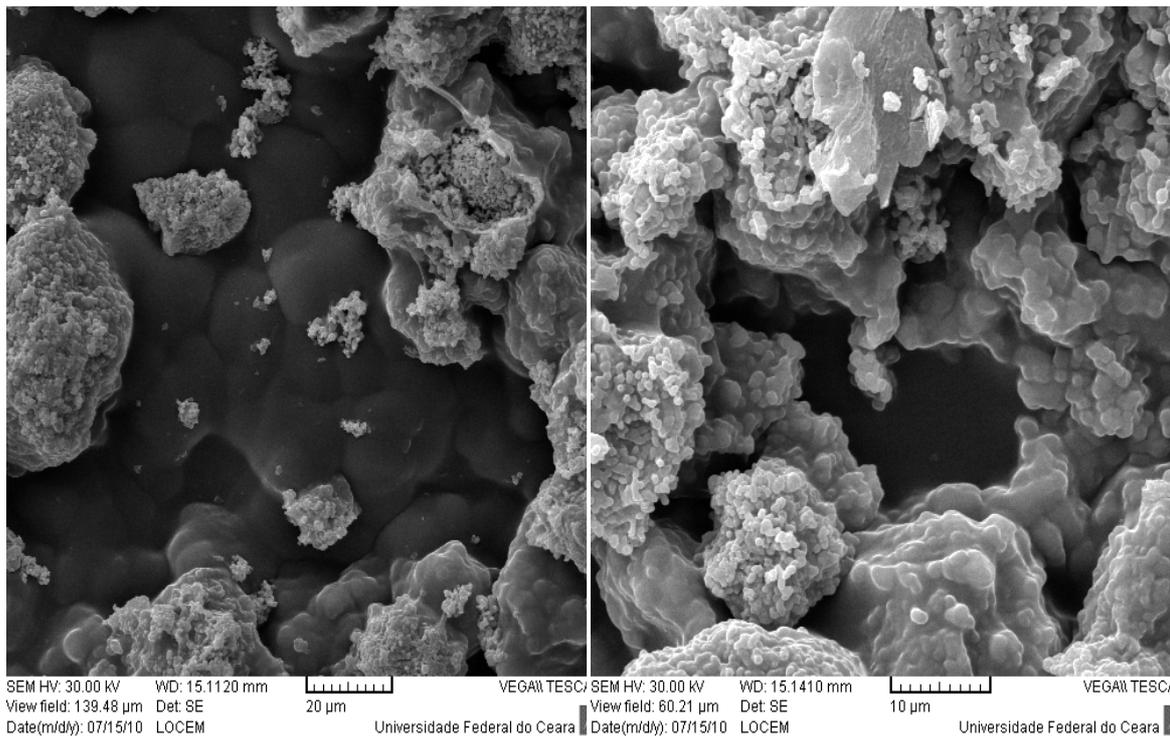
As Figuras 5.7a, 5.7b e 5.8 mostram que na superfície de cada amostra há uma considerável presença dos grãos de YIG e em quantidade e distribuição semelhantes nos três compósitos.

A seguir, as figuras relativas à série de amostras com 500mg de YIG.



(a)

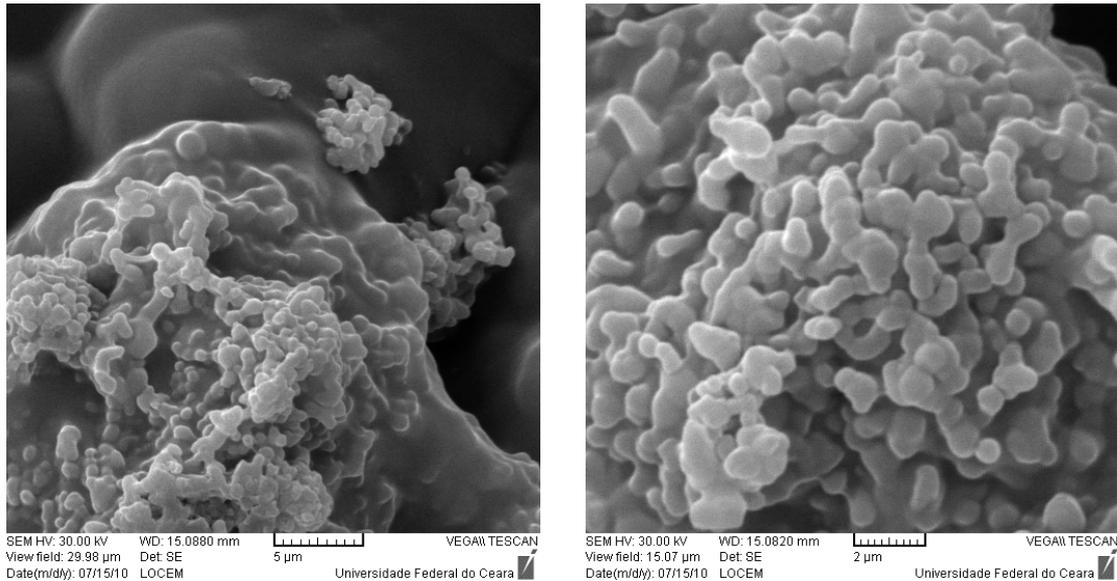
(b)



(c)

(d)

Figura 5.9 – Eletromicrografia da amostra FY₅₀ com um fator de ampliação de: (a) 100x e (b) 500x, (c) 1000x e (d) 2500x.



(a)

(b)

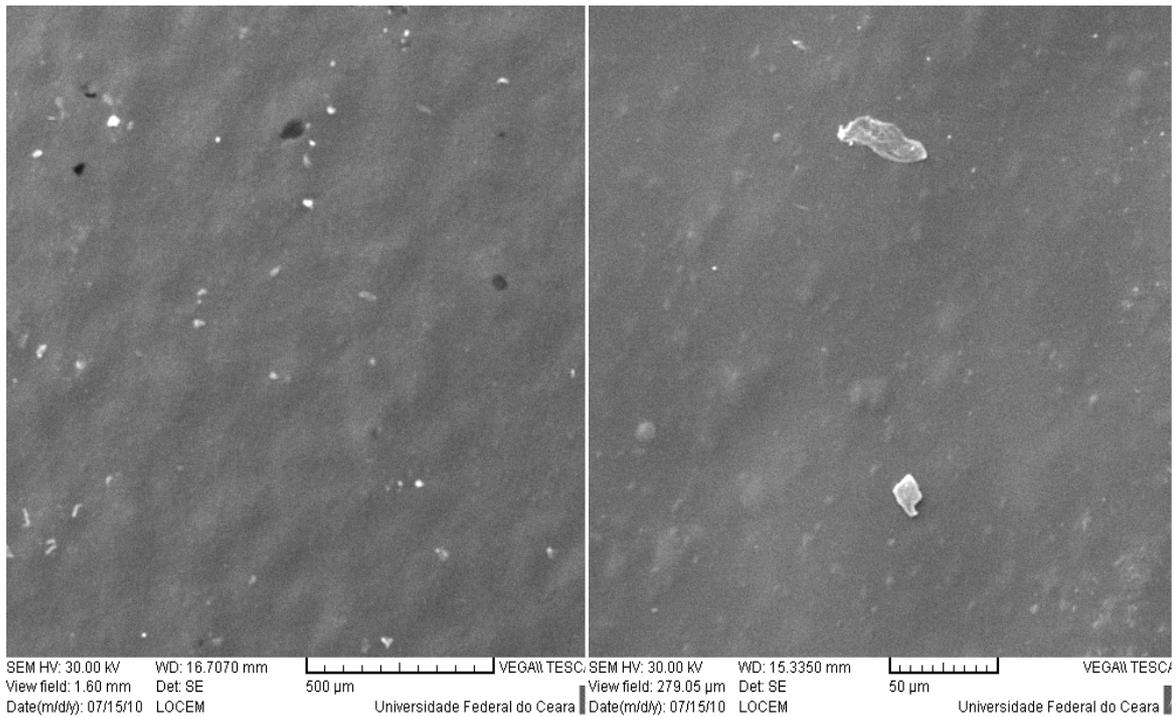
Figura 5.10 – Eletromicrografia da amostra FY₅₀ com um fator de ampliação de: (a) 5000x e (b) 10000x.

A Figura 5.9(a) mostra a disposição dos 500mg de grãos de YIG na superfície do compósito. Há uma concentração acentuada dos grãos sobre a superfície em relação ao mesmo compósito com 250mg de YIG, como ilustra a Figura 5.1.

A Figura 5.9(b) ilustra a mesma região anterior, agora com um aumento de 500x. É possível perceber que a aglomeração dos grãos é bastante acentuada formando grandes blocos de YIG e não sendo possível perceber a fase polimérica.

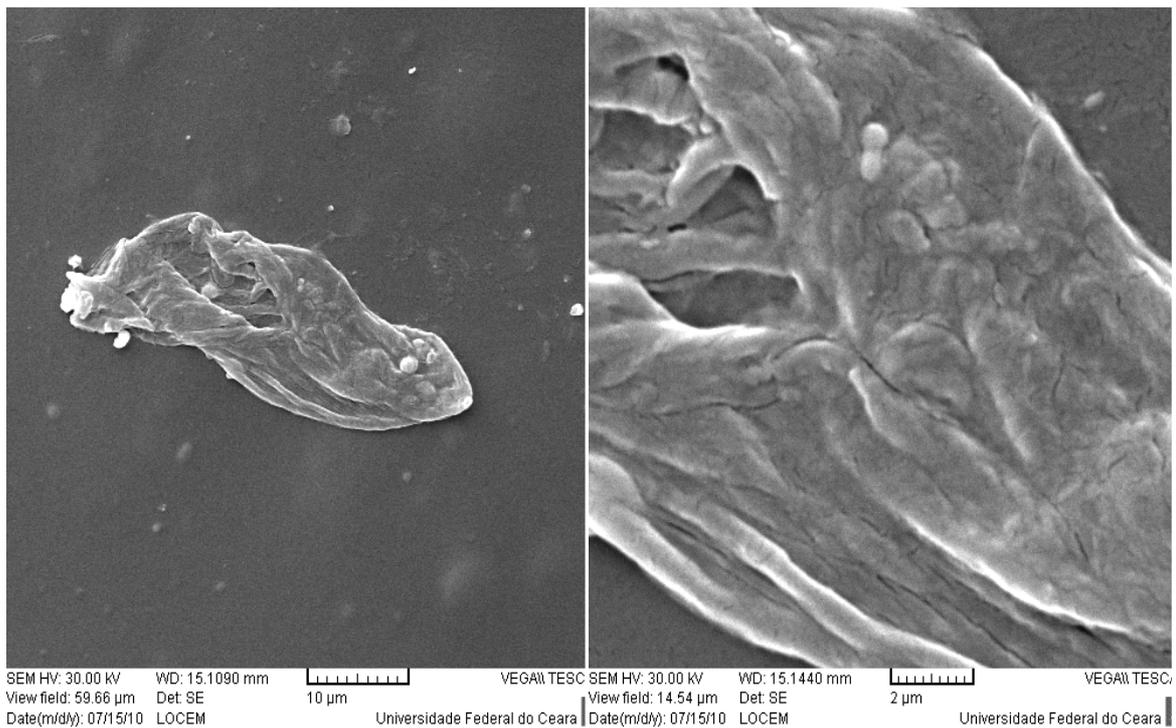
Na Figura 5.9(c) é possível perceber, com o aumento de 1000x, alguns grãos que romperam a matriz polimérica e que estão expostos na superfície externa do filme, ao passo que na região um pouco mais escura, o componente magnético permanece envolto pelo filme, que resistiu a uma ruptura, embora seja possível observar pequenas extrusões dispostas por sobre a superfície do YIG embebido.

As Figuras 5.9(d) e 5.10(a), cujos aumentos foram de 2500x e 5000x respectivamente, é possível identificar alguns grãos que estão expostos na superfície do compósito e o contorno daqueles que não romperam a matriz polimérica, permanecendo envoltos pelo filme. Na Figura 5.9(d) é possível perceber a profundidade do compósito, assim como são visíveis pedaços do filme que foram rompidos pela extrusão do componente magnético. Na Figura 5.10(a) é possível perceber grãos envoltos pela matriz polimérica, bem como profundamente, grãos de YIG embebidos. A morfologia dos grãos é vista na Figura 5.10(b).



(a)

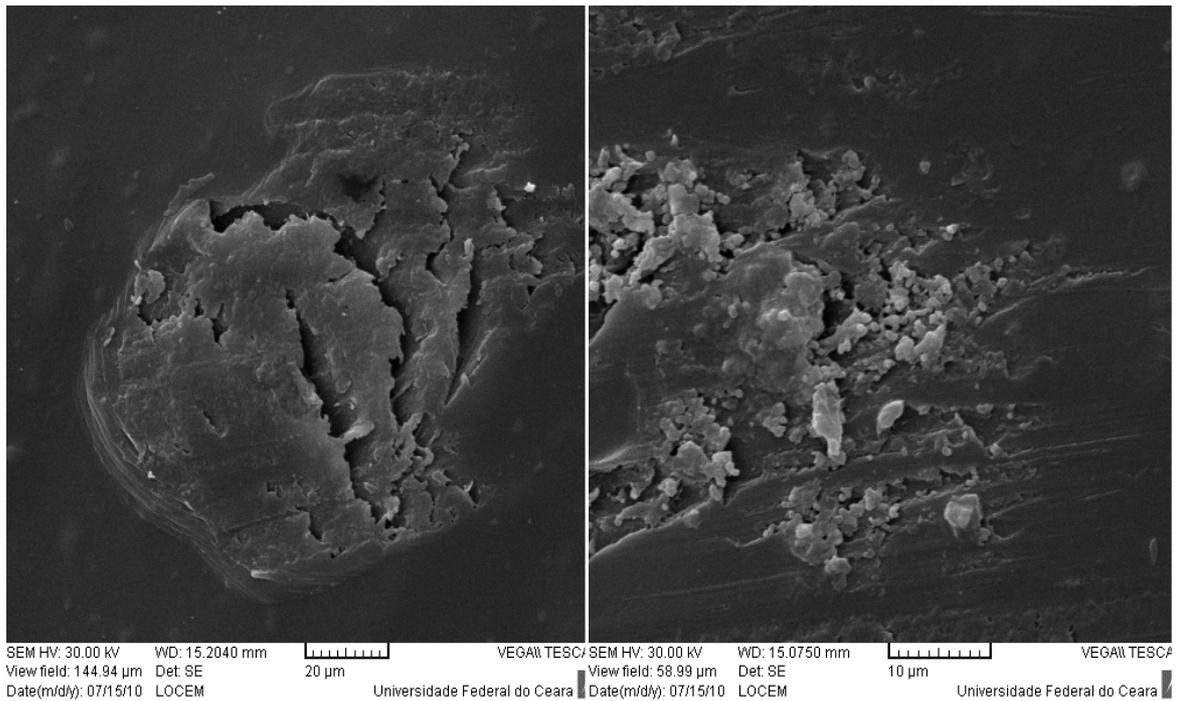
(b)



(c)

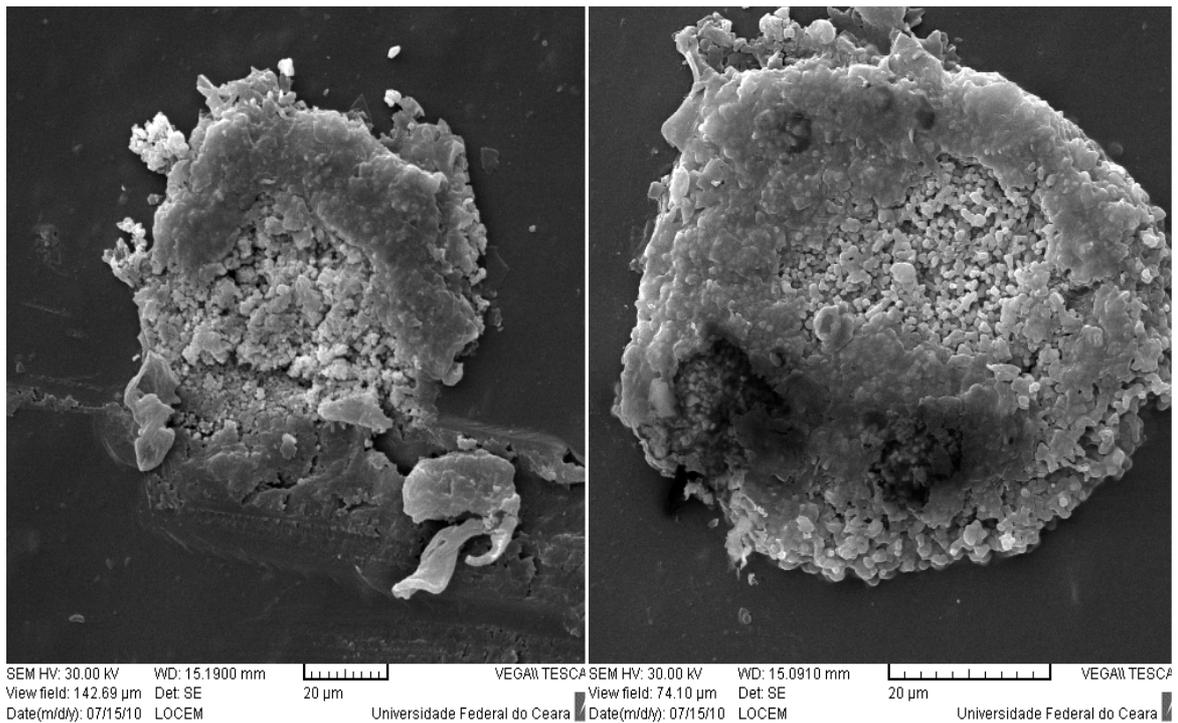
(d)

Figura 5.11 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 100x, (b) 500x, (c) 2500x e (d) 10000x.



(a)

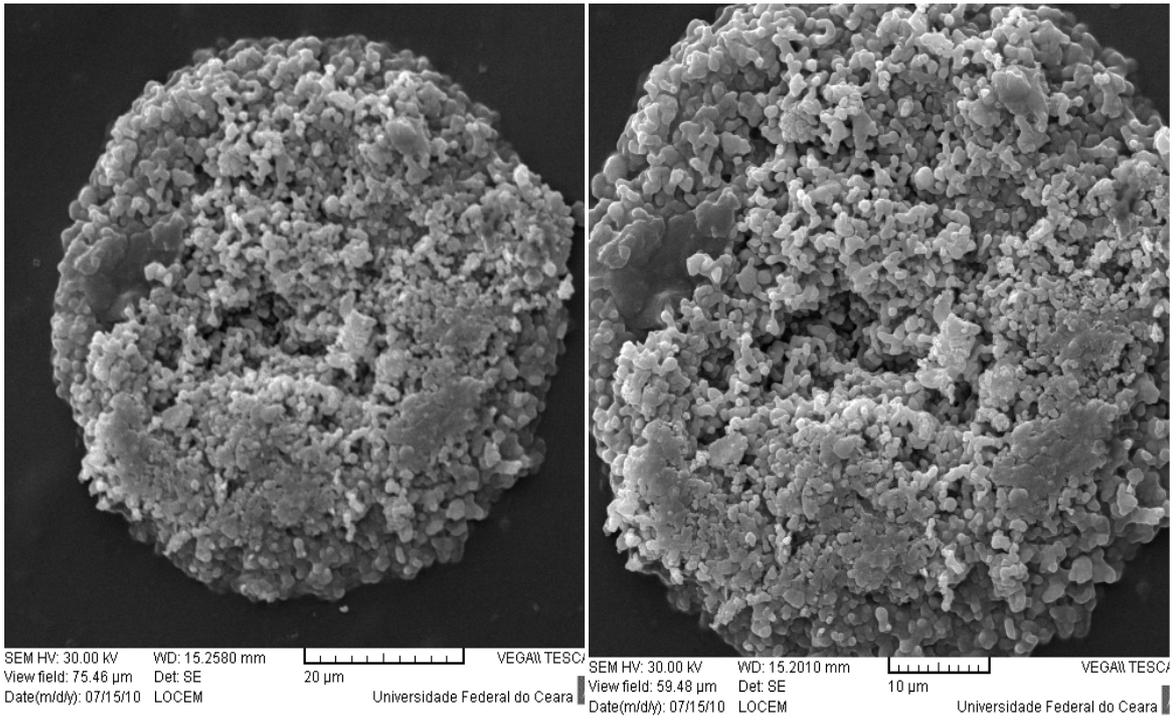
(b)



(c)

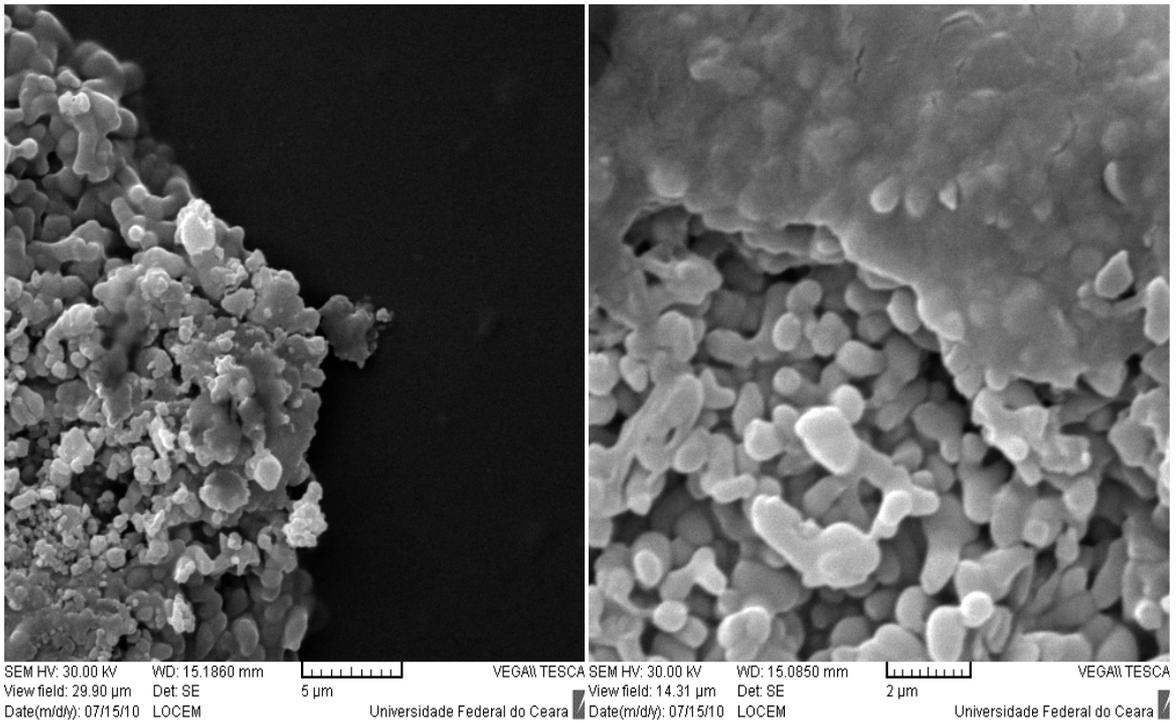
(d)

Figura 5.12 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 1000x, (b) 2500x, (c) 1000x e (d) 2000x.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 5.13 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 2000x, (b) 2500x, (c) 5000x e (d) 10000x.

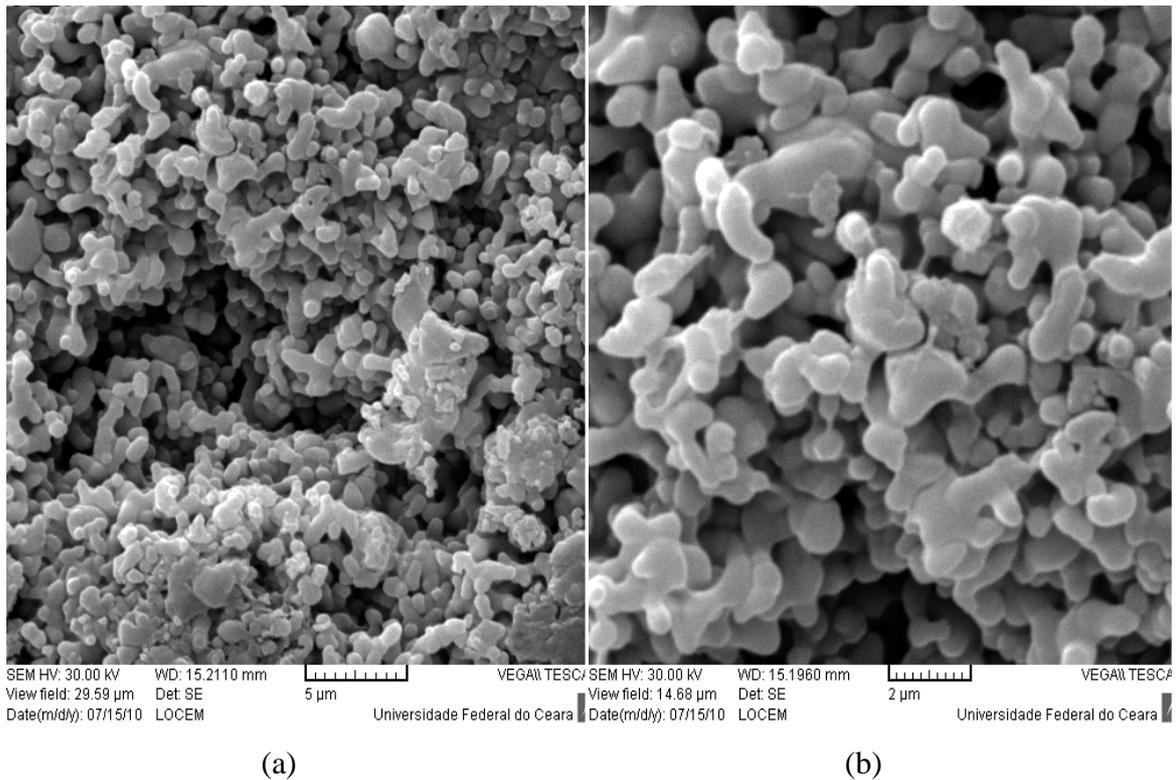


Figura 5.14 – Eletromicrografia da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$ com um fator de ampliação de: (a) 5000x e (b) 10000x.

As Figuras 5.11(a) e 5.11(b) ilustram a superfície da amostra, onde é possível perceber que os grãos de YIG formam relevos sob a matriz polimérica. As Figuras 5.11(c) e 5.11(d) mostram um enrugamento presente na superfície do filme. Grãos de YIG isolados podem ser percebidos na Figura 5.11(c).

Algumas fissuras, como as mostradas pelas Figuras 5.12(a) e 5.12(b), foram identificadas ao longo da superfície do filme, mas quase não é possível observar a presença do componente magnético. As Figuras 5.12(c) e 5.12(d) revelam uma região em que houve ruptura parcial da matriz polimérica, onde ainda é possível identificar parte do YIG recoberto por restos do filme.

A Figura 5.13 mostra uma ruptura circular (a) e (b), onde é possível identificar (c) o limite de separação entre os grãos de YIG aglomerados e a matriz polimérica que resistiu à extrusão. A Figura 5.13(d) mostra, com um aumento de 10000x, grãos de YIG sob a matriz polimérica da amostra $FG_{0,1}Y_{50}$.

A Figura 5.14 mostra em detalhes a morfologia dos grãos de YIG que constituem o interior do compósito.

A seguir serão expostas as eletromicrografias referentes ao restante das amostras com 500mg de YIG em sua composição.

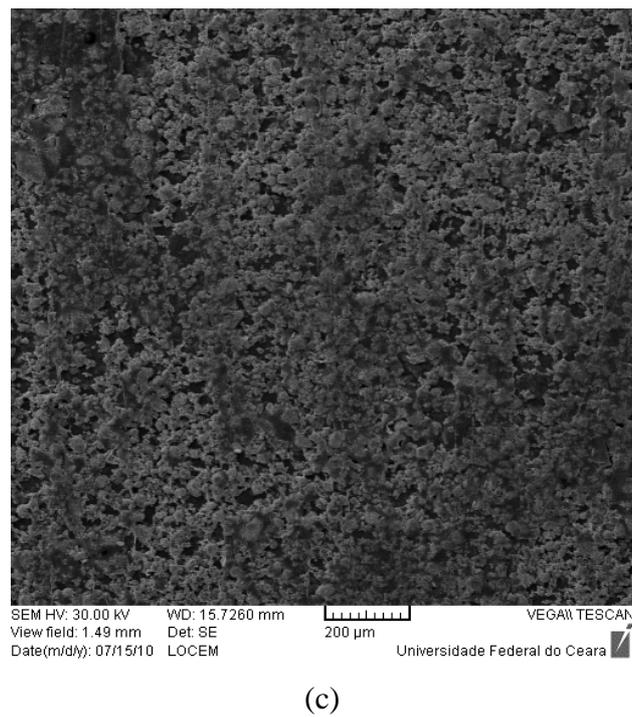
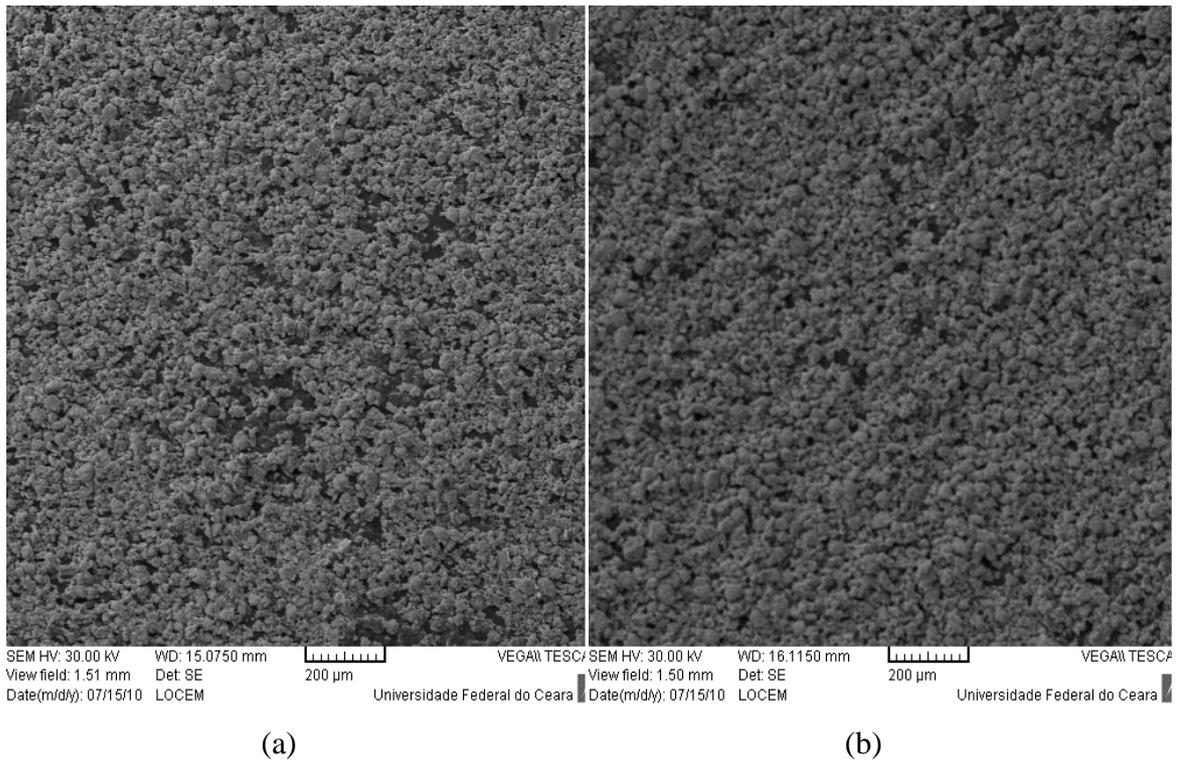


Figura 5.15 – Eletromicrografia das amostras $FG_{0,075}Y_{50}$ (a), $FG_{0,050}Y_{50}$ (a) e $FG_{0,025}Y_{50}$ (c).

As eletromicrografias dos filmes que continham o componente magnético revelaram que sua morfologia está fortemente ligada à concentração de glutaraldeído presente em cada uma das amostras.

5.2 – Difração de raios-X

Os difratogramas para as amostras essencialmente poliméricas estão ilustrados a seguir pela Figura 5.2.1. Estas apresentam difratogramas sem picos bem definidos, indicando um caráter amorfo e aleatório para a estrutura. Em torno de $2\theta=20^\circ$ podemos observar um halo de difração característico da fibra resultante do compósito quitosana-gelatina [71], indicado pela seta superior. Quando um compósito polieletrólítico de quitosana e gelatina é formado, os grupos amina da quitosana formam ligações de hidrogênio com os grupos carboxílicos da gelatina. Esta formação quebra as ligações de hidrogênio previamente existentes entre os grupos amina e grupamentos hidroxila da quitosana, resultando em uma estrutura amorfa [80].

A diminuição da intensidade do halo de difração demonstra que houve uma redução de cristalinidade devido à reticulação promovida pelo glutaraldeído, que rompe as ligações de hidrogênio existentes entre os grupos amina e carboxílicos de quitosana e gelatina [80,81] contribuindo para uma menor organização estrutural [79,81], confirmando resultados obtidos por Oyrton e Monteiro [82]. Os picos característicos da sua estrutura cristalina do YIG são identificados na Figura 5.2.2, que ilustra os difratogramas das amostras F e FG_{0,025}, agora com a adição de YIG em sua composição.

A região analisada (intervalo de ângulos de 20° a 60°) é a região correspondente aos picos característicos do YIG, e por esta razão foi escolhido este intervalo angular: analisar os efeitos morfológicos de interação do YIG com a matriz polimérica.

Ao analisar os difratogramas das amostras contendo o componente ferrimagnético, identifica-se a presença de picos de difração bem definidos, característicos da fase cristalina do YIG. A fase amorfa característica da estrutura polimérica, identificada com setas nos difratogramas da Figura 5.2.2, parece ter interagido com o YIG, fazendo com que o compósito assumisse uma estrutura mais ordenada e conseqüentemente apresentando um aumento em sua cristalinidade.

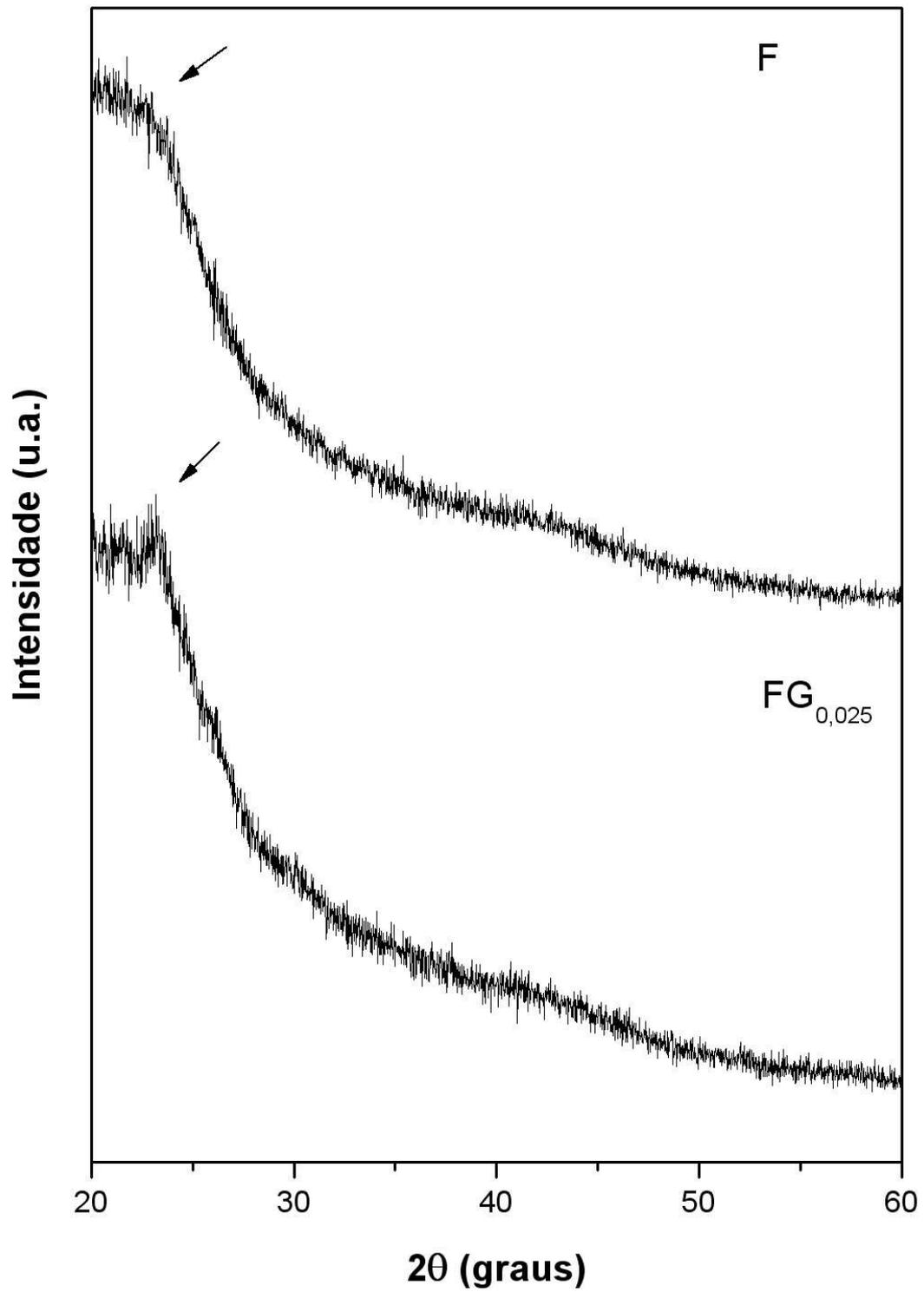


Figura 5.2.1 – Difratoformas para os filmes poliméricos sem adição de YIG.

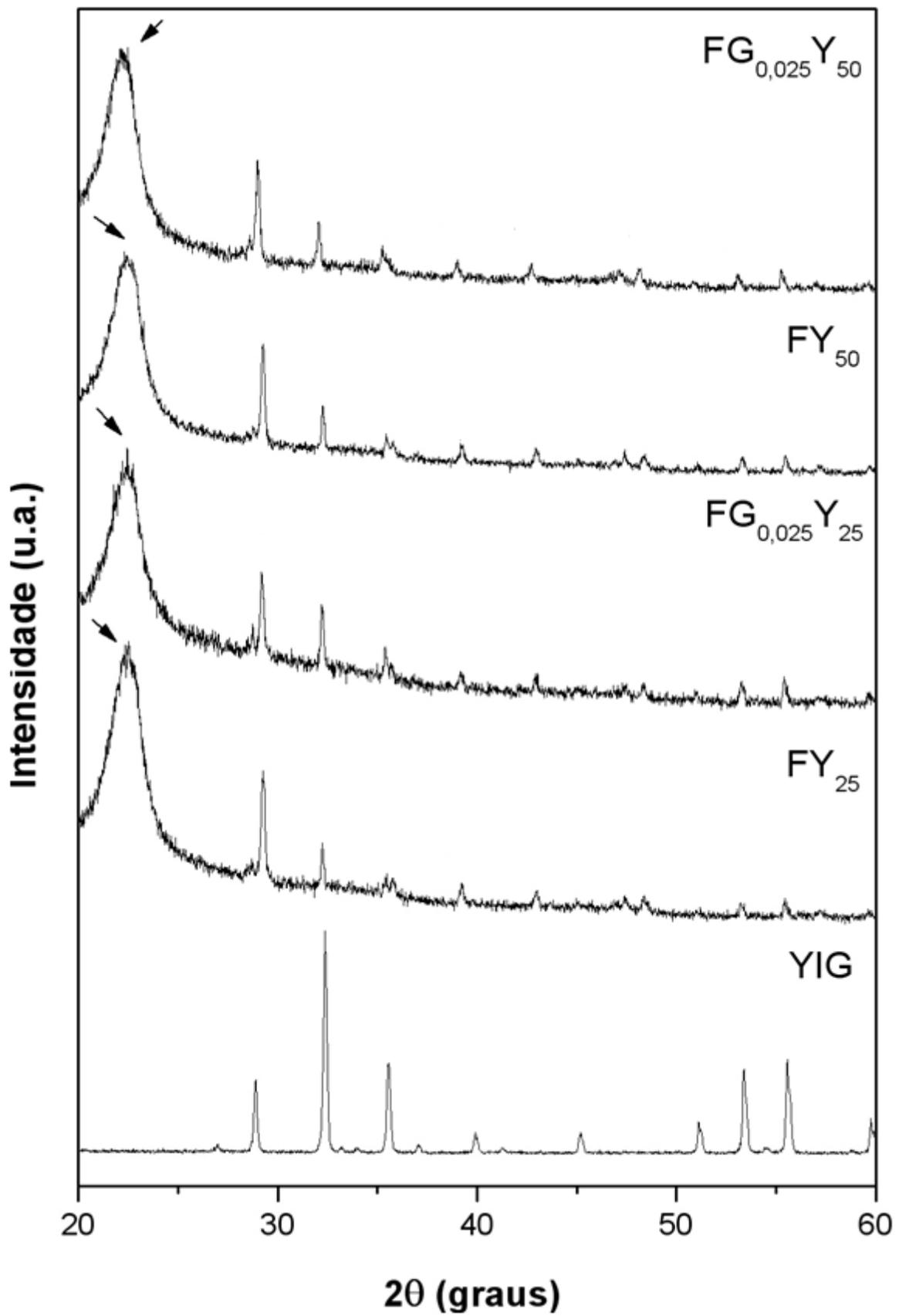


Figura 5.2.2 – Difratomogramas para os compostos magnéticos.

A intensidade relativa de cada pico cristalino sofreu alteração quando observada nos compósitos. O pico cristalino do YIG em $2\theta=28,9^\circ$ sofreu um aumento em relação aos demais. Sua ampliação é devida ao alinhamento de seu plano com o do polímero. Já os picos que apresentaram uma atenuação de sua intensidade, devem este fato a um não-alinhamento do plano com a fase orgânica, que espalha os raios-X, fazendo com que a fase cristalina tenha reduzida a intensidade de seu pico.

Os picos de YIG relativos a $2\theta=28,9^\circ$, $45,16^\circ$ e $51,12^\circ$ respectivamente apresentaram um deslocamento observados no compósito. Tais deslocamentos se devem ao fato de que a amostra não é completamente plana e houve influência de sua conformação na incidência dos raios-X na região compreendida entre $2\theta=28,9^\circ$ e $51,12^\circ$.

5.3 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A identificação das bandas relativas à quitosana e gelatina é de grande importância para elucidar como estes componentes interagem. A caracterização da matriz polimérica foi realizada na região do infravermelho de $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Contudo, o YIG é um óxido cujas absorções características se encontram na região próxima a 600 cm^{-1} .

A reticulação é caracterizada pela presença de ligações do tipo imina (CN) formadas a partir da reação dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$ de quitosana e gelatina com os grupos $-\text{C}=\text{O}$ do glutaraldeído [83].

A Figura 5.3.1 ilustra os espectros das amostras F, $\text{FG}_{0,1}$ e FY_{25} obtidos na região do infravermelho próximo ($1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$). As amostras escolhidas representam o perfil geral de absorção dos filmes compósitos, reticuladas com glutaraldeído e com a presença do componente magnético YIG.

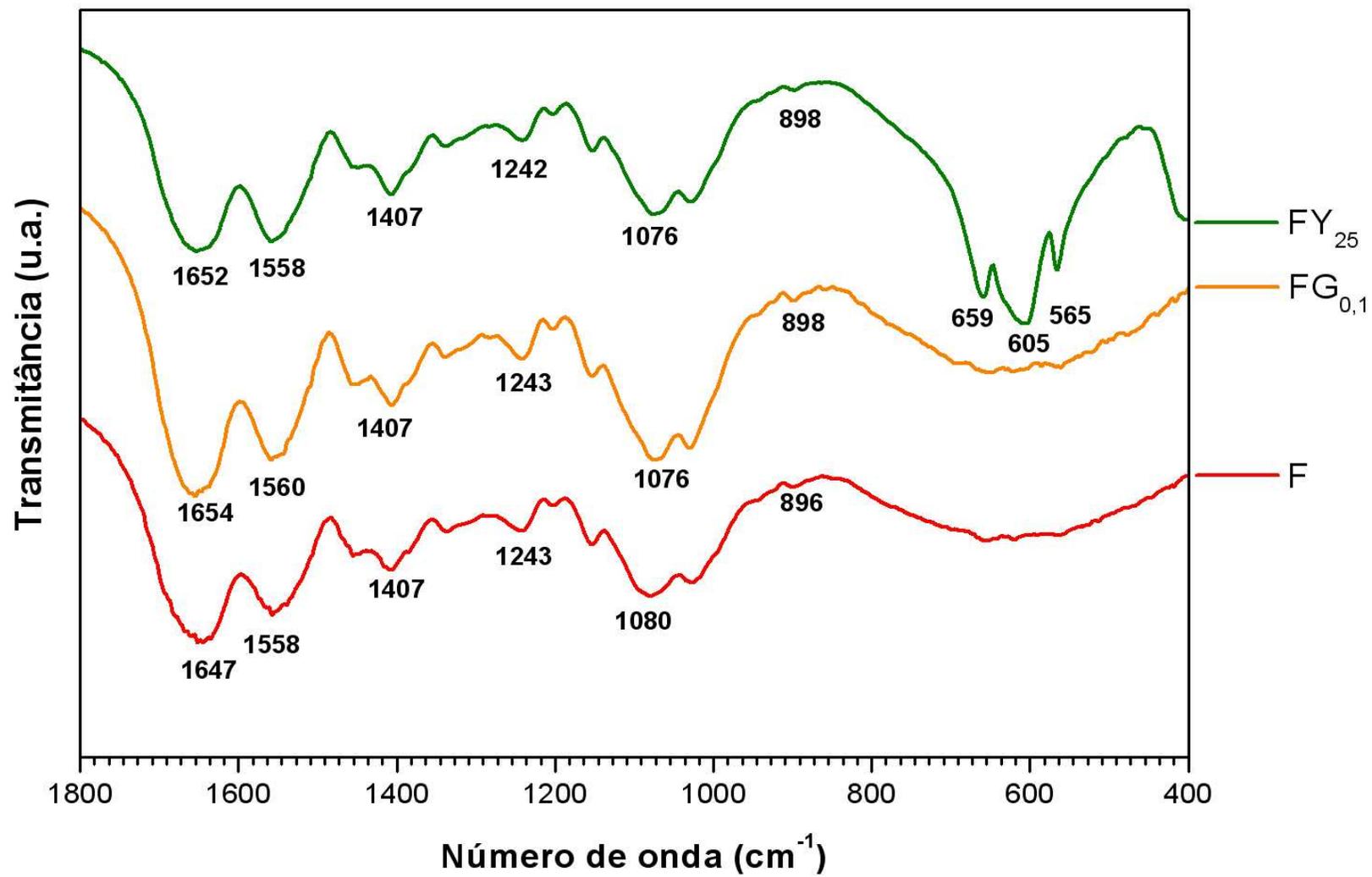


Figura 5.3.1 – Bandas de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho, ilustrado pela Figura 5.3.1, mostra uma banda de absorção na região de $1641 - 1630 \text{ cm}^{-1}$, característica do estiramento do grupo C=O (amida I) dos grupos peptídicos. É provável que a banda na ligação imina (C=N), formada a partir da reticulação com glutaraldeído, sobreponha-se ao grupo C=O da amida I, uma vez que ambos absorvem na mesma região do espectro infravermelho. A banda existente em $1544 - 1537 \text{ cm}^{-1}$ refere-se à deformação angular da ligação N-H das ligações peptídicas e o estiramento da ligação CN (amida II), enquanto em 1238 cm^{-1} representa uma banda de absorção característica do estiramento da ligação CN e da vibração em N-H, sensíveis a alterações na estrutura secundária do colágeno (amida III). Em 1450 cm^{-1} identificam-se as vibrações dos anéis pirrolidínicos de prolina e hidroxiprolina. A banda de absorção em 1400 cm^{-1} revela a ligação CN de aminoácidos da gelatina. Em $1072 - 1062 \text{ cm}^{-1}$ há uma banda de absorção do estiramento COC, característica de ligação dos anéis piranosídicos de quitosana. A região de $1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ mostra bandas de absorção características das estruturas de sacarídeos. O YIG é caracterizado por bandas de absorção existentes em $565, 605$ e 659 cm^{-1} , características do estiramento da ligação Fe-O. As bandas obtidas na análise, ilustradas na Tabela 5.3.1, conferem com os dados da literatura [84-90].

Tabela 5.3.1 – bandas de absorção das amostras analisadas.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
F	1647	ν (-C=O)
	1558	ν, σ (-NHC=O)
	1407	ν (-C-O)
	1243	σ (-NH ₂)
	1080	ν (-C-OH)
	896	σ (-CH)
FG _{0,1}	1654	ν (-C=O)
	1560	ν, σ (-NHC=O)
	1407	ν (-C-O)
	1243	σ (-NH ₂)
	1076	ν (-C-OH)
	898	σ (-CH)
FY ₂₅	1652	ν (-C=O)
	1558	ν, σ (-NHC=O)
	1407	ν (-C-O)
	1242	σ (-NH ₂)
	1076	ν (-C-OH)
	898	σ (-CH)
	659	ν (Fe-O)
	605	ν (Fe-O)
565	ν (Fe-O)	

ν - estiramento, σ - deformação angular

5.4 – Análise termogravimétrica

O perfil de degradação das amostras está ilustrado na Figura 5.4.1. A amostra $FG_{0,025}$, constituída de quitosana e gelatina reticuladas com glutaraldeído, apresentou a maior perda de massa, enquanto que a amostra $FG_{0,025}Y_{50}$, apresentou a maior quantidade de resíduo.

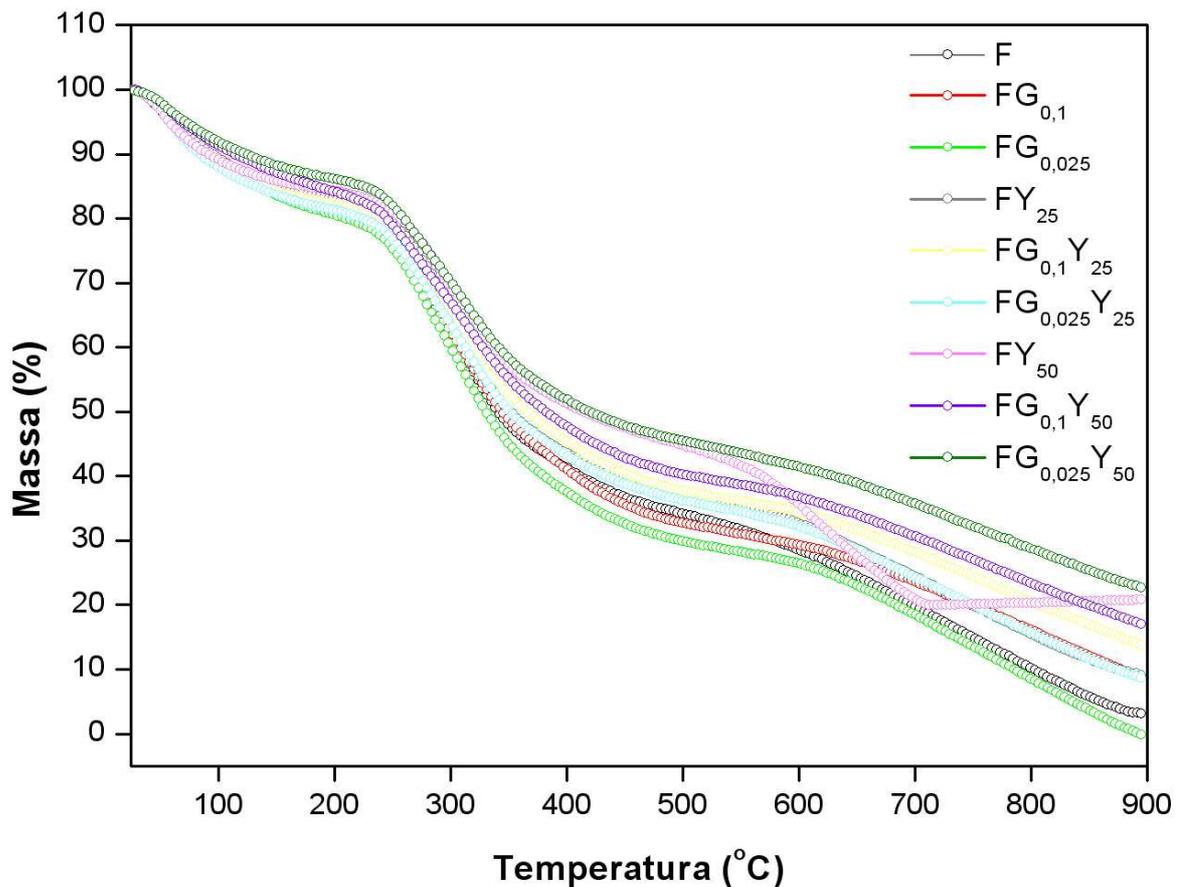


Figura 5.4.1 – Perfil de degradação das amostras

De maneira sucinta, pode-se afirmar que o experimento revelou curvas de degradação cujos comportamentos foram semelhantes aos dados literários [91-97].

O 1º evento de degradação apresentou um intervalo que variou de 25°C a 195°C e refere-se à perda de água e solvente residuais nos filmes [97]. O 2º evento de degradação apresentou um comportamento semelhante para todas as amostras, com exceção da amostra FY₅₀.

A seguir, a Tabela 5.4.1 exibe os dados relativos às perdas de massa e as temperaturas em que ocorreram os eventos de degradação, bem como a massa residual.

Tabela 5.4.1 – Eventos relativos à degradação das amostras

Amostra	M ^I	1º evento		2º evento		M ^R	M
		T ^I	M ^P	T ^I	M ^P		
F	5,3744	25 – 196	17,2	211 – 465	46,40	3,06	0,164
FG _{0,1}	5,4256	25 – 197	17,8	211 – 458	46,50	8,59	0,466
FG _{0,025}	5,4086	25 – 173	18,0	212 – 470	48,60	0,18	0,009
FY ₂₅	5,1825	25 – 171	15,9	195 – 430	42,42	9,06	0,469
FG _{0,1} Y ₂₅	5,2396	25 – 173	16,8	208 – 450	41,57	13,64	0,715
FG _{0,025} Y ₂₅	5,4025	25 – 168	17,3	210 – 474	43,45	8,63	0,467
FY ₅₀	5,4614	25 – 173	15,1	212 – 438	35,60	20,81	1,136
FG _{0,1} Y ₅₀	5,4565	25 – 175	14,36	210 – 470	41,96	16,93	0,924
FG _{0,025} Y ₅₀	5,3176	25 – 164	14,8	212 – 450	36,43	22,60	1,202

M^I – massa inicial (mg), M^P – perda de massa (%), T^I – intervalo de temperatura (°C), M^R – massa residual (%) e M – massa residual (mg).

De maneira geral, pode-se afirmar que o comportamento das amostras reflete o que se esperava de acordo com sua constituição no compósito. Amostras com maior teor de YIG em sua composição, como a FY₅₀, apresentaram maior quantidade de resíduos que amostras com menor teor (FY₂₅) e a própria amostra sem a adição do material cerâmico, F.

5.5 – Espectroscopia dielétrica

A constante dielétrica das amostras variou em função da frequência aplicada e não obedeceram a nenhum comportamento uniforme que pudesse ser associado à composição estrutural. Nenhum fenômeno de relaxação dielétrica foi observado na faixa de frequência analisada. A Figura 5.5.1 exibe o comportamento de $\text{tg}\delta$ e ϵ'_r das amostras de 10MHz a 1GHz. Os valores de ϵ'_r apresentaram queda com o aumento da frequência.

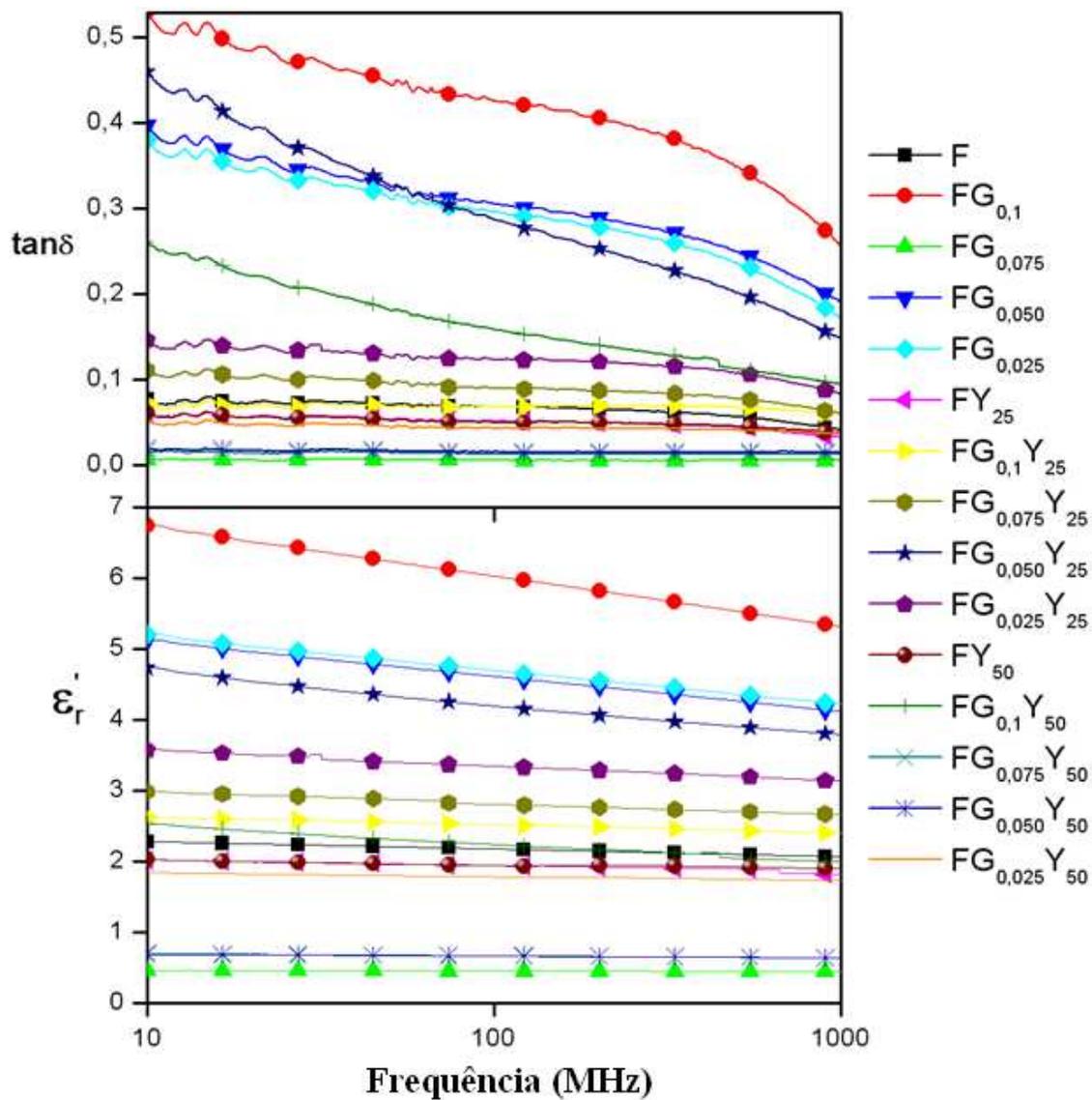


Figura 5.5.1 – Constante (ϵ'_r) e perda ($\text{tg}\delta$) dielétrica. Faixa: de 10MHz a 1GHz.

Tabela 5.5.1 – Espessura dos filmes e valores das constantes e perdas dielétricas para as frequências de 10MHz, 100MHz e 1GHz.

Amostra	Espessura (μm)	10MHz		100MHz		1GHz	
		ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$
F	139	2,273	0,075	2,174	0,067	2,066	0,041
FG _{0,1}	184	6,748	0,525	6,029	0,425	5,319	0,255
FG _{0,075}	252	0,468	0,005	0,454	0,005	0,443	0,005
FG _{0,050}	170	5,125	0,396	4,612	0,305	4,118	0,189
FG _{0,025}	173	5,207	0,378	4,696	0,295	4,224	0,171
FY ₂₅	155	2,011	0,059	1,944	0,051	1,821	0,032
FG _{0,1} Y ₂₅	214	2,62	0,070	2,520	0,067	2,397	0,058
FG _{0,075} Y ₂₅	182	2,981	0,110	2,804	0,089	2,661	0,060
FG _{0,050} Y ₂₅	181	4,739	0,459	4,192	0,286	3,792	0,147
FG _{0,025} Y ₂₅	193	3,572	0,143	3,344	0,123	3,131	0,082
FY ₅₀	179	2,025	0,060	1,936	0,049	1,894	0,037
FG _{0,1} Y ₅₀	163	2,531	0,259	2,236	0,158	1,992	0,094
FG _{0,075} Y ₅₀	398	0,689	0,015	0,660	0,012	0,636	0,012
FG _{0,050} Y ₅₀	237	0,699	0,019	0,666	0,015	0,635	0,01
FG _{0,025} Y ₅₀	193	1,848	0,051	1,783	0,042	1,726	0,036

A amostra FG_{0,1} apresentou maiores valores de constante dielétrica enquanto a amostra FG_{0,075} apresentou os menores, como está demonstrado na Tabela 5.5.1 em frequências escolhidas. Embora a concentração de glutaraldeído na amostra FG_{0,075} seja menor que em FG_{0,1}, seu filme apresentou maior rigidez e opacidade. Devido a estas características o filme se tornou bastante quebradiço e este pode ser um fator interferente na obtenção de valores para sua constante dielétrica, devido à dificuldade de manipulação da amostra.

Os compósitos sem adição de YIG apresentaram uma maior constante dielétrica, em especial as amostras FG_{0,1}, FG_{0,050} e FG_{0,025}, onde todas apresentaram valores acima do encontrado para compósitos poliméricos na literatura [72, 98].

Segundo Fehine e colaboradores [65], o YIG apresenta constante dielétrica aproximada de 7,60 para as frequências de 10MHz, 100MHz e 1GHz, com uma perda dielétrica de 0,0602, 0,0132 e 0,0032, respectivamente. Sua adição aos polímeros não resultou em um compósito com constante dielétrica maior, contudo é possível observar que a perda dielétrica foi menor. A diminuição da perda dielétrica é uma característica inerente da cerâmica YIG e que foi verificada quando observada nos compósitos.

As amostras FY₂₅ e FY₅₀ apresentaram valores praticamente idênticos de constante e perda dielétricas (1,944 e 1,936 para constantes e 0,051 e 0,049 para perdas dielétricas, respectivamente), embora a análise de MEV tenha demonstrado que ambos possuem uma distribuição diferente de YIG em suas superfícies.

O comportamento das amostras em uma faixa de frequência mais elevada, que compreende 0,5 a 4,5GHz, está ilustrado a seguir na Figura 5.5.2.

Para o comportamento dielétrico na região das microondas, entre 0,5GHz e 4,5GHz, os compósitos FY₂₅ e FY₅₀ apresentaram valores mais elevados de constante dielétrica e, assim como os resultados obtidos anteriormente em menores frequências, menores perdas dielétricas foram observadas.

A amostra F apresentou o menor valor de constante dielétrica e a maior perda dielétrica, característica de um material polimérico. As demais amostras sem YIG (FG_{0,1}, FG_{0,050} e FG_{0,025}) apresentaram valores de ϵ'_r maiores, embora suas perdas dielétricas tenham continuado elevadas se comparadas aos compósitos com YIG. Uma possível causa para o aumento da constante dielétrica está na reticulação [99] com glutaraldeído.

Novamente foi observada uma menor perda dielétrica nos compósitos que apresentavam YIG em sua composição, sugerindo uma incorporação da característica do material cerâmico ao polímero. Os resultados obtidos para as constantes dielétricas das amostras FY₂₅ e FY₅₀ apresentam valores próximos, assim como observado para frequências menores. Os resultados sugerem que o compósito magnético apresenta maior constante dielétrica na ausência de glutaraldeído em sua composição, como observado nas amostras FG_{0,025}Y₂₅ e FG_{0,025}Y₅₀. A queda da constante dielétrica em compósitos reticulados contendo YIG vai de encontro ao observado nas amostras puramente poliméricas reticuladas com glutaraldeído, onde o efeito oposto foi observado.

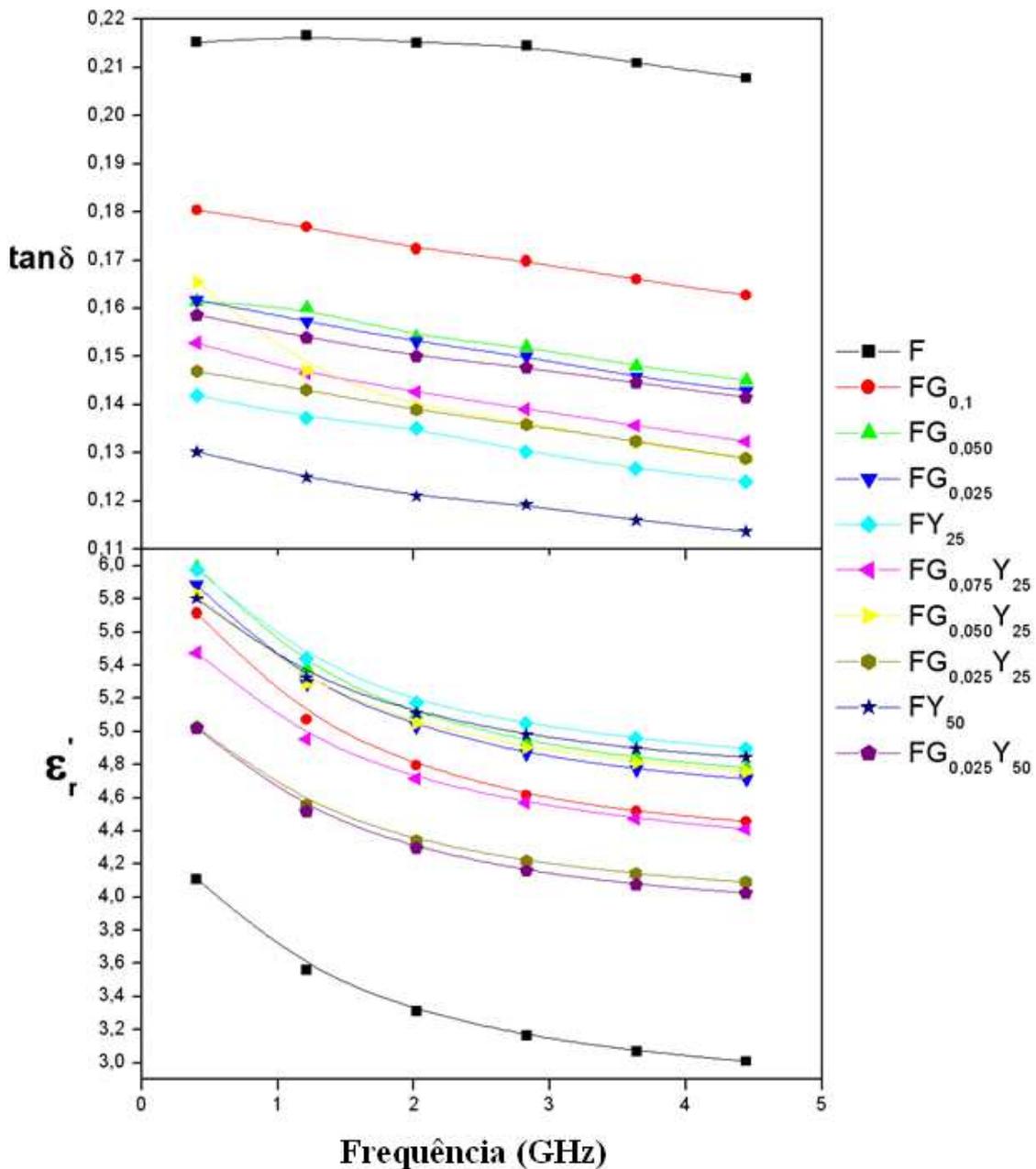


Figura 5.5.2 – Comportamento da constante dielétrica em diferentes frequências.

As amostras FY_{25} , $FG_{0,1}Y_{25}$, $FG_{0,075}Y_{25}$, $FG_{0,050}Y_{25}$, $FG_{0,025}Y_{25}$, FY_{50} e $FG_{0,1}Y_{50}$ foram selecionadas para serem testadas como dispositivos de antena de micro-linha em uma faixa de operação entre 0,5GHz a 6,2GHz. Para o teste como antena de micro-linha, é desejável que os materiais apresentem baixa perda dielétrica em sua frequência de operação [72], e no caso da série de compósitos FG_aY_b (onde a representa as diversas concentrações de glutaraldeído e b , as massa de YIG no compósito), a perda dielétrica é baixa.

As antenas de micro-linha que foram confeccionadas têm sua frequência de operação dependente do valor da constante dielétrica do material. Valores altos para a constante dielétrica fazem com que a frequência de operação da antena assumam menores valores, e vice-versa [74]. Como a massa de YIG adicionada aos compósitos é de 250mg e 500mg respectivamente, faz-se necessário um estudo da concentração de glutaraldeído e sua relação com a permissividade dielétrica da amostra.

Para se ter uma idéia do comportamento dielétrico em função da concentração de glutaraldeído presente nos compósitos, a Figura 5.5.3 ilustra um gráfico em que estão plotados os valores de ϵ'_r (1 GHz) em função da concentração do agente reticulante presente.

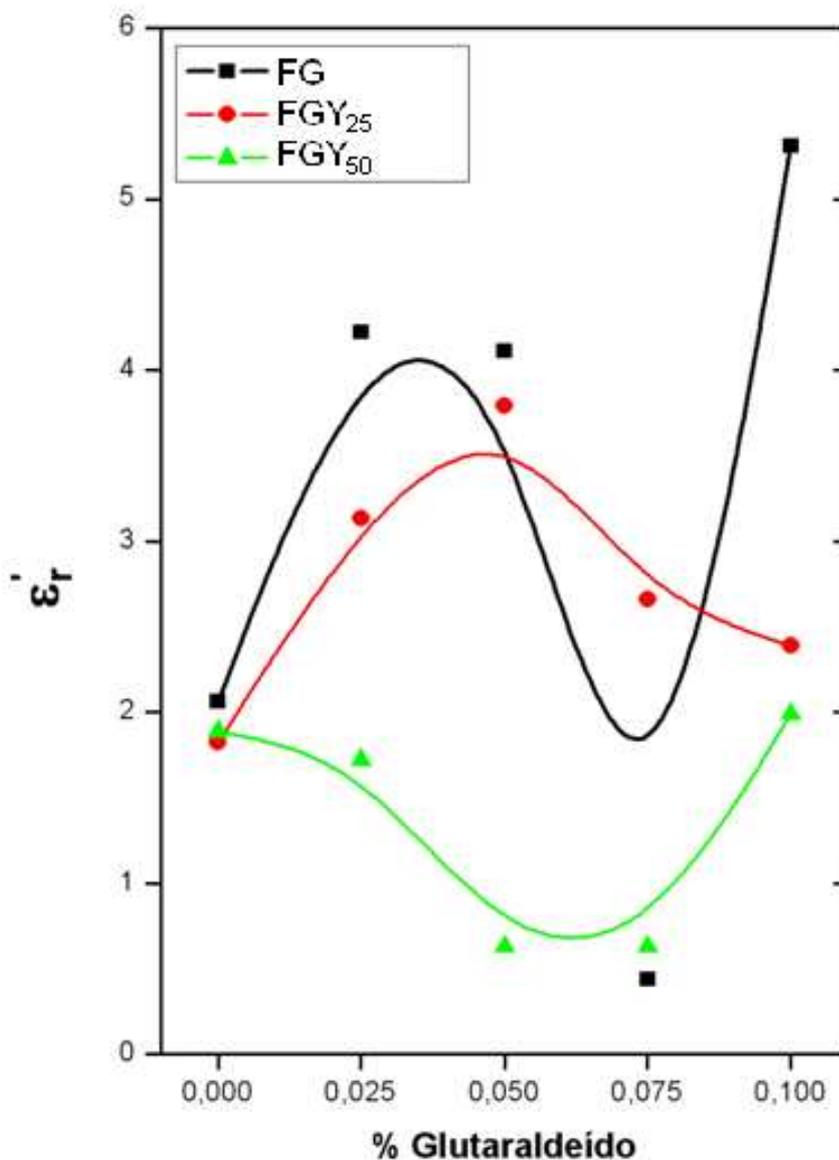


Figura 5.5.3 – Efeito da concentração de glutaraldeído sobre o valor da constante dielétrica na frequência de 1GHz.

Ao analisar o gráfico apresentado na Figura 5.5.3, pode-se observar que na ausência de glutaraldeído no compósito, os mesmos apresentaram valores próximos de 2 para a constante dielétrica em 1GHz. Os filmes apresentaram um aumento no valor de sua constante quando foi adicionado glutaraldeído em sua composição. Os compostos com 250mg de YIG apresentaram uma tendência a aumentar o valor de sua constante dielétrica, assumindo um valor máximo quando a concentração de glutaraldeído era de 0,050%. Os compostos com 500mg de YIG tiveram o valor de sua constante dielétrica diminuída e seu comportamento se assemelhou ao compósito de 250mg de YIG quando a concentração de glutaraldeído era de 0,1%.

A diminuição da constante dielétrica observada para a concentração de glutaraldeído de 0,075% pode ser explicada pela rigidez adquirida pelos compósitos, que se tornaram bastante duros e quebradiços.

A literatura reporta casos em que há aumento [99] e redução [100] da constante dielétrica de um polímero dependendo do tipo de agente reticulante utilizado. A reticulação altera o movimento das cargas no material dielétrico, promovendo o aparecimento de novas ligações covalentes, ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals [99].

A amostra F. observada na frequência de 1GHz, apresenta uma alta constante dielétrica quando submetido à reticulação por glutaraldeído de concentração 0,1%. Tal comportamento pode ser atribuído a maiores concentrações e mobilidade de cargas ao longo de sua estrutura, tornando o polímero mais susceptível à polarização [101].

5.6 – Medidas magnéticas

As curvas que demonstram o perfil de magnetização das amostras em função de um campo externo aplicado estão ilustradas nas Figuras 5.6.1 e 5.6.2.

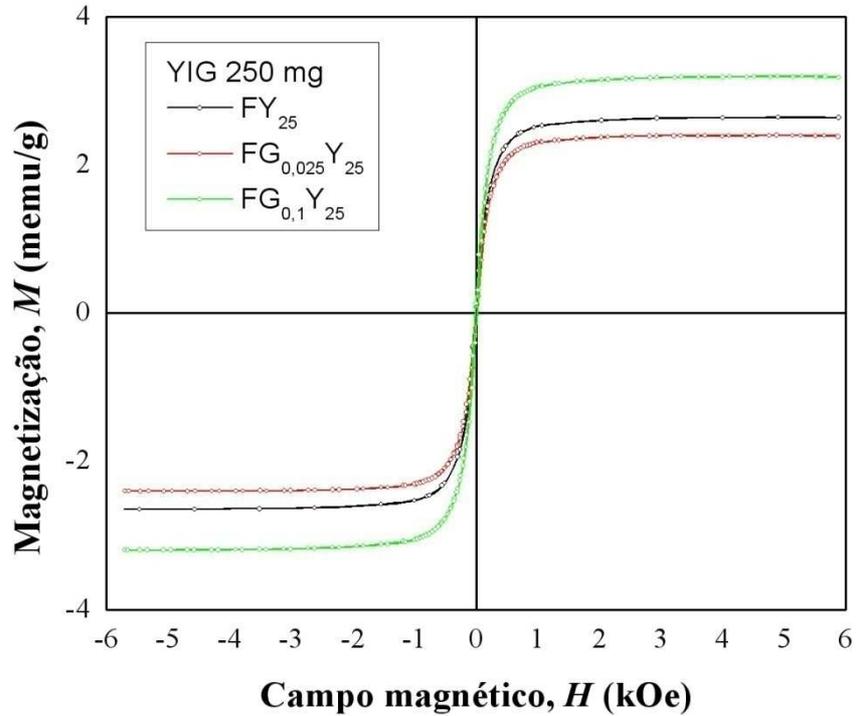


Figura 5.6.1 – Curvas de histerese para as amostras FY_{25} , $FG_{0,025}Y_{25}$ e $FG_{0,1}Y_{25}$.

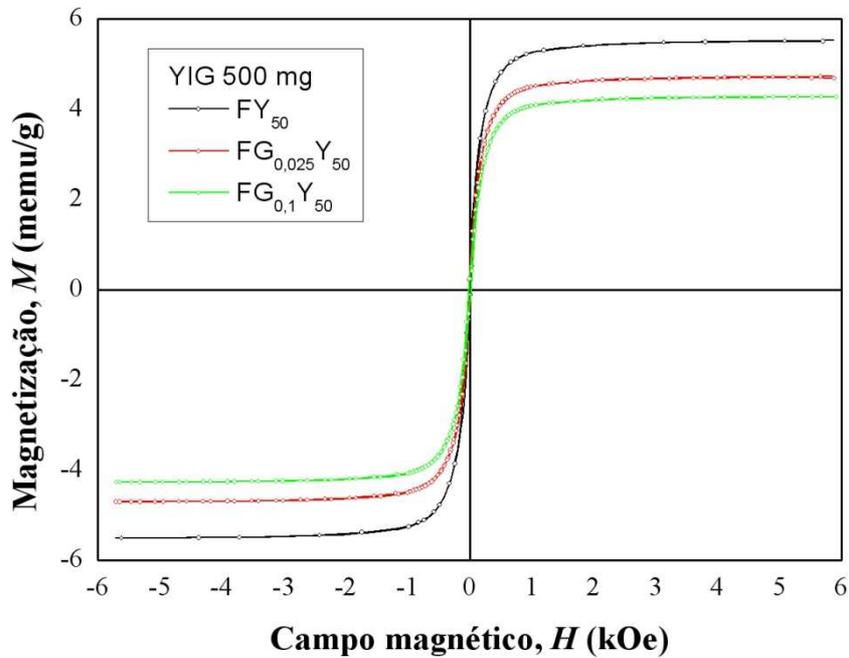


Figura 5.6.2 – Curvas de histerese para as amostras FY_{50} , $FG_{0,025}Y_{50}$ e $FG_{0,1}Y_{50}$.

As Figuras 5.6.3 e 5.6.4 mostram as mesmas curvas, destacando a região do gráfico em que se observa a coercividade (H_c) e a magnetização remanescente (M_r).

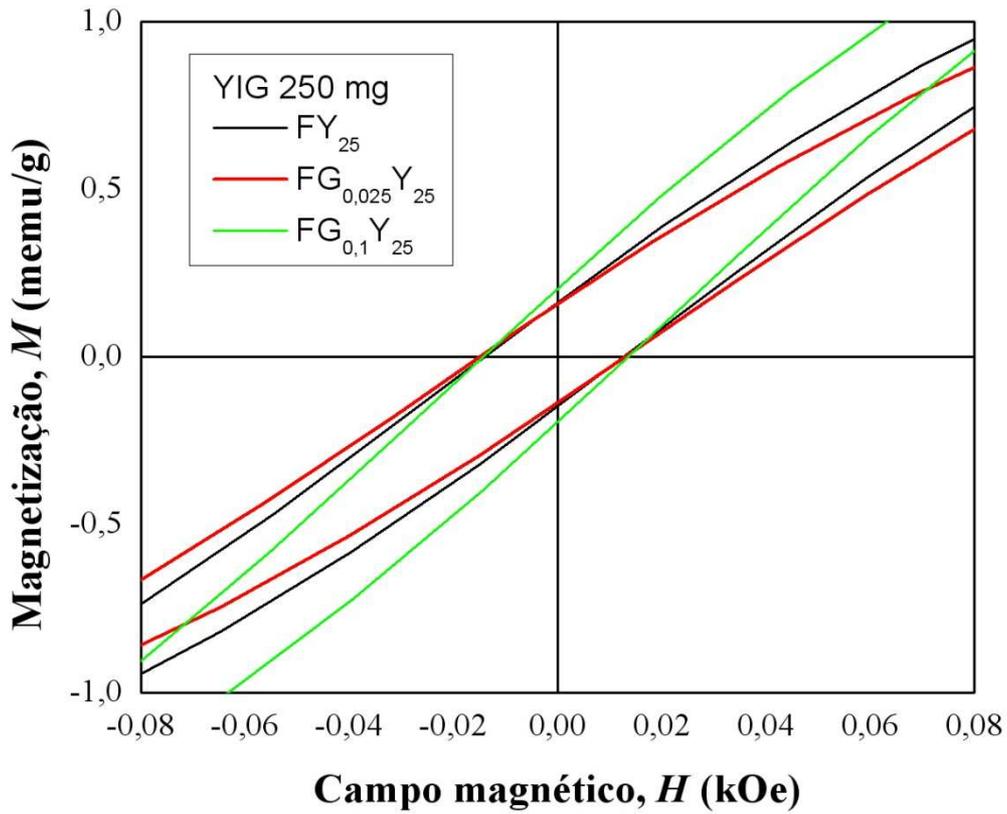


Figura 5.6.3 – Coercividade para as amostras com 250mg de YIG

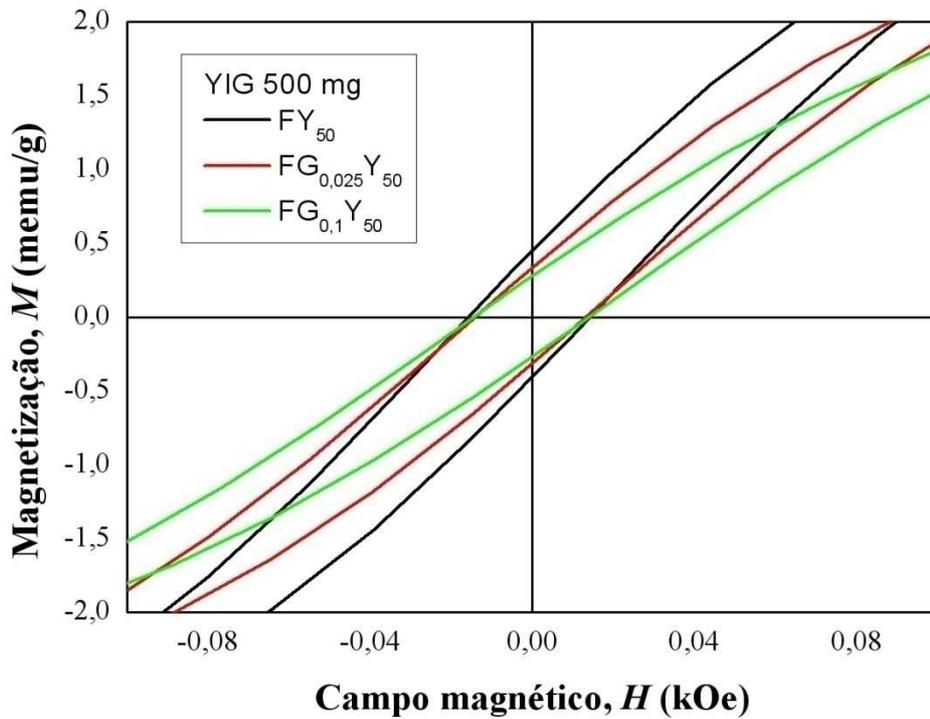


Figura 5.6.4 – Coercividade para as amostras com 500mg de YIG

As curvas das Figuras 5.6.1 e 5.6.2 mostram o perfil de magnetização, M , em função do campo magnético aplicado, H . Fehine e colaboradores elucidaram que as sub-redes das granadas podem ser representadas por $\{\bar{R}_3\}[\bar{Fe}_2](\bar{Fe}_3)$ onde $\{ \}$, $[\]$ e $(\)$ indicam ocupação dodecaédrica, octaédrica e tetraédrica, respectivamente. As setas mostram as relativas orientações dos momentos magnéticos. A maior interação está em $[\bar{Fe}_2](\bar{Fe}_3)$, pois os cátions das terras raras são grandes e acoplam muito fracamente com as sub-redes de ferro [65].

O perfil de magnetização ilustrado nas figuras acima sugere a obtenção de um composto ferrimagnético mole, pois as amostras são bastante susceptíveis a um campo magnético externo e atingiram sua magnetização de saturação (M_s) com a aplicação de campos magnéticos relativamente pequenos.

A histerese pode ser causada por alguns destes fenômenos [102]: interações entre os domínios, anisotropia, força de fricção interna causadas por interstícios, deslocamentos, impurezas etc. Rajendran e colaboradores [103], ao estudarem os efeitos das propriedades magnéticas do YIG em função do tamanho das partículas, observaram que amostras com aproximadamente 25 nm ainda apresentam saturação magnética. Contudo, os mesmos relataram que abaixo desse valor, o YIG pode aumentar sua magnetização com aumento do campo, sem que nenhuma histerese magnética apareça, sendo um caso típico de comportamento superparamagnético.

A seguir, a Tabela 5.6.1 contém os dados relativos aos ciclos de histerese das amostras analisadas.

Tabela 5.6.1 – Propriedades obtidas a partir do ciclo de histerese magnética dos compostos.

	FY₂₅	FG_{0,025}Y₂₅	FG_{0,1}Y₂₅	FY₅₀	FG_{0,025}Y₅₀	FG_{0,1}Y₅₀
H_c (kOe)	-0,014	-0,015	-0,014	-0,016	-0,014	-0,014
M_r (memu/g)	0,17	0,27	0,21	0,46	0,32	0,21
M_s (memu/g)	2,63	2,39	3,18	5,53	4,73	3,18

H_c – coercividade; M_r – remanescência; M_s – magnetização de saturação;

Os valores de coercividade para as amostras ficaram muito próximos para as amostras, variando entre -0,016 e -0,014 kOe. Acompanhando a massa o componente magnético presente nos compósitos, os valores de magnetização remanescente e magnetização de saturação foram maiores para as amostras com 500mg de YIG, com exceção das amostras FG_{0,1}Y₂₅ e FG_{0,1}Y₅₀, que foram idênticos, exibindo também valores semelhantes para a coercividade. A explicação pode estar na estrutura dos filmes, onde embora a concentração de YIG seja diferente, as estruturas dos compósitos são bastante parecidas, pois há uma imersão do YIG na matriz polimérica em ambas as amostras, como demonstrado pela técnica de MEV, enquanto que nos demais compósitos havia uma distribuição de YIG em sua superfície.

5.7 – Aplicação dos compósitos como antenas de micro-linha

A Figura 5.7.1 ilustra os gráficos da medida da perda de retorno em função da frequência para as antenas projetadas. Seis das amostras submetidas a esses testes apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que operaram em uma faixa de frequência com perda de retorno abaixo de -10dB, o que é considerado aceitável para que uma antena irradie e funcione normalmente. Esse fato é devido ao melhor casamento de impedância que ocorre entre os componentes metálicos da antena e a membrana utilizada como substrato. Para o experimento realizado, o casamento perfeito deveria ocorrer quando as impedâncias alcançam um valor de 50 Ω . Contudo, não significa dizer que as outras amostras não apresentaram valores satisfatórios ou não sirvam como o dispositivo pretendido. Na verdade, será necessário melhorar o casamento entre as impedâncias utilizando espaçadores metálicos entre o guia de onda e o eletrodo circular ou projetar formas diferentes para conectar o ponto de alimentação com o guia de onda.

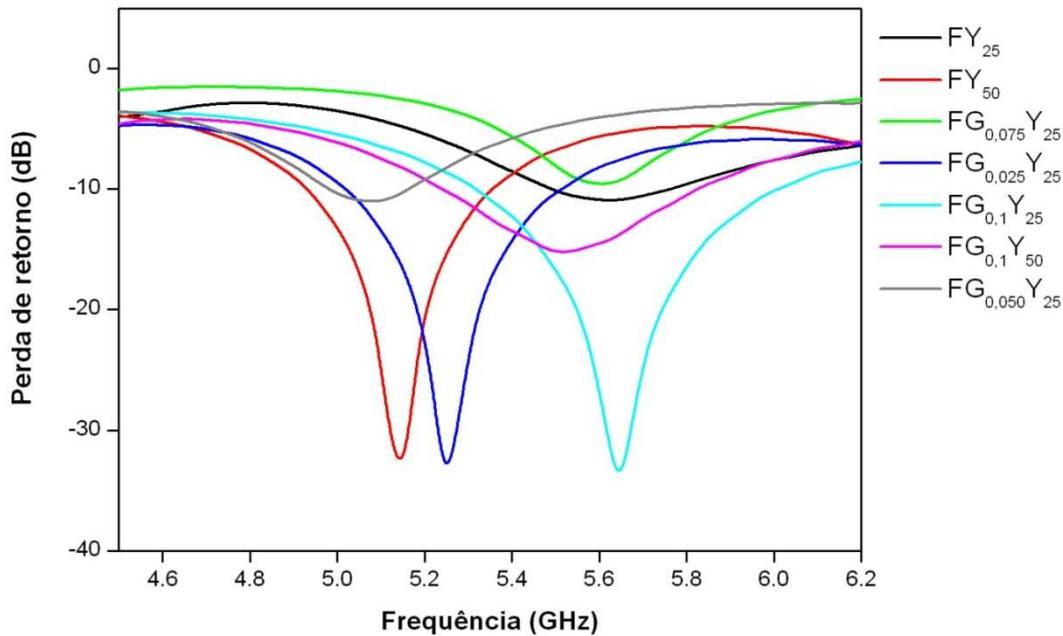


Figura 5.7.1 – Perda de retorno das amostras analisadas

A faixa de operação das antenas de micro-linha montadas ficou próxima a frequência de 5,0 GHz, de modo que três delas (FY₅₀, FG_{0,025}Y₂₅ e FG_{0,1}Y₂₅) apresentaram maior perda de retorno na região compreendida de 4,5 a 6,2GHz, como mostrou a Figura 5.7.1. Os resultados apresentados pela Figura 5.5.2 mostraram que os valores de ϵ_r' variaram de 3 até aproximadamente 5 na frequência próxima a 5GHz. Pelo comportamento desse gráfico, espera-se que os valores de ϵ_r' próximos a frequência de operação das antenas não varie muito. Logo, os compósitos utilizados possuíam ótimos valores de ϵ_r' , pois, para uma antena de micro-linha, o filme deve apresentar valores na faixa de $2,2 \leq \epsilon_r' \leq 12$ [74], região em que as amostras estudadas se enquadram.

A largura de banda (BW) de uma antena depende das dimensões físicas e da permissividade do dielétrico utilizado [104]. O BW do DRA é relacionado com o fator de qualidade Q através da equação 5.7.1:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}} \quad (5.7.1)$$

onde Δf se refere à variação de frequência medida em -10dB e s é o VSWR (“Voltage Standing Wave Ratio”) desejado na entrada da antena microstrip. Esse tipo de dispositivo é importante devido ao pequeno tamanho e por ser leve. Entretanto, uma

limitação é a estreita largura de banda, onde podem apresentar valores geralmente em 1-3% [105]. Esses valores podem ser aumentados pela redução do valor de ϵ_r' do substrato ou aumento de sua espessura. Entretanto, os valores apresentados pela Tabela 5.7.1 mostraram que é possível fazer esse melhoramento modificando simplesmente a composição do filme compósito. O maior valor de BW observado foi para a amostra FG_{0,1}Y₂₅ (11,35%). Esse valor pode ser interessante para aplicações em antena de banda larga ou em rede sem fio [106]. Adicionalmente, é importante salientar que a faixa de BW obtida para esse sistema ficou entre 2,36 (FG_{0,050}Y₂₅) e 11,35% (FG_{0,1}Y₂₅).

Tabela 5.7.1 – Frequência de operação e largura de banda das amostras preparadas para o teste de antena de micro-linha.

Amostra	<i>f</i> (GHz)	BW (%)
FY ₂₅	5,61	4,46
FG _{0,1} Y ₂₅	5,64	11,35
FG _{0,075} Y ₂₅	5,61	-
FG _{0,050} Y ₂₅	5,09	2,36
FG _{0,025} Y ₂₅	5,24	8,78
FY ₅₀	5,15	7,77
FG _{0,1} Y ₅₀	5,52	9,96

O uso dos compósitos como antenas está vinculado à presença do componente magnético em sua estrutura. A análise termogravimétrica demonstrou que as quantidades de YIG presentes em cada amostra variam levemente, o que pode causar um deslocamento de banda e determinar um maior ou menor valor de frequência de operação. Fechine e colaboradores [65] encontraram o valor de 5,5GHz como frequência de operação para antenas ressoadoras de ferritas (FRA).

Como observado anteriormente, mesmo os diferentes valores de concentração de glutaraldeído utilizados para reticular os compósitos, tem efeito marcante sobre a constante dielétrica, o que contribui também para o deslocamento das perdas de retorno. Entretanto, outro fator importante a ser levado em consideração é o casamento de impedância, o que pode vir a refletir nas diferentes faixas de operação das antenas.

6 – Conclusão

As análises referentes à caracterização dos compósitos mostraram uma eficaz incorporação do YIG à matriz polimérica (de acordo com os dados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura) nas amostras contendo glutaraldeído a uma concentração de 0,1%, o que sugere um grau de reticulação satisfatório nestes filmes.

Através da análise de difração de raios-X percebeu-se que a matriz polimérica possuiu caráter semi-cristalino e sofre uma desordenação devido à adição de glutaraldeído. Isso ocorre por conta do rompimento das pontes de hidrogênio existentes. A adição de YIG aos filmes conferiu um caráter mais ordenado ao compósito.

A presença no espectro da região do infravermelho de bandas características da quitosana-gelatina e YIG confirmaram a obtenção do compósito formado por estes dois compostos.

Devido ao fato da constituição dos compósitos ser basicamente de quitosana e gelatina, sua aplicação se restringe a faixas de temperaturas intermediárias entre esses polímeros, pois pode haver uma desnaturação de suas cadeias e estruturas protéicas.

A análise dielétrica dos materiais revelou que os compósitos FY₂₅ e FY₅₀ apresentaram as maiores constantes dielétricas e menores perdas relativas para a faixa de frequência compreendida entre 0,5 e 4,5 GHz, faixa esta que engloba a frequência de operação da antena de micro-linha construída a partir de algumas amostras.

Os resultados obtidos para a análise magnética revelaram que os compósitos possuem em sua constituição uma cerâmica ferrimagnética de natureza mole, pois apresenta fácil magnetização e baixa coercividade.

Os testes como dispositivo eletrônico (antena de micro-linha) revelaram resultados satisfatórios, pois a maioria das amostras apresentaram perdas de retorno abaixo de -10dB em uma faixa de frequência de operação na qual o YIG é apontado como uma das melhores cerâmicas para serem utilizadas em dispositivos que cobrem tal faixa.

Portanto, foi possível obter um novo material compósito que pode ser utilizado como substrato para antena de micro-linha e que tanto a frequência de operação como a largura de banda podem ser modificados apenas pela variação da composição de quitosana/gelatina/YIG. Os mesmos são interessante para aplicações em antena de banda larga ou em rede sem fio.

7- Perspectivas

Seguir o desenvolvimento e aprimoramento de antenas de micro-linha a base de compósitos cerâmico/biopolimérico;

Obtenção de micro-esferas magnéticas para aplicações biomédicas.

8 – Referências

- 1 – MacCarthy, M., Pratum, T., Hedges, J., Benner, R. **Nature**, 390: 150, 1997.
- 2 – Bathia, S. C., Ravi, N. **Biomacromolecules**, 1:413, 2000.
- 3 – Lima, I.S. **Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidro succínico – propriedades, adsorção e termoquímica**. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- 4 – Campana Filho, S. P., Desbrières, J. **Natural Polymers and Agrofibras Based Composites**. São Carlos: Suprema Gráfica, p.41-71, 2000.
- 5 – Rinaudo, M. **Progress in Polymer Science**, 31:603, 2006.
- 6 – Rundall, K. M., Kenchington, W. **Biological Reviews**, 40:597, 1973.
- 7 – Atkins, E. D. T. **Journal of Bioscience**, 8:375, 1985.
- 8 – Rundall, K. M. **Biochemistry Society Symposium**, 25:83, 1965.
- 9 – Becker, T., Schlaak, M., Strasdeit, H. **React. Func. Polymer**, 44: 289, 2000.
- 10 – Carib, E. **Advanced Enzymology**, 59:59, 1987.
- 11 – Chatterjee, S., Adhya, M., Guha, A. K., Chatterjee, B. P. **Process Biochemistry**, 40:345, 2005.
- 12 – Brimacombe, J. S., Webber, J. M., **Mucopolysaccharides, chemical, structure, distribution and isolation**, Amsterdam: Elsevier, 1964.
- 13 – Kumar, M. N. R. V., **Reactive & Functional Polymers**, 46:1, 2001.
- 14 – Mathur, N. K., Narang, C. K. **Journal of Chemical Education**, 67:938, 1990.

- 15 – Deuchi, K., Kanauchi, O., Shizukuchi, M., Kobayashi, E. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, 59:1211, 1995.
- 16 – Solier, P., Denuzière, A., Christophe, V., Domard, A. **Biomacromolecules**, 2 :765, 2001.
- 17 – Kurita, K. **Progress in Polymer Science**, 26:1921, 2001.
- 18 – Danczuk, M. **Eletrólitos Sólidos Poliméricos à Base de Quitosana**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 19 – Chang, Y. C., Chen, D. H. **Journal of Colloid and Interface Science**, 283, 2:446, 2005.
- 20 – Jiang, D. S. **Biochemical Engineering Journal**, 25, 1:15, 2005.
- 21 – Osman, Z., Ibrahim, Z. A., Arof, A. K. **Carbohydrate Polymers**, 44:167, 2001.
- 22 – Khiar, A. S. A., Puteh, R., Arof, A. K. **Physica B**, 373:23, 2006.
- 23 – Yahya, M. Z. A., Arof, A. K. **European Polymer Journal**, 39: 897, 2003.
- 24 – Montoya, M. H. U., Moscoso, J. L. A., Jatomea, M. P. **Bioresource Technology**, 101:4212, 2010.
- 25 – Laranjeira, M. C. M., Fávere, V. T. **Química Nova**, 32, 3:672, 2009.
- 26 – Ghosh, A., Ali, M. A., Walls, R. **International Journal of Biological Macromolecules**, 46:179, 2010
- 27 – Ravindra, R., Krovvidi, K. R., Khan, A. A. **Carbohydrate Polymers**, 36:121, 1998.

- 28 – Moreira, A. L. **Caracterização estrutural e eletrointercalação de íons lítio em compósitos V₂O₅/Gelatina**. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.
- 29 – Olsen, D., Yang, C., Bodo, M., Chang, R., Leigh, S., Baez, J., Carmichael, D., Peraˆlaˆ, M., Haˆmaˆlaˆinen, E., Jarvinen, M., Polarek, J. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 55:1547, 2003.
- 30 – Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K., Roveri, N. **Biomaterials**, 22:763, 2001.
- 31 – Monrós, G., Carda, J., Tena, M. A., Escribano, P., Badenes, J., Cordoncillo, E. **Journal of Matter Chemistry**, 5:85, 1995.
- 32 – Gaberseck, M., Bele, M., Drogenik, J., Dominko, R., Pejovnik, S. **Electrochemical Solid-State Letters**, 3:171, 2000.
- 33 – Bele, M., Pejovnik, S., Kocevar, K., Besenhard, J. O., Musevic, I. **Langmuir**, 16:8334, 2000.
- 34 – Tonhi, E., Plepis, A. M. G. **Química Nova**, 25, 6:943, 2002.
- 35 – López-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C., Pérez-Mateos, M., Montero, P. **Food Hydrocolloids**, 19:303, 2005.
- 36 – Chena, C., Wang, F., Mao, C., Liao, W., Hsieh, C. **Biological Macromolecules**, 43:37, 2008.
- 37 – Gómez-Estaca, J., Lacey, A. L., López-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C., Montero, P. **Food Microbiology**, 27:889, 2010.
- 38 – Rivero, S., García, M.A., Pinotti, A. **Journal of Food Engineering**, 90:531, 2009.

- 39 – Nagahama, H., Maeda, H., Kashiki, T., Jayakumar, R., Furuike, T., Tamura, H. **Carbohydrate Polymers**, 76:255, 2009.
- 40 – Sionkowska, A., Wisniewska, M., Skopinskaa, J., Kennedy, C.J., Wess, T.J. **Biomaterials**, 25:795, 2004.
- 41 – Kołodziejska, I., Piotrowska, B. **Food Chemistry**, 103:295, 2007.
- 42 – Prystuba, D. A., Donald, A. M. **Polymer Gels and Networks**, 4:87, 1996.
- 43 – **Encyclopedia of Polymer Science & Technology**, Wiley-Interscience; 3 Sub-edition, 2004.
- 44 – Joly-Duhamel, C., Hellio, D., Djabourov, M. **Langmuir**, 18:7208, 2002.
- 45 – Barreto, P. L. M., Pires, A. T. N., Soldi, V., **Polymer Degradation and Stability**, 79:147, 2003.
- 46 – Prystupa, D. A., Donald, A. M., **Polymer Gels and Networks**, 4:87, 1996.
- 47 – Blumenfield, O. O., Gallop, F. M., **Biochemistry**, 1:947, 1962.
- 48 – Harris, P., Johnston-Banks, F. A. “**Food gels**”, **Gelatine**, (pp. 233-289) Elsevier Science. Essex: 1990.
- 49 – Bhatnagar, R. S., Pattabiram, N., Sorensen, K. R., Langridge, R., MacElroy, R. D., Renugopalakrishnan, V. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, 6:223, 1988.
- 50 – Gough, C. A., Anderson, R. W., Bhatnagar, R. S. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, 15:1029, 1998.
- 51 – Lazarev, Y. A., Grishkovsky, B. A., Khromova, T. B., Lazareva, A. V., Grechishko, V. S. **Biopolymers**, 32:189, 1992.

- 52 – Kamiyama, Y., Isarealachivili, J. **Macromolecules**, 25:5081, 1992.
- 53 – Grassmann, W. **Das Leder**, 12:165, 1961.
- 54 – Hayat, M.A. **Principles and techniques of electron microscopy: biological applications**. 4^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- 55 – Kiernan, J. A. **Microscopy Today**, 1:8, 2000.
- 56 – National Toxicology Program (NTP). **NTP technical report on toxicity studies of glutaraldehyde administered by inhalation to F344/N Rats and B6C3F₁ Mice**. Research Triangle Park (NC): U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, **National Institutes of Health**, 93:3348, 1993.
- 57 – Beauchamp Jr., J. O., St. Clair, M. B. G., Fennell, T. R., Clarke, D. O., Morgan, K. T., Kari, F. W. **Critical Review Toxicology**, 22: 143, 1992.
- 58 – Ellis, A. B. **Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion**, Washington: American Chemical Society, 1993.
- 59 – Vaqueiro, P., Lopez-Quintela, M.A. **Chemistry of Materials**, 9:2836, 1997.
- 60 – Streever, R.L. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 263:219, 2003.
- 61 – Hernandez-Gomez, P., De Francisco, C., Torres, C., Iniguez, J., Raposo, V., Perdigao, J.M., Ferreira, A.R. **Physics of Solid State**, 1:1792, 2004.
- 62 – Waerenborgh, J.C., Rojas, D.P., Shaula, A.L., Kharton, V.V., Marques, F.M.B., **Materials Letters**, 58:3432, 2004.
- 63 – Kunzentsov, V., Pankhurst, Q.A., Parkin, I.P., Affeck, L., Morozov, Y.G., **Journal of Materials Chemistry**, 10:755, 2000.

- 64 – Guo, Z., Ravi, B.G., Devi, P.S., Hanson, J.C., Morgolies, J., Gambino, R.L., Parise, J.B., Sampath, S., 295:145, 2005.
- 65 – Fechine, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $GdIG_xYIG_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de microondas**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). 137f. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- 66 – Amaral, M. B. **Citotoxicidade in vitro e biocompatibilidade in vivo de compósitos a base de hidroxiapatita, colágeno e quitosana**. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia). 98f. Escola de Engenharia de São Carlos - Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 67 – William, D. F. **Definitions in biomaterials**. New York: Elsevier, 1987.
- 68 – Langer, R., Vacanti, J. P. **Science**, 260:920, 1993.
- 69 – Brant, A. J. C. **Preparação e caracterização de hidrogéis a partir de soluções e misturas de soluções de quitosana e poli(N-vinil-2-pirrolidona)**. Tese (Doutorado em Química). 170f. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 70 – Figueiró, S.D., Mallmann, E. J. J., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Denardin, J. C., Sombra, A. S. B., Fechine, P. B. A. **Express Polymer Letters**, 4,12:790, 2010.
- 71 – SARASWATHY, G., PAL, S., ROSE, C., SASTRY, T. P., **Bulletin of Material Science**, 24, 4:415, 2001.
- 72 – Callister Jr, William D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Abordagem Integrada**, 2ª edição, Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006.
- 73 – Schmidt, W. **Materiais Elétricos; Isolantes e Magnéticos**, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, V. 2, 1979.

- 74 – Balanis, C. A. **Antenna theory: analysis and design**. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, INC., 1997.
- 75 – Fraga A. F., Martins, F. B., Rigo, E. C. S., Boschi, A. O. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.
- 76 – Sun, W., **Journal of Medical and Biological Engineering**, 29,6,: 290, 2009.
- 77 – Fan, M., Hu, Q., Kai, S. **Carbohydrate Polymers**, 78: 66, 2009.
- 78 – Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R., Zhang, X. **Carbohydrate Research**, 340:1914, 2005.
- 79 – Beppu, M. M., Vieira, R. S., Aimoli, C. G., Santana, C. C. **Journal of Membrane Science**, 301:126, 2007.
- 80 – Cheng, M., Deng, J., Yang, F., Gong, Y., Zhao, N., Zhang, X. **Biomaterials**, 24:2871, 2003.
- 81 – Monier, M., Wei, Y., Sarhan, A. A., Ayad, D. M. **Polymer**, 51:1002, 2010.
- 82 – Oyrton, A. C., Monteiro Jr., C. A. **International Journal of Biological Macromolecules**, 26: 119, 1999.
- 83 – Martinez, L., Agnely, F., Leclerc, B., Siepmann, J., Cotte, M., Geiger, S., Couarraze, G. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 67:339, 2007.
- 84 – Kasaai, M. R., **Carbohydrate Polymers**, 71:497, 2008.
- 85 – Ganji, F., Abdekhodaie, M. J., **Carbohydrate Polymers**, 80:740, 2010.
- 86 – Peng, H., Xiong, H., Li, J., Xie, M., Liu, Y., Bai, C., Chen, L., **Food Chemistry**, 121:23, 2010.

- 87 – Chang, Y., Xiao, L., Tang, Q. **Journal of Applied Polymer Science**, 113:400, 2009.
- 88 – Tsai, H., Wang, Y. **Polymer Bulletin**, 60:103, 2008.
- 89 – Ristic', M., Nowikb, I., Popovic', S., Felnerb, I., Music, S. **Materials Letters**, 57:2584, 2003.
- 90 – Fechine, P.B.A., Silva, E.N., Menezes, A.S., Derov, J., Stewart, J.W., Drehman, A.J., Vasconcelos, I.F., Ayala, A.P., Cardoso, L.P., Sombra, A.S.B. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 70:202, 2009.
- 91 – Pawlak, A., Mucha, M. **Thermochimica Acta**, 396:153, 2003
- 92 – Chun-Yan, O., Chao-Hua, Z., Si-Dong, L., Yang, L., Dong, J., Mo, X. L., TingZeng, M. **Carbohydrate Polymers**, aceito para publicação, 2010.
- 93 – Zawadzki, J., Kaczmarek, H. **Carbohydrate Polymers**, 80:394, 2010.
- 94 – Neto, C.G.T., Giacomettib, J.A., Jobb, A.E., Ferreira, F.C., Fonseca, J.L.C., Pereira, M.R. **Carbohydrate Polymers**, 62:97, 2005.
- 95 – Jingmiao, Q., Guang, L., Wang, Y., Hong, W. **Advanced Powder Technology**, 21:461, 2010.
- 96 – Vasconcelos, H.L., Camargo, T. P., Gonçalves, N. S., Neves, A., Laranjeira, M. C. M., Fávere, V. T. **Reactive & Functional Polymers**, 68:572, 2008.
- 97 – Brant, A. J. C. **Preparação e caracterização de hidrogéis a partir de soluções de misturas de soluções de quitosana e poli(N-vinil-2-pirrolidona)**. Tese (Doutorado em Química). 170f. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

- 98 – Canevarolo Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, ArtlÍber Editora, 2003.
- 99 – Marzec, E., Pietrucha, K. **Biophysical Chemistry**, 132:89, 2008.
- 100 – Figueiró, S. D., Macêdo, A. A. M., Melo, M. R. S., Freitas, A.L.P., Moreira, R. A., Oliveira, R. S., Góes, J. C., Sombra, A. S. B. **Biophysical Chemistry**, 120:154, 2006.
- 101 – Craig, D. Q. M. **Dielectric Analysis of Pharmaceutical Systems**, London: Taylor & Francis, 1995.
- 102 – Valenzuela, R., **Magnetic ceramics**, p. 191, New York: Cambridge University Press, 1994.
- 103 – Rajendran, M., Deka, S., Joy, P. A., Bhattacharya, A. K., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 301:212, 2006.
- 104 – Hofmeister, A. M., K. R. Campbell, **Journal of Applied Physics**, 72:638, 1992.
- 105 – Rahim, M. K. A., Gardner, P. **Jurnal Teknologi** , 41:53, 2004.
- 106 – P. B. A. Fechine, R. S. T. Moretzsohn, R. C. S. Costa, J. Derov, J. W. Stewart, A. J. Drehman, C. Junqueira, A. S. B. Sombra, **Microwave and Optical Technology Letters**, 50, 11:2852, 2008.

9 – Publicações gerais e decorrentes do trabalho

1 - Figueiró, S. D., Mallmann, E. J. J., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Denardin, J. C., Sombra, A. S. B., Fechine, P. B. A. New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and yttrium iron garnet.

9.1 – Artigos submetidos e em processo de submissão

1 – Mallmann, E. J. J., Figueiró, S. D., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Sombra, A. S. B., Denardin, J. C., Silva, M. A. S., Microstructure and dielectric properties of the chitosan/gelatin-YIG biocomposites. (submetido)

2 – Mallmann, E. J. J., Figueiró, S. D., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Sombra, A. S. B., Denardin, J. C., Silva, M. A. S., Fechine, P. B. A., On dielectric and magnetic properties of chitosan-gelatin-YIG based microstrip antennas.

9.2 – Patente requerida

1 – Mallmann, E. J. J., Figueiró, S. D., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Sombra, A. S. B., Fechine, P. B. A., Obtenção de biocompósitos poliméricos para uso em antenas de micro-linha.

9.3 – Trabalhos apresentados em congressos nacionais

1 – Mallmann, E. J. J., Figueiró, S. D., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Sombra, A. S. B., Silva, M. A. S., Fechine, P. B. A., Síntese e caracterização de um novo biocompósito com propriedades magnéticas, XV Semana Universitária, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE, 2010. Poster.

9.4 – Trabalhos apresentados em congressos internacionais

1 – Mallmann, E. J. J., Figueiró, S. D., Góes, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Sombra, A. S. B., Silva, M. A. S., Vasconcelos, A. S., Fechine, P. B. A., Synthesis and characterization of a chitosan-gelatin-YIG based magnetic bicomposite, XXIX Meeting SBPMat, Ouro Preto, MG, 2010. Oral.



New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and yttrium iron garnet

S. D. Figueiro¹, E. J. J. Mallmann², J. C. Góes¹, N. M. P. S. Ricardo³, J. C. Denardin⁴,
A. S. B. Sombra¹, P. B. A. Fechine^{2*}

¹Laboratory of Telecommunications and Materials Science and Engineering (LOCEM) – Physics Department, Federal University of Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brazil

²Advanced Materials Chemistry Group (GQMAT) – Analytical and Physical-Chemistry Department, Federal University of Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brazil

³Organic and Inorganic Chemistry Department, Federal University of Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brazil

⁴Physics Department, Universidad de Santiago de Chile, USACH, Av. Ecuador 3493, Santiago, Chile

Received 24 June 2010; accepted in revised form 25 August 2010

Abstract. In recent years a great interest in the study of the association of magnetic with biological material for bioapplications has been observed in the literature. This work analyses the development of new magnetic biocomposite films from a magnetic ferrite and a biopolymer. Magnetic and dielectric properties of Y₃Fe₅O₁₂ (YIG)/collagen composite films were studied as a function of the YIG concentration. This biocomposite was also characterized by Infrared Spectroscopy (IR), Thermal Analysis (DSC and TG) and scanning electron microscopic (SEM) methods. The magnetization and dielectric measurements were performed at room temperature. The results demonstrated that ferrimagnetic garnet (YIG) and collagen (Col) can be used to obtain a homogeneous composite. All the composite films showed a ferromagnetic behavior and they were characterized as a soft magnet material. These results show that Col-YIG biocomposites are biological films with magnetic properties that can be employed as a versatile performance materials, due to their flexible dielectric and magnetic features. They could be used as electronic devices in biological applications.

Keywords: *thermal properties, polymer composite, biocomposite, magnetic properties.*

Microstructure and dielectric properties of the chitosan/gelatin-YIG biocomposites

Mallmann¹, E. J. J., Figueiró², S. D., Góes², J. C., Ricardo³, N. M. P. S., Sombra², A. S. B., Denardin⁴, J. C., Silva², M. A. S., Fechine¹, P. B. A.

¹Advanced Materials Chemistry Group (GQMAT) – Analytical and Physical-Chemistry Department, Federal University of Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brazil

²Laboratory of Telecommunications and Materials Science and Engineering (LOCEM) – Physics Department, Federal University of Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brazil

³Organic and Inorganic Chemistry Department, Federal University of Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brazil

⁴Physics Department, Universidad de Santiago de Chile, USACH, Av. Ecuador 3493, Santiago, Chile

Submitted (European Polymer Journal)

Abstract. The research for novel biocomposites has been very encouraged in last years, as shows the literature. In this work, a novel composite based on chitosan/gelatin glutaraldehyde cross-linked film with YIG (yttrium iron garnet) as magnetic component was developed. The magnetic and dielectric properties of the film were studied based on the different concentrations of glutaraldehyde and YIG. This biocomposite was also characterized by Infrared Spectroscopy, Thermal Analysis (DSC and TG) and XRD. The magnetization and dielectric measurements were performed at room temperature. The magnetic behavior is present in all the films with YIG. The results showed that chitosan/gelatin-YIG biocomposites are biological films with magnetic properties and they could be employed as a versatile performance material, due to their biocompatible, biodegradable and flexible dielectric and magnetic features. For instance, they could be used as electronic devices in biological applications.

Keywords: *YIG, magnetic biocomposite, magnetic biomaterial, YIG, chitosan-gelatin films.*