



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS DE QUITOSANA A
PARTIR DO $ZnAl_2O_4$ E $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ VISANDO APLICAÇÃO NA BIOMEDICINA**

Aluna: PASCALLY MARIA APARECIDA GUERRA DE ARAÚJO

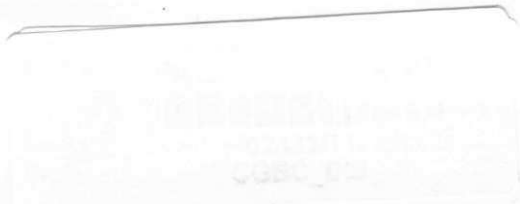
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araújo (UAEMa/UFCG)

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)



CAMPINA GRANDE – PB

2013



PASCALLY MARIA APARECIDA GUERRA DE ARAÚJO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS DE QUITOSANA A PARTIR DO $ZnAl_2O_4$ E $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ VISANDO APLICAÇÃO NA BIOMEDICINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat) da UFCG, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

CAMPINA GRANDE - PB
2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A658p Araújo, Pascally Maria Aparecida Guerra de.
Preparação e caracterização de filmes híbridos de quitosana a partir do $ZnAl_2O_4$ e $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ visando aplicação na biomedicina / Pascally Maria Aparecida Guerra de Araújo. – Campina Grande, 2013.
113 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araújo, Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa".

Referências.

1. Quitosana.
2. Filmes Híbridos.
3. $ZnAl_2O_4$.
4. $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$.
5. Biomedicina. I. Título.

CDU 677.473(043)

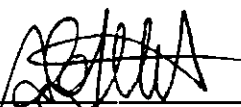
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS DE QUITOSANA A PARTIR DO $ZnAl_2O_4$ E $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ VISANDO APLICAÇÃO NA BIOMEDICINA

Pascally Maria Aparecida Guerra de Araújo.

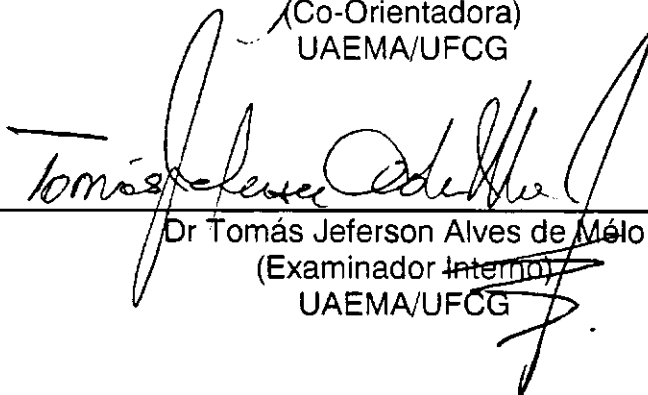
Dissertação aprovada em 25/02/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr^a Edcleide Maria Araújo
(Orientadora)
UAEMA/UFCG



Dr^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(Co-Orientadora)
UAEMA/UFCG



Dr Tomás Jeferson Alves de Melo
(Examinador Interno)
UAEMA/UFCG



Dr^a Patrícia T. Araújo dos Santos
(Examinadora externa)
Pesquisadora/UAEMA/UFCG

A Deus, meu referencial, minha grande inspiração, princípio meio e fim. Pelo seu amor incondicional de Pai e pela esperança de vida eterna por meio de seu filho Jesus, que se fez humano só por amor e se faz alimento na Eucaristia, levando-me em seus braços quando não consigo andar sozinha. A Ele toda honra e toda glória! À Nossa Senhora Aparecida por sua poderosa proteção, por seu amor de mãe e sua intercessão, junto a seu filho Jesus.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Manoel e Livramento. Ao meu esposo Kleodênis e meus irmãos Janduy, Jânio, Jan, João Paulo, NKarthe, Kamilla e Maria José. À minhas cunhadas, sogros, sobrinhos, tios, avó (Josefa Dionízia Leal), afilhados, padrinhos, família em geral e amigos por compreender a ausência quando muitas vezes não pude estar perto, pelo amor, carinho, afeto, compreensão e, pelo cuidar durante todas as etapas da minha vida.

Às professoras Dr^a. Edcleide Maria Araújo e Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela orientação e co-orientação deste trabalho, respectivamente; pela paciência, carinho, amizade, pela dedicação, a minha admiração.

À Patrícia Tatiana Araújo dos Santos por ter contribuído de forma intensa. Pela amizade, incentivo e dedicação durante a execução de toda esta pesquisa.

A Joseane Salles, Joábio Freitas da Silva e aos amigos do LabSMac, em especial: Polyana Taciana, Verônica, Polyana Caetano, Joelda Dantas, Nilson Silva, Toninho, Bruno, Artur, Débora, Jakeline, Rodrigo, Elvia, Adriano Santa'na, Izabele, Erivaldo, Alex, Lourenço pelo incentivo, apoio e amizade.

A Paróquia Nossa Senhora do Desterro na pessoa do amigo Pe. José Alexandre Moreira e em especial aos irmãos da Pastoral da Catequese e Pastoral Familiar pelas orações, pelo fortalecimento espiritual, pela alegria partilhada.

Ao professor Tomás Jeferson e Izabele Albuquerque pela participação e contribuições no seminário.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais onde foram feitos o DRX, MEV, TGA e, à Vanessa, Sara Verusca, Dayanne Diniz, Emanuel, pela disponibilidade em fazer as caracterizações.

À Marina de Oliveira Cardoso Macêdo da UFRN por ter fornecido os filtros, para realização de uma das etapas da metodologia deste trabalho.

Ao Laboratório de Terras Raras, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, pela realização dos ensaios de espectroscopia de excitação e emissão.

Ao programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pelo incentivo financeiro na compra de passagens e diárias concedidas.

Aos órgãos de fomento CNPQ, CAPES e ao INct-INAMI (Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia para Marcadores Integrados) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Diante da atual necessidade mundial em desenvolver materiais que apresentem novas aplicações clínicas na medicina, sobretudo na imagiologia, têm-se dado destaque, por parte da comunidade científica, ao desenvolvimento de materiais híbridos formados pela combinação de propriedades otimizadas entre nanopartículas inorgânicas e uma matriz polimérica. Desta forma, a superfície das nanopartículas inorgânicas de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ foram modificadas com o agente silano do tipo 3-aminopropiltrimetoxisilano para melhorar a interação entre o composto inorgânico/orgânico. Posteriormente, as nanopartículas foram utilizadas como carga para o desenvolvimento de filmes híbridos quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, obtidos pelo método de evaporação do solvente nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente.

Tanto as nanopartículas inorgânicas de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, quanto os filmes híbridos foram caracterizados por: DRX, MEV, FTIR; TGA/DTA e espectroscopia de emissão e excitação. Por meio dos difratogramas de DRX pôde-se observar que, tanto as nanopartículas (NPs) de ZnAl_2O_4 quanto as nanopartículas luminescentes (NPLs) de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, apresentaram a fase ZnAl_2O_4 . Os filmes híbridos quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, apresentaram picos referentes ao ZnAl_2O_4 e bandas relativas à quitosana. Os espectros de FTIR das NPs de ZnAl_2O_4 e das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ evidenciaram a presença de bandas do ZnAl_2O_4 . Para os filmes híbridos de quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, observou-se uma tendência à banda que confirma a formação do ZnAl_2O_4 e bandas da quitosana sobrepostas a bandas de grupos do agente silano. Por meio das curvas TGA/DTA foi observado que a adição das nanopartículas do ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ ocasionaram um aumento na estabilidade térmica dos filmes híbridos quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, quando comparados com o filme de quitosana. Através do MEV observou-se que os aglomerados e as nanopartículas do ZnAl_2O_4 e do $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ apresentaram formato de aspecto irregular e variável e a presença de poucos poros. Os filmes híbridos de quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ evidenciaram uma estrutura saliente, com aglomerados na superfície e encapsulados na quitosana. Por meio dos espectros de emissão e excitação foi observado que os filmes híbridos quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ apresentaram propriedades luminescentes promissoras para serem aplicados na área. As propriedades de luminescência otimizadas ocorreu devido à maior intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do európio com emissão na região do vermelho, apresentando assim, propriedades promissoras para serem aplicados como sensores biológicos na biomedicina.

Palavras-chave: filmes híbridos, quitosana, ZnAl_2O_4 , $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, biomedicina.

Preparation and characterization of chitosan hybrid films from ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ for Application in Biomedicine

Given the current global need to develop materials that present new clinical applications in medicine, especially in imaging, have given prominence by the scientific community, the development of hybrid materials formed by combining optimized properties between inorganic nanoparticles and a polymer matrix. Thus, the surface of the inorganic nanoparticles of ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ were modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane silane agent to improve the interaction among the inorganic/organic compound. Subsequently, the nanoparticles were used as filler for the development of hybrid films of chitosan/ ZnAl_2O_4 and chitosan/ $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ obtained by the solvent evaporation method at concentrations of 1:1, 1:3 and 1:5, respectively. Both inorganic nanoparticles of ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ as the hybrid films were characterized by XRD, SEM, FTIR; TGA/DTA and excitation and emission Spectroscopy. By XRD diffractograms it was observed that both nanoparticles (NPs) of ZnAl_2O_4 as luminescent nanoparticles (NPLs) of $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ showed the phase of ZnAl_2O_4 . The hybrid films of chitosan/ ZnAl_2O_4 and chitosan/ $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ showed peaks associated with ZnAl_2O_4 and bands relating to chitosan. The FTIR spectra of NPs of ZnAl_2O_4 and NPLs of $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ revealed the presence of bands ZnAl_2O_4 . For the hybrid films of chitosan/ ZnAl_2O_4 and chitosan/ $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ it was observed the tendency for the band that confirms the formation of ZnAl_2O_4 and bands of chitosan overlapping bands of silane agent groups. By TGA/DTA curves it was seen that the addition of nanoparticles of ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ caused an increase in thermal stability of the hybrid films of chitosan/ ZnAl_2O_4 and chitosan/ $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ as compared to chitosan films. ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$. By SEM it was observed that agglomerates and nanoparticles of ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ showed appearance irregular shape and variable and the presence of a few pores. The hybrid films of chitosan/ ZnAl_2O_4 and chitosan/ $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ showed a protruding structure, with clusters on the surface and encapsulated in chitosan. By means of the emission and excitation Spectra was observed that the hybrid films of chitosan/ ZnAl_2O_4 and chitosan/ $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ presented promising luminescent properties for application in the field. The optimized luminescence properties occurred due to the greater intensity of transition of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ of the Europium with emission in the red region, presenting thus promising properties for application as biological sensors in biomedicine.

Keywords: hybrid films, chitosan, ZnAl_2O_4 , $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$, biomedicine.

SIMBOLOGIA E ABREVIATURA

Ag - prata

APTES - 3-aminopropiltrióxissilano-quitosana

Au – ouro

BCP - fosfato de cálcio bifásico

CDHA - hidroxapatita de cálcio deficiente

COOH- grupos carboxílico

CP - fosfato tricálcico

DTG - derivada da curva (TGA)

DRX - difração de raios X

Eg - gap de energia

Er³⁺ - íon érbio

Eu - európio

Fd3m - estrutura cúbica de face centrada

FTIR - espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

GlcN - β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose

GlcNAc – unidade de repetição da quitina β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose

GPTMS - γ – (glicidopropil)trimetoxissilano

Hap – hidroxapatita

HOIs – híbridos orgânico-inorgânicos

[H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃] - 3-aminopropiltrimetoxissilano

kDa – quilo Dalton

LabSMac - Laboratório de Síntese dos Materiais Cerâmicos

Ln - íons lantanídeos

m/v – massa/volume

MEV - microscopia eletrônica de varredura

(GlcNAc ou NAG)-N-acetilglicosamina ou N-acetilglucosamina

NH₂ - grupamento amino

NH³⁺ - grupos amina protonados

NHCOCH₃ - grupo acetamido

(Qs/NPs) - filme híbrido quitosana/ZnAl₂O₄

NPLs - nanopartículas luminescentes de ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O₄

NPs - nanopartículas de ZnAl₂O₄

PEG – poli(etileno glicol)

PGA - poli (ácido glutâmico)

pH - potencial hidrogeniônico

PLA - poli (ácido láctico)

PLGA - poli (ácido láctico-co-glicólico)

Qs- quitosana

R21 - áreas relativas sob os picos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

TGA/DTA – análise termogravimétrica/ análise térmica diferencial

v/v – volume/volume

Yb³⁺ - íon itérbio

Zn- zinco

ZnS – sulfeto de zinco

ZnAl₂O₄ - aluminato de zinco

ZnO – óxido de zinco

Δ– variação

Δ temp - variação de temperatura

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição, interações e estrutura de materiais híbridos.	44
Tabela 2 - Quantidade de NPs/NPLs e de quitosana (Qs) usadas para preparar os filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5.....	51
Tabela 3 - NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas.	67
Tabela 4 - filme de Qs.....	68
Tabela 5 - Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:1.....	68
Tabela 6 - Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:3.....	69
Tabela 7 - Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:5.....	69
Tabela 8 - NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas.	72
Tabela 9 - Filme de Qs.....	73
Tabela 10 - Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1.....	73
Tabela 11 - Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3.....	74
Tabela 12 - Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5.....	74
Tabela 13 - Variação de temperatura e perda de massa para: NPs de $ZnAl_2O_4$, NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, filme de Qs, filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.....	82
Tabela 14 - Comprimento de onda e Intensidade dos espectros de excitação das NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.....	90
Tabela 15 - Comprimento de onda e Intensidade dos espectros de emissão das NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.....	92
Tabela 16 - Intensidade máxima da banda larga referente à transição entre os íons $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}/Qs$ e das transições intraconfiguracionais finas do Eu^{+3} nos espectros de excitação das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.....	94
Tabela 17 - Intensidade máxima da banda larga referente à transição entre os íons $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}/Qs$ e das transições intraconfiguracionais finas do Eu^{+3} nos espectros de emissão das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da quitina.....	24
Figura 2 - Estrutura química da quitosana.....	24
Figura 3 - Locais onde podem ocorrer possíveis reações na quitina e quitosana.....	25
Figura 4 - Formas à base de quitosana que podem ser usadas em diferentes aplicações biomédicas.....	28
Figura 5 - Estrutura esquemática do cristal $ZnAl_2O_4$	33
Figura 6 - Fotografia de filme polimérico de PHB: 5%Eu (tta) ₃ , irradiado com lâmpada ultravioleta, sob excitação em 366 nm.....	38
Figura 7 - Espectro de emissão de um filme de PHB dopado com Eu (tta) ₃	39
Figura 8 - Esquema que representa os níveis de energia do íon Eu^{3+}	39
Figura 9 - Exemplos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.....	42
Figura 10 - Esquema de diferentes tipos de (HOIs): a) ocorre a incorporação apenas “física” de partículas inorgânicas em polímeros orgânicos; b) formação de ligações químicas através de redes interpenetrantes (IPNs); c) formação de ligação covalente com as cadeias poliméricas; d) Polímeros híbridos.....	43
Figura 11 - Esquema que representa as etapas da metodologia empregada.....	48
Figura 12 - Fluxograma da modificação de superfície das NPs e NPLs com o 3-aminopropiltrimetoxissilano.....	50
Figura 13 - Fluxograma do processo de obtenção dos filmes.....	53
Figura 14 - Visualização macroscópica apresentando: (a) transparência do filme de Qs; (b) translucidez do filme Qs/NPLs na concentração de 1:1 e, (c) opacidade do filme Qs/NPLs na concentração de 1:5.....	56
Figura 15 - Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs preso com o clipe, (b) filme de Qs após a retirada do clipe.....	57
Figura 16 - (a) Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs/NPLs na concentração de 1:1 preso com o clipe, (b) filme de Qs/NPLs na concentração de 1:1 após a retirada do clipe.....	58
Figura 17 - Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs/NPLs na concentração de 1:5 preso com o clipe, (b) filme de Qs/NPLs na concentração de 1:5 após a retirada do clipe.....	58
Figura 18 - Fotografia do filme Qs/NPLs, irradiado com lâmpada ultravioleta, sob excitação em 366 nm.....	59

Figura 19 - DRX: (a) padrão do $ZnAl_2O_4$, (b) $ZnAl_2O_4$ e (c) $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$	60
Figura 20 - DRX: (a) padrão de Qs, (b) filme de Qs, (c) padrão do $ZnAl_2O_4$, (d) filme de Qs/NPs na concentração de 1:1, (e) filme de Qs/NPs na concentração de 1:3, (f) filme de Qs/NPs na concentração de 1:5.....	61
Figura 21 - DRX: (a) padrão da Qs, (b) filme de Qs, (c) padrão do $ZnAl_2O_4$, (d) filme Qs/NPLs na concentração de: 1:1, (e) filme Qs/NPLs na concentração de 1:3, e (f) filme Qs/NPLs na concentração de 1:5.....	63
Figura 22 - FTIR: (a) NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, (b) filme de Qs, (c), (d) e (e) filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente.....	65
Figura 23 - (a) FTIR: NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, (b) filme de Qs, (c), (d) e (e) filmes híbridos Qs/NPLs; nas concentrações de 1:1; 1:3, e 1:5, respectivamente.....	71
Figura 24 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme de Qs.....	76
Figura 25 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) das NPs de $ZnAl_2O_4$, como recebidas.	77
Figura 26 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas.	77
Figura 27 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:1.....	79
Figura 28 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:3.....	79
Figura 29 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:5.....	80
Figura 30 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1.....	80
Figura 31 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3.....	80
Figura 32 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5.....	81
Figura 33 - MEV das NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas (a) aumento 1000x e (b) aumento 2000x.	83
Figura 34 - MEV das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas (a) aumento 1000X e (b) 2000X.....	84
Figura 35 - MEV do filme de Qs (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.....	85

Figura 36 - MEV do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:1: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.....	86
Figura 37 - MEV do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:3: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.....	86
Figura 38 - MEV do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:5: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.....	87
Figura 39 - MEV do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.....	87
Figura 40 - MEV do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.....	87
Figura 41 - MEV do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.....	88
Figura 42 - Filme de Qs: (a) espectro de excitação, (b) espectro de emissão.....	88
Figura 43 - Espectros de excitação: (a) NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, filmes híbridos Qs/NPs; nas concentrações de (b)1:1; (c) 1:3 e (d) 1:5, respectivamente..	90
Figura 44 - Espectros de emissão: (a) NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, filmes híbridos Qs/NPs; nas concentrações de (b)1:1; (c) 1:3 e (d) 1:5, respectivamente..	91
Figura 45 - Espectro de excitação para: (a) NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, filmes híbridos Qs/NPLs; nas concentrações de (b)1:1; (c) 1:3 e (d) 1:5, respectivamente.....	93
Figura 46 - Espectro de emissão para: (a) NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de (b) 1:1, (c) 1:3 e (d) 1:5.....	95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	19
2.1 Biopolímeros	20
2.2 Obtenção e características da quitosana	23
2.2.1 Quitosana como biomaterial	27
2.2 Aluminato de zinco	32
2.3 Európio.....	37
2.4 Materiais híbridos.....	40
3 METODOLOGIA	48
3.1 Materiais	48
3.2 Métodos	48
3.2.1 Preparação das nanopartículas (NPs e NPLs)	49
3.2.2. Modificação de superfície das NPs e NPLs	49
3.2.3 Preparação dos filmes	51
3.2.4 Caracterização das NPs/NPLs e dos filmes.....	54
3.2.4 1 Avaliação da transparência.....	54
3.2.4 2 Avaliação da flexibilidade.....	54
3.2.4.3 Difração de raios X (DRX).....	54
3.2.4.4 Espectrometria vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
3.2. 4.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TGA/DTA).....	55
3.2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
3.2.4.7 Espectroscopia de excitação e de emissão	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Transparência, flexibilidade e medidas físicas dos filmes	56

4.2 Difração de raios X (DRX).....	59
4.3 Espectrometria vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	64
4.4 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TGA/DTG e DTA)	75
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
4.6 Espectroscopia de excitação e emissão.....	88
5 CONCLUSÕES.....	98
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A biomedicina é a ciência que estuda a biologia humana, todos os processos e mecanismos que regulam o funcionamento do organismo humano, suas alterações e formas, e tem por objetivo melhorar a qualidade de vida do ser humano a partir de tecnologias e pesquisas científicas que impulsionem o surgimento de novas aplicações clínicas na medicina (ANTONY et al. 2012).

Uma das áreas de pesquisa que tem demonstrado um progresso permanente é a nanomedicina, onde nanopartículas inorgânicas têm sido usadas em uma variedade de aplicações, sobretudo, no que diz respeito à imagiologia médica (diagnóstico por imagem) e terapia, que têm mostrado um potencial inigualável sobre os sensores tradicionais de diagnóstico, a exemplo de corantes orgânicos (YIN et al. 2011; NAM et al. 2012).

As nanopartículas inorgânicas (NPs) estão emergindo como um dos mais promissores materiais, para aplicações biomédicas em virtude de suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e/ou propriedades eletroquímicas, capacidade de conjugação entre NPs com moléculas ligantes que promovam o direcionamento a células alvo (YANG et al. 2012).

De modo particular, NPs inorgânicas a exemplo do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$), quando dopadas com íons lantanídeos como o európio (Eu) apresentam propriedades de luminescência promissoras, sendo vantajosas para aplicações na imagiologia por causa da profunda penetração no material alvo que decorre da excitação em longos comprimentos de onda, ausência de autofluorescência e resistência contra fotodegradação (NAM et al. 2012).

Assim, o desenvolvimento e aplicação de materiais luminescentes estão em crescente demanda devido a suas múltiplas aplicações, como marcadores biológicos, materiais emissores de luz atuando como fósforos (materiais luminescentes), dispositivos ópticos, formação de filmes poliméricos luminescentes e ainda, aplicados em telas intensificadoras de raios X bem como em nanotecnologia e biomedicina inorgânica (MARTINS e ISOLANI, 2006; KAI et al. 2011).

Diante deste cenário que desponta o grande interesse no desenvolvimento de materiais emissores de luz, a produção de híbridos formados a partir da junção de materiais cerâmicos e poliméricos apresenta-se muito promissor para aplicações biotecnológicas. Sendo assim, os materiais híbridos desempenham avanços

médicos inovadores com a descoberta de genes, entrega de drogas e imagiologia. (SEKHON e KAMBOJ, 2010).

Os híbridos oferecem a oportunidade de combinar as propriedades desejáveis do polímero orgânico, como elasticidade e flexibilidade, com as propriedades dos sólidos inorgânicos, tais como rigidez, resistência química, estabilidade térmica e química (KURAYAMA et al. 2010).

De acordo com Wang et al. (2012a), a preparação de filmes antibacterianos que possam ser aplicados a dispositivos médicos têm-se mostrado como um grande desafio que decorre principalmente devido a eficiência bactericida e infecções que apresentam-se como as complicações mais frequentes da medicina moderna e na área de biomateriais. Neste sentido, filmes poliméricos híbridos formados a partir de materiais com propriedades vantajosas como a quitosana e as nanopartículas de metais, têm sido utilizados para atuar como agente antimicrobiano e antifúngico.

A quitosana apresenta características únicas e vantajosas responsáveis por sua ampla utilização, tais como: carga positiva, conjugação biológica, biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e estrutura molecular linear rígida (NIDHIN et al. 2012). Outras propriedades promissoras do polissacarídeo natural quitosana, consistem na capacidade de formar filmes resistentes, flexíveis, de difícil rompimento, além de promover barreira efetiva ao oxigênio (REIS, 2010).

Desta forma, o desenvolvimento de nanopartículas de $ZnAl_2O_4$ dopadas com íons lantanídeos do tipo európio e, (conjugadas) com moléculas orgânicas como a quitosana permitem a obtenção de filmes híbridos luminescentes (sensores biológicos) híbridos que apresentam-se como um grande avanço clínico e tecnológico na biomédica, para melhorar a qualidade de vida do ser humano por meio do surgimento de novas aplicações clínicas na medicina.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar o filme híbrido de quitosana a partir do ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ visando aplicação na biomedicina

1.2.2 *Objetivos específicos*

- Caracterizar o ZnAl_2O_4 e o $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ (NPs/NPLs) previamente sintetizadas por reação de combustão por: difração de raios X (DRX); microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TGA/DTA); espectroscopia de excitação e de emissão;
- Modificar a superfície das NPs (nanopartículas de ZnAl_2O_4) e das NPLs (nanopartículas luminescentes de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$) com agente silano 3 – aminopropiltrimetoxissilano (APTS);
- Preparar os filmes a partir do ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ usando a quitosana (Qs), como polímero biodegradável, em diferentes concentrações de Qs/ ZnAl_2O_4 e Qs/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$
- Caracterizar os filmes pelas técnicas: DRX; MEV; FTIR; TGA; espectroscopia de excitação e de emissão.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biopolímeros

Os biomateriais são constituídos por diversas classes de materiais. Todavia, nos últimos anos uma classe promissora vêm se destacando por ser extensivamente aplicada à medicina e na biotecnologia despertando grande interesse científico e tecnológico. São os materiais poliméricos que podem ocorrer naturalmente, ser sintetizados ou ocorrer de forma combinada aos naturais e sintéticos, compreendendo a classe de materiais biodegradáveis ou não (GRIGOLON, 2001; FIDÉLES, 2010).

O termo polímero se refere a uma grande molécula formada pela repetição múltipla de moléculas pequenas denominada de monômeros (MARTINS e ISOLANI, 2006). Assim, o termo "poli" significa muitos, e "meros" significa partes (BHATTACHARYA et al. 2009). São, portanto, macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares (SPINACÉ e PAOLI, 2005).

Os polímeros podem ser projetados a partir da organização da sua estrutura macromolecular, permitindo a obtenção de comportamentos diferentes para aplicações específicas. Alguns polímeros naturais, como celulose, algodão e seda, são utilizados em aplicações biomédicas desde o início da civilização. Os polímeros sintéticos vêm sendo utilizados desde 1950, sendo que, os mais conhecidos para aplicações biomédicas são: polimetilmetacrilato, polietileno e poliuretano (TURRER e FERREIRA, 2008).

Devido ao vasto campo de aplicação os materiais poliméricos podem ser usados seja como homopolímeros, copolímeros ou então formulado com aditivos especiais, ou na forma de "blendas" (misturas) e compósitos poliméricos, estes são empregados em substituição aos materiais tradicionais metálicos e cerâmicos, ou são escolhidos exclusivamente pelas suas propriedades (FIDÉLES, 2010).

As propriedades de um polímero são melhoradas em função da introdução de aditivos que, são substâncias utilizadas para baratear o custo do produto final e modificar as propriedades individuais do polímero como: tração, resistência à compressão, abrasão, estabilidade dimensional. Entre os aditivos pode-se citar: agentes de enchimento, plastificantes, estabilizadores, corantes, e retardadores de

chama. Uma vez introduzido os aditivos podem ajudar na melhoria de propriedades a exemplo: da ductilidade, flexibilidade, tenacidade dos polímeros entre outras (BHATTACHARYA et al. 2009).

A natureza usa os polímeros para construção e como parte do mecanismo celular. Os polímeros são uma das classes de materiais mais versáteis e têm mudado nosso cotidiano por várias décadas apresentando importantes aplicações na área médica e engenharia (OLIVEIRA e LIMA, 2006).

Devido à excelente bioatividade, biocompatibilidade e biodegradabilidade dos polímeros naturais estes estão inseridos entre os mais recentes avanços na biotecnologia, medicina e ciência farmacêutica por apresentar diversas aplicações como: sistemas de entrega de drogas dentro do corpo humano, curativos no tratamento de incisões cirúrgicas, queimaduras, feridas, e várias doenças dermatológicas em engenharia de tecidos, além de dispositivos de implante cirúrgico entre outros (VELDE e KIEKENS, 2002; KOLYBABA et al. 2003; NAIR e LAURENCIN, 2006).

Devido as suas diversas aplicações e funcionalidades, especialmente em terapias de liberação controlada de fármaco, os polímeros estão dentre os excipientes (veículos que acompanham o princípio ativo) mais utilizados para a obtenção de formas farmacêuticas. Entretanto, para que o polímero tenha aplicação como carreador de fármaco, deve apresentar: pequena ou nenhuma toxicidade, hidrofobicidade, lubrificidade, uniformidade e energia de superfície que determinam a biocompatibilidade do carreador de fármaco com tecidos e com o sangue, durabilidade, permeabilidade, degradabilidade (OLIVEIRA e LIMA, 2006).

De maneira geral, para que um polímero ou material seja considerado como biodegradável este deve sofrer degradação macromolecular e dispersão in vivo, mas sem a eliminação dos produtos e subprodutos pelo organismo. Polímeros biodegradáveis podem ser atacados por elementos biológicos de forma que a integridade do sistema seja afetada, formando-se fragmentos ou outros subprodutos de degradação, que podem ser removidos do seu local de ação, mas não necessariamente do organismo (FIDÉLES, 2010).

Durante as últimas décadas, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis apresenta-se em progresso com as vantagens de apresentarem boa compatibilidade e propriedades biomédicas preferíveis ao desenvolvimento de dispositivos biomédicos e terapêuticos (WEI et al. 2011).

Recentemente, estudos envolvendo diversas matrizes têm sido realizados visando diferentes aplicações na área de biomateriais e biomédica, a saber: o Poliálcool vinílico (PVA) é um polímero que tem sido intensamente estudado por causa de suas características desejáveis, como por exemplo: biodegradabilidade, biocompatibilidade e solubilidade em água. As membranas de PVA têm sido usadas como sistema de entrega de drogas e dispositivos artificiais biomédicos. No entanto, por apresentar propriedades mecânicas insuficientes têm-se restringido aplicações mais amplas dessa matriz (HUANG et al. 2011).

A literatura mostra que, outros biopolímeros como o poli (etileno glicol) (PEG) tem sido extensivamente usado como um biomaterial por causa de sua baixa toxicidade e baixa imunogenicidade (ZHU et al. 2001). O PEG é um polímero hidrofílico não iônico e apresenta muitas aplicações tanto na bioquímica como na área industrial, por apresentar baixa toxicidade, solubilidade em água, pode ser expelido pelo corpo sem ser metabolizado. A ação suave do PEG na atividade biológica de componentes celulares explica o sucesso deste polímero em aplicações biotecnológicas. Em cristalografia de proteínas, PEG é considerado o agente precipitante mais bem sucedido para a produção de cristais de proteínas. Sendo o polímero mais utilizado em soluções aquosas de moléculas biológicas (ANNUNZIATA et al. 2002).

Outro biopolímero que vem se destacando como matriz devido a suas características para aplicação em biomateriais é o ácido (poli glutâmico) (PGA) pois, este é um polímero natural biodegradável aniônico, comestível e não-tóxico, tanto para seres humanos quanto para o meio ambiente, é solúvel em água, aniônico. Diante disso, esse biopolímero é um forte candidato para várias aplicações industriais, incluindo espessante, agente crioprotetor material transportador de drogas, adesivo biológico (BAJAJ e SINGHAL, 2011).

Por outro lado, poliésteres sintéticos biodegradáveis tais como: poli (ácido láctico) (PLA), poli (ácido glutâmico) (PGA) e seus copolímeros poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA), apresentam um histórico com inúmeras aplicações clínicas. O PLGA é uma das matrizes de maior potencial usada como material de construção para engenharia de tecidos. Copolímeros de PLGA utilizado em aplicações de reparação óssea têm se mostrado biocompatíveis, não-tóxico e não-inflamatórios. No entanto, o PLGA não pode ser utilizado em aplicações de suporte de carga devido a sua baixa resistência mecânica. Assim, uma forma de melhorar as

propriedades mecânicas do PLGA é através da formação de compósitos biodegradáveis formados por hidroxiapatita e compostos orgânicos (PLGA ou colágeno) que são considerados como substitutos temporários de ossos naturais visto que, os compósitos biodegradáveis se assemelham aos ossos naturais na composição, tamanho e morfologia (ZHANG et al. 2009).

Outros polímeros biodegradáveis têm sido explorados para fins de engenharia de tecidos. Estes incluem polímeros sintéticos, tais como poli (caprolactona), ácido poli(ácido láctico)-co-glicólico, poli (etileno glicol), poli (álcool vinílico) e polímeros naturais, como o alginato, colágeno, gelatina, quitina, e quitosana (PETER et al. 2010).

Pesquisas recentes no mundo inteiro reportam a importância dos polímeros naturais biodegradáveis e suas diversas aplicações na área biomédica entre estes se destacam: o colágeno, a celulose modificada e a quitosana que também vem sendo utilizada como matriz em engenharia de tecido.

Dentre estes polímeros biocompatíveis, a quitosana merece destaque, principalmente em função de suas características biodegradáveis, atóxica, de baixo custo, renovável, fungicida, bactericida, imunológica, antitumoral, hemostática e anticoagulante (PETER et al. 2010; AIDER, 2010; MADHUMATHI et al. 2009; JAYAKUMAR et al. 2011).

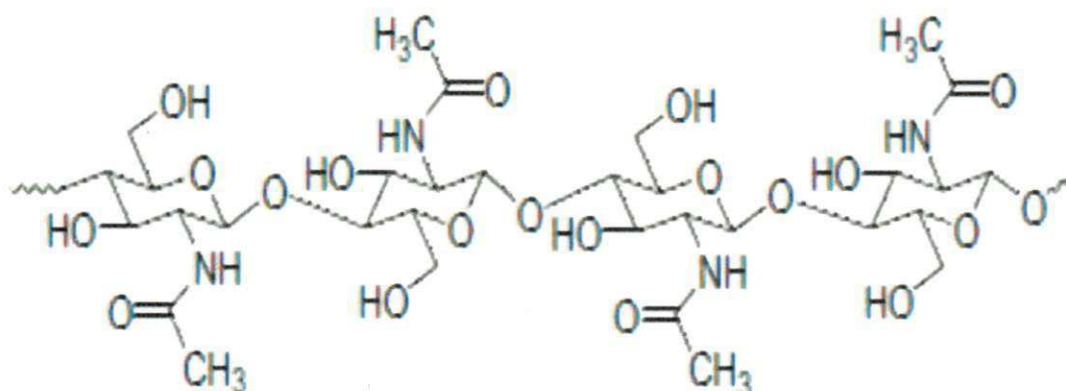
2.2 Obtenção e características da quitosana

A quitosana é obtida através da quitina que é um polissacarídeo encontrado naturalmente, na composição de cascas de crustáceos, insetos, moluscos, órgãos, e fungos (RINAUDO, 2006; DASH et al. 2011; SAJOMSANG et al. 2010). É um polissacarídeo de grande importância, tendo sido identificada pela primeira vez em 1884 (RINAUDO, 2006). Ela consiste de β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose (GlcNAc) como uma unidade de repetição. A desacetilação da quitina produz a quitosana, que é um copolímero de GlcNAc e β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose (GlcN) com um teor GlcN superior a 50% (SAJOMSANG, 2010).

Quanto à diferença estrutural entre os biopolímeros quitina e quitosana, ao se observar suas respectivas estruturas percebe-se a presença de um grupo funcional característico em cada composto polimérico. Enquanto a quitina apresenta em sua estrutura, na posição C₂ o grupo acetamido (-NHCOCH₃), a quitosana apresenta em

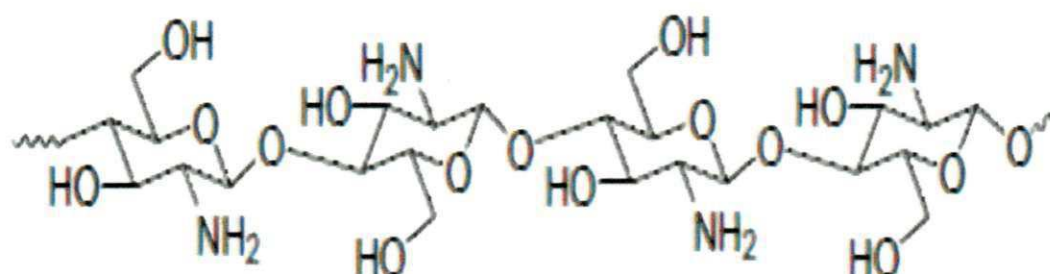
sua estrutura, o grupamento amina ($-\text{NH}_2$) em maiores quantidades e também grupos acetamidos (FIDELÉS, 2010). As Figuras 1 e 2 ilustram a estrutura química da quitina e quitosana, respectivamente.

Figura 1 - Estrutura química da quitina.



Fonte: SAJOMSANG, 2010.

Figura 2 - Estrutura química da quitosana



Fonte: SAJOMSANG, 2010.

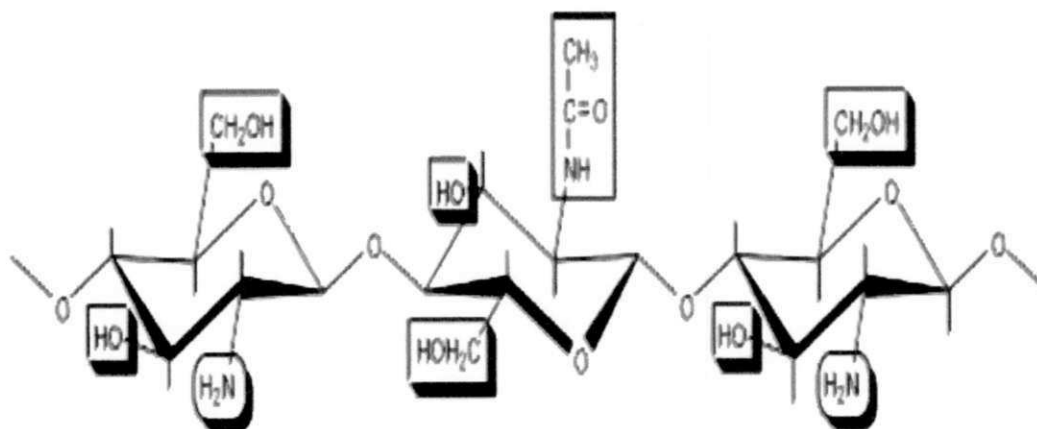
A quitosana é obtida a partir da quitina por hidrólise alcalina com base inorgânica. O processo essencialmente hidrolisa grupos N-acetil aleatoriamente dentro do polímero. Entretanto, a maioria das amostras de quitosana comercialmente disponíveis não apresenta 100% de desacetilação. Este biopolímero é muitas vezes representado pelo seu grau de desacetilação. A capacidade da

quitosana se dissolver e diluir em soluções aquosas é um dos critérios comumente aceito e que é usado para diferenciá-la da quitina (CARREIRA et al.2010).

Contudo, a quitina é insolúvel em água e em quase todos os solventes orgânicos, enquanto que, a quitosana é solúvel em soluções de ácidos orgânicos diluídos, tais como ácido acético, fórmico, succínico e láctico em pH baixo (SAJOMSANG, 2010). Por causa da morfologia semicristalina da quitina, a quitosana obtida por reação no estado sólido tem uma distribuição heterogênea de grupos acetil ao longo das cadeias (JAYAKUMAR et al. 2010).

Os polissacarídeos quitina e quitosana apresentam grupos amino e hidroxila, que após sofrerem modificações químicas revelam melhoria na solubilidade. Desse modo, algumas reações podem ocorrer para a modificação química destes polissacarídeos como eterificação, esterificação, copolimerização (PILLAI et al. 2009). Assim, a presença de uma alta porcentagem de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica da quitosana permite inúmeras modificações químicas, como imobilização de agentes quelantes, quaternização, carboxilação, acilação, sulfonação, amidação, formação de complexo polieletrólítico, etc (MELO, 2010). Na Figura 3 são ilustrados os grupos funcionais onde podem ocorrer possíveis reações na quitina e quitosana.

Figura 3 - Locais onde podem ocorrer possíveis reações na quitina e quitosana.



Fonte: PILLAI et al. 2009.

A quitosana é um polímero semicristalino que é obtido através da desacetilação completa da quitina de baixa massa molar (CARTIER et al.1990). Por meio da difração de raios X observa-se que, a quitosana apresenta uma célula

Este polímero apresenta natureza catiônica única em meio ácido. Apresentando propriedades que são regidas principalmente pelo grau de desacetilação, determinada a partir da quantidade relativa de grupos acetil e amina. Desse modo, a determinação do grau de desacetilação é essencial para estudar as estruturas químicas e prever aplicações da quitosana. Estudos demonstram que o grau de desacetilação e o peso molecular da quitosana têm afetado significativamente seu caráter nos sistemas de distribuição de drogas terapêuticas e inteligentes (KASAAI, 2010).

O grau de desacetilação também está relacionado ao grau de cristalinidade e variações nas interações hidrofóbicas na quitosana. Pois, as interações hidrofóbicas em última análise, controlam o carregamento e liberação de características de matrizes de quitosana. Quanto à estrutura, têm-se observado que a quitosana forma uma estrutura irregular se a desacetilação da quitina for feita normalmente no estado sólido. E ocorre em consequência da natureza semicristalina do polímero inicial (GUPTA e JABRAIL, 2006).

O termo quitosana compreende um grande grupo de polímeros, os quais diferem no seu grau de N-desacetilação (40-98%) e peso molecular de (50-2000 kDa), quitosana com um peso molecular inferior a 50 kDa, é geralmente conhecida como oligo quitosana (CASETARI et al. 2012).

A quitosana apresenta grau de acetilação típico de menos de 0,35. É, portanto, um copolímero composto de glucosamina e N-acetilglucosamina. Todavia, as propriedades físicas da quitosana dependem de uma série de parâmetros tais como: o peso molecular, grau de desacetilação, a sequência dos aminoácidos, grupos acetamido e da pureza do produto (PILLAI et al. 2009).

A quitosana analisada sob o ponto de vista químico é uma macromolécula com predominância de grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), onde a eletronegatividade dessas ligações gera sítios de alta polaridade. Essa característica associada aos grupos acetamido, que também são polares, caracteriza assim um material com alto grau de hidrofiliabilidade e baixa estabilidade estrutural (ASSIS, 2010).

2.2.1 Quitosana como biomaterial

A história da quitosana remonta ao século XIX, quando foram discutidas as formas de desacetilação do polímero natural quitina em 1859 por *Rouget*. Durante os 20 últimos anos, uma quantidade substancial de trabalhos sobre a quitosana tem sido relatados bem como, seu uso potencial em várias aplicações. Polímeros de quitosana são derivados de polissacarídeos amino que têm estruturas únicas e propriedades de funcionalidade altamente sofisticadas e amplas aplicações na área biomédica e industrial (DASH et al. 2011).

A quitosana é um biopolímero policatiônico obtido pela desacetilação alcalina da quitina. As propriedades físicas, químicas e mecânicas da quitosana a torna ideal para diversas aplicações a saber: aplicações farmacêuticas e biomédicas em hemodiálise, pele artificial, curativos, e sistemas de entrega de drogas (SAGNELLA e MAI-NGAM, 2005).

Este biopolímero tem sido amplamente empregado para aplicações biomédicas pois este, é considerado adequado como um material funcional devido à sua alta biocompatibilidade, biodegradabilidade, antigenicidade e pela não-adsorção de proteínas (PETER et al. 2010; AIDER, 2010). As propriedades importantes desse biopolímero como a não toxicidade, propriedades antimicrobianas e hidratante, contribuem para sua aplicação na cicatrização de feridas (MADHUMATHI et al. 2009; JAYAKUMAR et al. 2011).

A quitosana é cada vez mais usada para imobilizar enzimas. Assim, nos últimos anos, muitos derivados da quitosana foram sintetizados para melhorar sua solubilidade, mucoadesividade e propriedades de imunoestimulador. A quitosana através de suas propriedades mucoadesivas abre as junções entre células do tecido epitelial que ajuda a estimular a absorção de proteína e antígeno no epitélio (AMIDI, 2010).

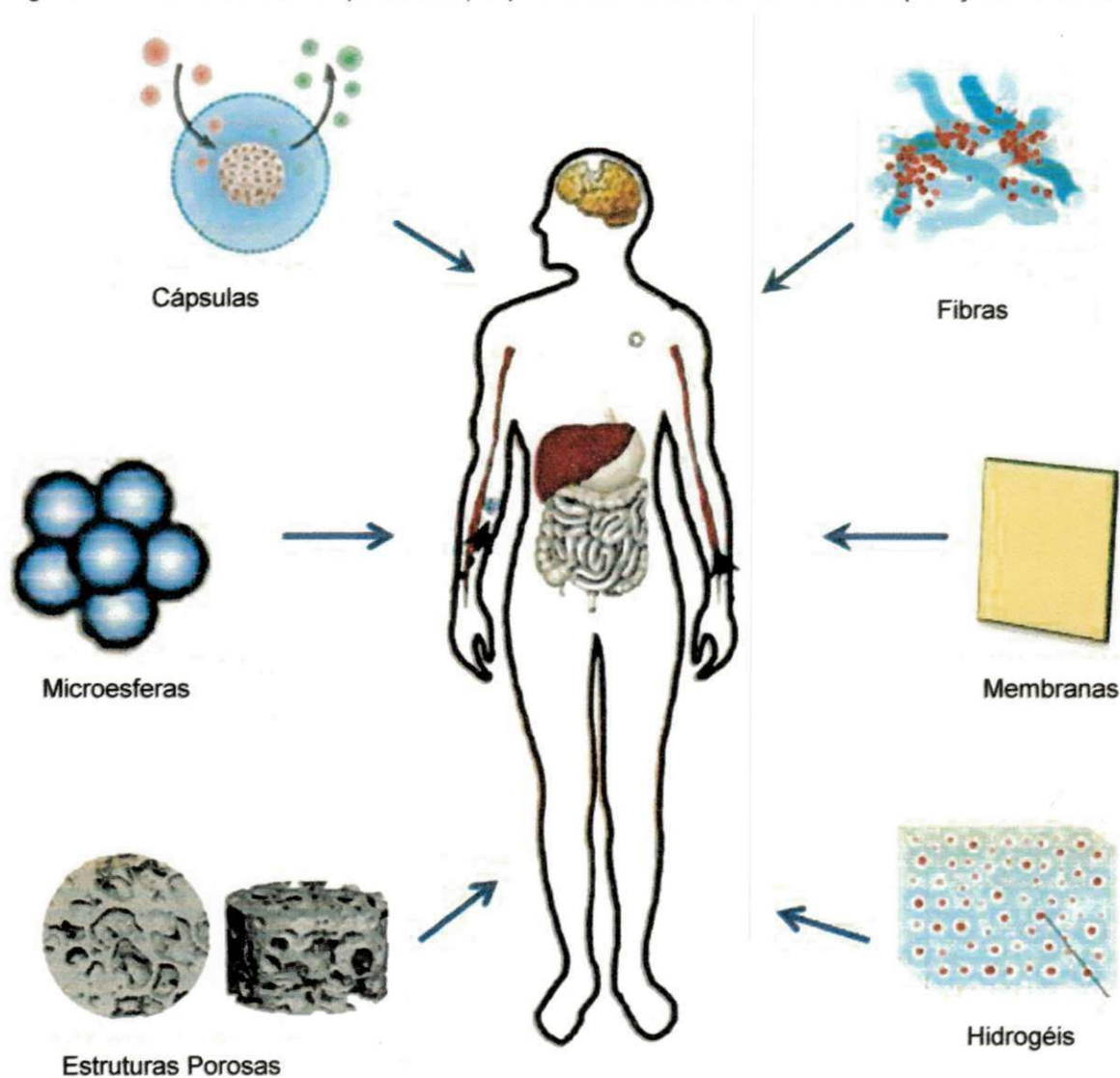
A alta hidrofiliabilidade da quitosana, devido ao grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica, permite sua utilização como biomaterial (MELO, 2010). Este biopolímero é promissor devido sua grande versatilidade, que consiste na facilidade de transformação em hidrogéis, esponjas, membranas, nanofibras, micro/nanopartículas (JAYAKUMAR et al. 2011). A quitosana também apresenta capacidade filmogênica (PARK, 2010).

A versatilidade química da quitosana resulta principalmente da presença dos

A versatilidade química da quitosana resulta principalmente da presença dos grupos amina em sua estrutura, os quais oferecem muitas possibilidades de modificações, como: N-acetilação, N-alquilação, N-carboxilação, N-sulfonação e formação de bases de *Schiff* com aldeídos e cetonas (GONSALVES et al. 2011).

Mediante a Figura 4 verificam-se as várias formas de transformação da quitosana para diferentes aplicações biomédicas.

Figura 4 - Formas à base de quitosana que podem ser usadas em diferentes aplicações biomédicas.



Fonte: Adaptado de OSORIO, 2007.

Devido às várias formas de transformação da quitosana e por esta ser um polieletrólito catiônico, que tem seus grupos amina protonados (NH^{3+}), a quitosana apresenta diversas aplicações na área de biomateriais. A presença dos grupos

A quitosana apresenta grupos químicos amina na sua estrutura que promove sua ligação com as proteínas séricas que reconhecem receptores específicos que estão presentes em vários tipos de células cancerosas (BOCA et al. 2011). Desse modo, a quitosana, é também um polímero de grande interesse em aplicações farmacêuticas, pois, pode ser conjugada com entidades químicas diversas, mediante os grupos amina primários (SLÜTTER et al. 2010).

Complexos de quitosana e quelatos de metais com ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} tem-se mostrado como candidatos promissores como novos agentes antimicrobianos e antifúngicos em relação à quitosana pura e sais de metais individuais e podem ser utilizados na área de alimentos, cosméticos e têxteis (WANG et al. 2012b).

Segundo Pontes e Thiré (2012) filmes poliméricos contendo nanopartículas de prata, têm sido amplamente utilizados para impedir o ataque de um amplo espectro de microrganismos e, para reduzir infecções em curativos bioativos a base de quitosana.

Ao se tratar de aplicativos de entrega de drogas o polissacarídeo quitosana tem sido um dos materiais mais estudados até o momento (MENON et al. 2011). Além disso, a quitosana pode ser usada como conservante de alimentos seja pela adição direta ou pelo seu uso incorporado a materiais de embalagem visto que, este biopolímero apresenta atividade contra bactérias, leveduras e fungos (PARK et al. 2010).

Neste contexto, vários trabalhos de pesquisa têm mostrado que membranas formadas a partir deste polímero apresenta aplicações como curativo cirúrgico, na regeneração de tecidos e aplicações de liberação controlada de fármacos (OSÓRIO, 2007).

Contudo, tem sido demonstrado por meio de estudos que a atividade antimicrobiana varia consideravelmente com o tipo de quitosana, o grau de desacetilação, o peso molecular, o organismo-alvo e as condições do meio no qual ele é aplicado, especialmente potencial hidrogeniônico (pH), força iônica e presença de solutos suscetíveis de reagir com a quitosana através da interação eletrostática e/ou ligação covalente que pode bloquear completamente a reatividade do grupo amino ativo (AIDER, 2010).

Diante disso, a aplicação da quitosana e materiais à base de quitosana tem se mostrado limitado pois esta apresenta baixa solubilidade e reatividade, ligações fortes de hidrogênio intra e intermoleculares em meio aquoso. Apresentando um pKa

de aproximadamente 6,5 em grupos amina. A quitosana é insolúvel em pH neutro, mas é solúvel se carregada positivamente em pH ácido (AGRAWAL et al. 2010). Devido ao fato da quitosana apresentar maior disponibilidade de grupos amino primários sob leves condições ácidas ($\text{pH} < 6,5$), esses grupos podem ser protonados para formar uma carga positiva favorecendo suas propriedades antibacterianas (SAJOMSANG, 2010).

A quitosana pode servir também como uma matriz para o crescimento tridimensional de tecidos, fornecendo potencialmente para a célula do tecido reconstrução e proliferação. No entanto, a quitosana tem baixa integridade mecânica e degrada de forma rápida. Muitos estudos têm sido realizados sobre a concepção e fabricação da quitosana baseada em sistemas híbridos por modificar quimicamente os grupos amino e/ou hidroxila, a fim de alcançar melhores propriedades mecânicas bem como, favorecer as propriedades biológicas (VERMA et al. 2011).

A eficiência na formação de híbridos aplicados na área de biomateriais e biomédica já vêm sendo reportados em diversos trabalhos.

Shirosak et al. (2009) prepararam híbridos pelo método de evaporação do solvente formados pela mistura entre quitosana/ γ – (glicidopropil) trimetoxisilano (GPTMS), com composições molares variadas de GPTMS de 0,1; 0,5; 10; 15; 20 molar para quantidades fixas de quitosana de 1,0 molar. Foi possível obter híbridos de 0,07 mm de espessura, transparentes e flexíveis, independentemente da composição avaliada. Entretanto, os híbridos de concentrações de GPTMS de 15 e 20 molar apresentaram-se ligeiramente quebradiços. Os valores dos parâmetros mecânicos avaliados indicaram que o endurecimento significativo dos híbridos foi obtido pela adição de GPTMS. Já a adesão e proliferação dos osteoblastos cultivados na superfície dos híbridos de quitosana/GPTMS formaram uma matriz fibrilar extracelular com numerosas estruturas globulares de fosfato de cálcio, sendo candidatos promissores para materiais que promovem a regeneração óssea.

Madhumathi et al. (2009) prepararam membranas de quitosana pelo método de evaporação do solvente a temperatura ambiente, posteriormente as membranas de quitosana/HAp foram preparadas pelo método de embebição úmida das membranas de quitosana em soluções de CaCl_2 (pH 7,4) e Na_2HPO_4 . Os resultados mostraram que a deposição de HAp ocorreu na superfície de membranas de quitosana dentro de curto período de tempo, (2h). Excelentes resultados de

biocompatibilidade propõem que estas membranas podem ter potenciais aplicações em engenharia de tecidos.

Lei et al. (2011) reportaram a obtenção de um filme híbrido orgânico-inorgânico formado a partir do gel formado entre o 3-aminopropiltriétoxissilano-quitosana (APTES-CS) para ser aplicado como um biossensor na imobilização *in situ* da glicose-oxidase (GOx), a obtenção do filme ocorreu através da combinação do processo sol-gel e electrodeposição homogênea nos eletrodos de Au e Pt. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que, o eletrodo constituído pelo híbrido GOx-APTES-CS/Au apresentou alta sensibilidade, curto tempo de resposta e impressionante estabilidade para a detecção de glicose. Um melhor desempenho foi observado através do biossensoriamento do GOx-APTES-CS/Pt em relação ao GOx-APTES-CS/Au, esperam-se ainda encontrar amplas aplicações na electrodeposição de outros híbridos orgânico-inorgânico e imobilização de outras biomacromoléculas.

Wang et al. (2012a) prepararam com sucesso filmes de quitosana/polivinilpirrolidona (PVP) dopados com nanopartículas de prata (Ag), os filmes foram preparados pelo método de revestimento por imersão feito por tratamento térmico. Os resultados obtidos mostraram boa compatibilidade celular, quando a concentração das nanopartículas de Ag, não foi maior que 0,25 mmol, além disso, os filmes apresentaram boas propriedades antibacterianas, apresentando-se uniformes e lisos, características estas favoráveis à resistência da adesão bacteriana, sobretudo no combate a, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, sendo utilizados em aplicações como dispositivos médicos.

Pontes e Thiré (2012) reportaram a obtenção de membranas de quitosana/nanopartículas de prata pela técnica de evaporação do solvente. As nanopartículas foram produzidas "*in situ*" por redução química do sal de AgNO₃ e borohidreto de sódio (NaBH₄) como precursor da prata e agente redutor, respectivamente. Foram analisadas membranas com concentrações de 1 – 5 mM de AgNO₃. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que, a técnica de produção "*in situ*" das nanopartículas de prata mostrou-se promissora para produção de curativos bioativos à base de quitosana. Outro resultado promissor deu-se pela redução da prata iônica para prata metálica que possibilitam o uso destas membranas como curativos para prevenção de infecções.

Araújo et al. (2012a) obtiveram filmes híbridos de quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ (Qs/NPLs) na concentração de 1:1 em massa a partir das nanopartículas de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$ modificadas a superfície com o 3-aminopropiltrimetoxissilano, os filmes foram obtidos pelo método de evaporação do solvente. Os resultados indicaram que, os filmes, apresentaram flexibilidade e boa dispersão das nanopartículas inorgânicas na matriz quitosana. Os autores estudaram ainda, as transições do európio e obtiveram resultados de emissão e excitação nos filmes luminescentes e verificaram que a modificação da superfície das nanopartículas luminescentes não interferiram nas linhas espectrais das NPLs indicando que, o filme híbrido Qs/NPLs é promissor para ser aplicado como um futuro marcador luminescente em aplicações na área de biomateriais, sobretudo devido as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ intensa, com emissão na região do vermelho.

2.2 Aluminato de zinco

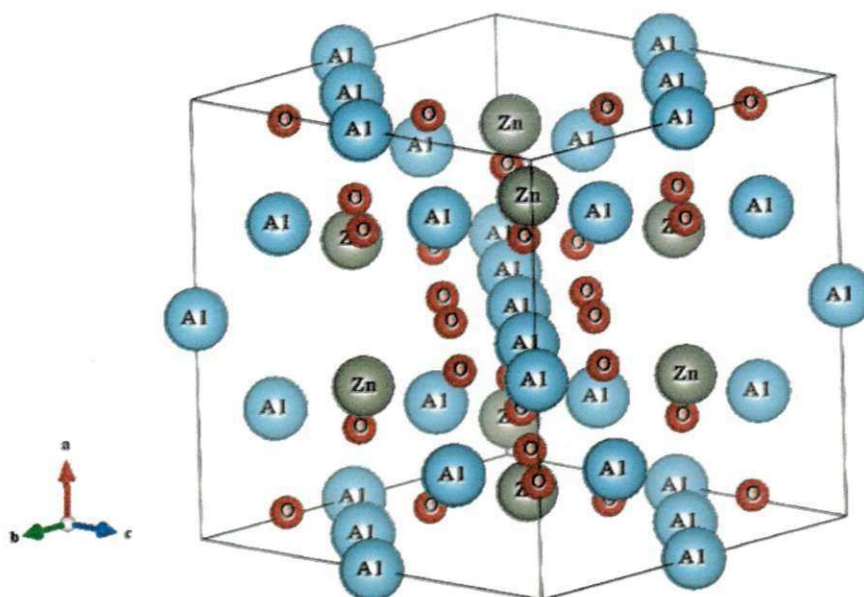
O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é um material inorgânico com estrutura tipo espinélio como ilustrado na Figura. 5. O ZnAl_2O_4 , é dotado de estabilidade química e estrutural sendo altamente eficiente na emissão de luz quando dopado com íons lantanídeos (Ln) (SILVA et al. 2011), além destas propriedades apresenta também, resistência química e atraentes propriedades catalíticas, mecânicas, térmicas e ópticas, (VISINESCU et al. 2011). Sendo amplamente utilizado na área cerâmica, eletrônica e catalítica (GARCÍA-HIPÓLITO et al. 2004; KUMAR et al. 2012; SILVA et al. 2011). Emerge como um dos semicondutores de melhor banda larga ($E_g = 3,8$ eV) o que o torna atraente para aplicações óptico eletrônicas (SAMPATH e CORDARO, 1998; DAVAR e SALAVATI-NIASARI, 2011; KUMAR et al. 2012).

Este espinélio é um composto conhecido por apresentar uma estreita estrutura cúbica de face centrada com grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ em que, cada célula unitária contém 32 átomos de oxigênio, apresentando 16 sítios octaédricos ocupados por Al e 8 sítios tetraédricos ocupados por Zn, como pode ser visto através da Fig. 5.

O ZnAl_2O_4 é um semicondutor policristalino e transparente para a luz, possuindo comprimentos de onda de 320 nm, sendo muito atraente para dopagem com íons lantanídeos em virtude de suas propriedades luminescentes únicas resultantes das propriedades de estabilidade e rendimentos quânticos de emissões

com íons lantanídeos em virtude de suas propriedades luminescentes únicas resultantes das propriedades de estabilidade e rendimentos quânticos de emissões elevados (KUMAR et al. 2012).

Figura 5 - Estrutura esquemática do cristal $ZnAl_2O_4$.



Fonte: Kumar et al. 2012.

O aluminato de zinco é adequado para uma variedade de aplicações, tais como: dispositivo fotoeletrônico que opera na região ultravioleta (CHEN et al. 2010), suportes catalíticos para processos de alta temperatura (CHENG et al. 2006) e como material hospedeiro para dopagem de íons de transição na fabricação de pigmentos (FUMO et al. 1996; CHEN et al. 2002).

De modo particular, o espinélio ($ZnAl_2O_4$) dopado com íons lantanídeos é extremamente viável do ponto de vista tecnológico, pois estes íons exibem uma fluorescência extremamente intensa e longa (JULIÁN-LOPEZ et al. 2008). Este espinélio apresenta maior facilidade de dopagem em relação a outros semicondutores à base de enxofre como, por exemplo, o ZnS devido aos óxidos serem quimicamente inertes (BARROS et al. 2005).

Diante disso, o $ZnAl_2O_4$ é uma matriz hospedeira que permite a dopagem com íons lantanídeos. Feito a dopagem é difícil determinar se o íon lantanídeo (Ln) irá substituir os íons de zinco nos sítios tetraédricos ou octaédricos. Visto que, os raios iônicos dos íons Ln são mais semelhantes ao Zn^{2+} . Por outro lado, a coordenação

monitores eletroluminescentes, monitores de tela plana e painéis display de plasma colorido. Em que, óxidos de terras raras dopados são alguns dos materiais luminescentes mais promissores. Dessa forma, tem havido um crescente interesse em estudos de materiais nano cristalinos dopados com lantanídeos de diâmetros de partículas menores que 100 nm (CHENG et al. 2006).

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram desenvolvidos visando à obtenção de materiais com elevada área superficial. Para tanto, diversas rotas de produção química do aluminato de zinco vêm sendo utilizados em escala de laboratório. Entre os vários métodos de síntese dos pós de $ZnAl_2O_4$, podemos citar: síntese hidrotérmica (STREK et al. 2000, CHEN et al. 2010), spray pirólise ultra-sônica (GARCÍA-HIPÓLITO et al. 2003), sol-gel (DAVAR e SALAVATI-NIASARI, 2011; DAVIS et al. 2012), Pechini (SILVA et al. 2011), co-precipitação (FARHADI e PANAHANDEHJOO, 2010; OKAL e ZAWADZKI, 2011), solvotérmico (STASZAK, ZAWADZKI et al. 2010), combustão (IANOS et al. 2012; ALVES et al. 2013).

Entretanto, entre todos os métodos químicos, a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica promitente para a preparação de pós de $ZnAl_2O_4$. Onde, a reação é induzida termicamente entre um oxidante (geralmente anions de nitrato) e combustível redutor (uma molécula orgânica que inflama a reação) e proporciona uma distribuição homogênea de nanopartículas de óxido e maior área superficial (VISINESCU et al. 2011). Assim, a reação de combustão permite a obtenção de pós com elevado grau de pureza, pequeno tamanho de partículas e possibilidade de produção em escala piloto, visto ser uma reação rápida (COSTA et al. 2006).

Trabalhos têm reportado a obtenção de $ZnAl_2O_4$ dopado com ions lantanídeos entre os quais podemos citar:

Strek et al. (2000) sintetizaram pós nanoestruturados do $ZnAl_2O_4:Eu^{+3}$ pela técnica hidrotermal. Os resultados demonstraram que os autores obtiveram nanopós monofásicos com dispersão alta de cristalito. O espinélio após calcinado aumentou de tamanho e exibiu espectro de emissão de forma não homogênea. Contudo, após o aquecimento passou a ter uma estrutura de forma cristalina ordenada. Por conseguinte, a morfologia dos pós foram diferentes. Tal fato deu-se, devido a estes terem sido preparados por duas técnicas diferentes de *doping*. Primeiro, a temperatura de 500°C onde os nanocristais apresentaram tamanho de cristalito de 8

nm e a 1000°C de 15 nm. Já o tempo de vida de emissão foi maior para a temperatura de 1000°C.

García-Hipólito et al. (2003) reportaram a obtenção de filmes finos fotoluminescentes de aluminato de zinco dopado com európio ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+3}$) nas proporções de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 %, através da técnica de spray pirólise ultrassônica. Onde, temperaturas diferentes dos substratos e concentrações de dopantes pulverizados foram estudados. Foi visto que, para baixas temperaturas de substrato os filmes depositados se apresentaram amorfos. Quando a temperatura do substrato foi aumentada em 500°C alguns picos correspondentes à fase hexagonal de ZnO apareceram. Já para a temperatura de 550°C, a estrutura cristalina dos filmes de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+3}$ apresentaram as primeiras fases correspondentes a estruturas cúbica centrada. Foi observada luminescência vermelha característica do íon Eu^{+3} para os filmes produzidos. A hipersensibilidade da transição proibida por dipolo-elétrico foi dominante resultando em uma transição ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

Lou e Hao (2004) prepararam pela técnica de spray pirólise a pressão ambiente filmes finos de aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) dopado com os lantanídeos Eu, Tb e Tm. Os autores observaram que, o filme fino contendo íons Tb^{+3} e Tm^{+3} exibiram catodoluminescência nas cores verde e azul, respectivamente. Para os filmes dopados com európio, ambas as linhas de emissão foram vermelhas entretanto, uma banda de emissão larga azul-verde foi observada correspondente ao Eu^{+2} . Para o íon Eu^{+3} observou-se bandas estreitas oriundas de transições proibidas $4f \rightarrow 4f$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) de dipolo elétrico. Por conseguinte, foi visualizado a principal linha de emissão em 616 nm correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Barros et al. (2005) sintetizaram pós de $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$, com x assumindo os valores 0,025, 0,05, 0,075 e 0,1 mol por reação de combustão e obtiveram pós com a fase majoritária do espinélio $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+3}$ e traços de fases secundárias que foram identificadas como EuAlO_4 e ZnO. O $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+3}$ obtido por reação de combustão onde os pós produzidos apresentaram elevado grau de pureza e pequeno tamanho de partículas além de homogeneidade química.

Cheng et al. (2006) sintetizaram o aluminato de zinco dopado com európio usando o método de coprecipitação e homogeneização com o surfactante, seguido de aquecimento dos precursores precipitados resultantes a 900°C. As propriedades obtidas incluíram área de superfície elevada (até $93,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mesoporosidade e distribuição de tamanho de poros relativamente estreita, tornando-o um material

promissor para aplicação no desenvolvimento de catalisadores estáveis termicamente e suportes de catalisadores para processos de alta temperatura.

Melo et al. (2008) sintetizaram o $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ por reação de combustão e analisaram sua aplicabilidade como marcador luminescente de alta estabilidade térmica. O aluminato de zinco dopado com európio sintetizado apresentou apenas picos correspondentes à fase ZnAl_2O_4 . Por espectroscopia de emissão e excitação foram observadas bandas características das transições do Eu^{3+} . Além disso, a amostra foi submetida a altas temperaturas (2500°C) por curtos intervalos de tempo, onde foi observada a persistência da luminescência, sendo sua aplicabilidade observada como marcador luminescente mesmo em altas temperaturas.

Martins e Serra (2010) produziram filmes de aluminato de zinco dopados com európio ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$) preparados pelo método sol-gel usando precursores não-alcóxidos em meio etanólico através da técnica de imersão. Em que, os espectros de fotoluminescência do filme aquecido a 500°C apresentaram bandas de excitação em 270 e 393 nm e bandas de emissão em 578, 590, 612, 650 e 698 nm, atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$). Além do que, os filmes mostraram-se transparentes acima de 320 nm.

Chen et al. (2010) relataram em seu trabalho a síntese e fosforescência de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ usando nanoesferas de carbono como modelo rígido pelo método hidrotermal. Onde os resultados revelaram a natureza porosa do $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ e elevada área superficial, com excelente emissão de luminescência vermelha decorrentes de transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4), em que, os pós obtidos apresentaram excelente pureza.

Costa et al. (2013) prepararam o ZnAl_2O_4 co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ por reação de combustão e avaliaram suas propriedades fotofísicas. Os resultados mostraram a formação da fase cristalina majoritária do ZnAl_2O_4 co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e observaram também traços das fases secundárias do ZnO e $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ onde o aumento da relação $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ favoreceu o aumento das fases secundárias. Observou-se ainda que as medidas de espectroscopia ótica revelaram a predominância da cor vermelha em relação a verde. Em que, pode-se concluir que o ZnAl_2O_4 dopado com íons terras raras também pode se tornar materiais interessantes para obtenção de luminescência através de conversão ascendente de energia (*up-conversion*).

2.3 Európio

De modo particular, o íon európio (Eu) apresenta características espectroscópicas e estado de valência, que favorece a sua estabilidade quando comparado aos demais lantanídeos. O íon európio é comumente representado por Eu^{3+} . Como esses íons representam sistemas com muitos elétrons com a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, é possível tratar rigorosamente apenas os n elétrons do subnível 4f, que são opticamente ativos, ou seja, cuja transição eletrônica é acompanhada de emissão de luz (SALTARELLI, 2011).

Os elétrons de valência do subnível 4f dos íons lantanídeos trivalentes, Ln (III), são bem protegidos do ambiente pelos elétrons do núcleo exterior 5s e 5p e são minimamente envolvido na ligação. Devido a essa blindagem, as propriedades atômicas desses íons são tipicamente retidas após complexação. Os espectros de absorção e emissão dos íons Ln (III), consistem em bandas afiadas e estreitas correspondentes as transições f-f do íon metálico. O número de bandas depende do íon lantanídeo particular e de sua disposição de estados eletrônicos. O íon európio é o mais estudado entre o Ln (III) principalmente devido aos níveis não-degenerados envolvidos nas transições eletrônicas (SILVA et al. 2011).

Os íons lantanídeos trivalentes são bem conhecidos pelas suas propriedades luminescentes na região visível do espectro eletromagnético a exemplo do Eu, e apresenta tempo de vida de emissão em milissegundos (ZHENG et al. 2012). A fim de melhorar o tempo de luminescência dos íons lantanídeos dois caminhos são utilizados, o primeiro consiste em dopar o íon em matrizes especiais, tais como todos os tipos de óxidos e sais de óxidos, que tem sido extensivamente estudado para obtenção de fósforos, o segundo consiste na concepção de complexos de lantanídeos (YAN et al. 2011).

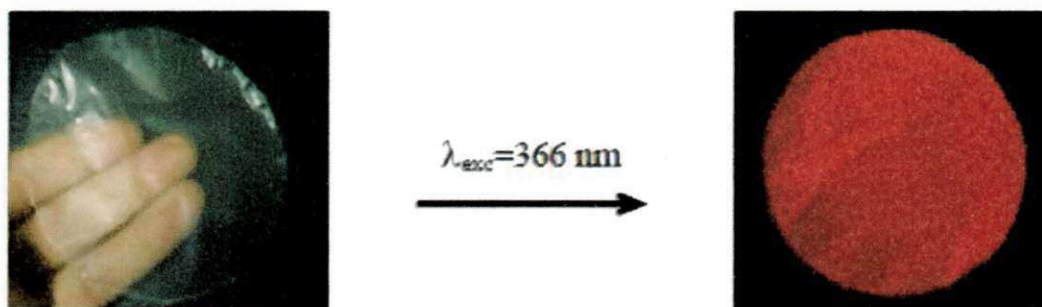
Dentre as propriedades fotofísicas de todos os íons lantanídeos aquelas apresentadas pelo európio (III) são talvez, as mais estudadas. Visto que, ambos os níveis envolvidos em transições luminescentes não alteram suas características iniciais, apenas uma linha de emissão é observada em aproximadamente 580 nm, quando uma espécie química única está presente (TURRO et al. 2003).

O íon Eu^{3+} se destaca por apresentar diversas aplicações como à capacidade de atuar como sonda para investigar a estrutura de biomoléculas, a exemplo das proteínas, ácidos nucleicos e carboidratos. Pode-se destacar também, sua utilização

iniciais, apenas uma linha de emissão é observada em aproximadamente 580 nm, quando uma espécie química única está presente (TURRO et al. 2003).

O íon Eu^{3+} se destaca por apresentar diversas aplicações como à capacidade de atuar como sonda para investigar a estrutura de biomoléculas, a exemplo das proteínas, ácidos nucleicos e carboidratos. Pode-se destacar também, sua utilização em materiais híbridos, como as matrizes de fenilsilicato dopados com o íon Eu^{3+} (SILVA, 2010). Na Figura 6 elucida-se um filme polimérico de poli-3-hidroxibutilato (PHB) dopado com 5% de $\text{Eu}(\text{tta})_3$, que sob radiação UV, exibe fotoluminescência na cor vermelha.

Figura 6 - Fotografia de filme polimérico de PHB: 5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, irradiado com lâmpada ultravioleta, sob excitação em 366 nm.



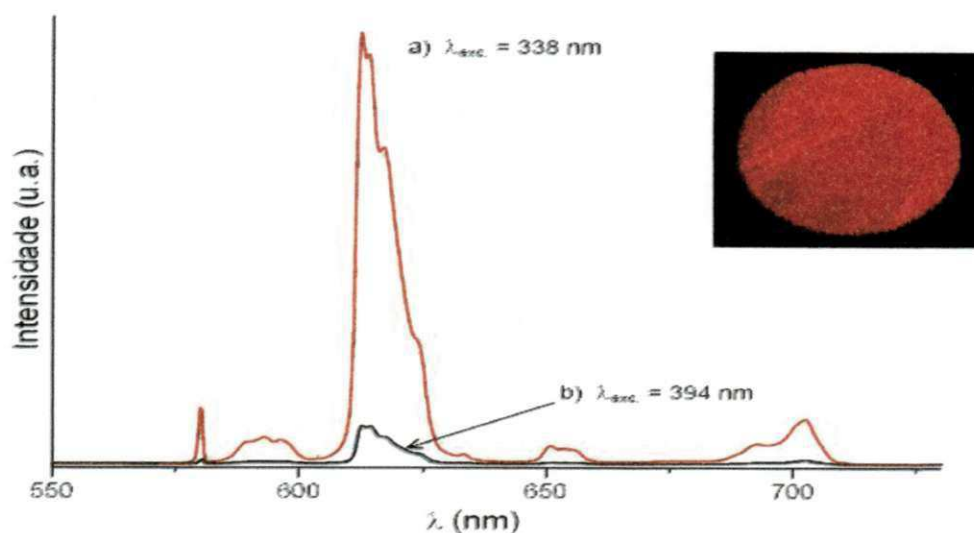
Fonte: KAI, 2009.

Através da luminescência do Eu^{3+} , para o filme polimérico de PHB obtêm-se um espectro de emissão, como pode ser visto através da Figura 7 a temperatura ambiente, sob excitação em 338 nm e 394 nm. Na figura mostra-se o filme dopado a (5%) de $\text{Eu}(\text{tta})_3$ sob radiação com luz UV em 366 nm.

Ao se utilizar o íon Eu^{3+} para para aplicações estruturais têm-se como vantagem a facilidade com que seus espectros são interpretados que baseia-se na estrutura eletrônica de seus níveis de energia. Onde o principal estado emissor deste íon é o nível $^5\text{D}_0$, que não se desdobra em qualquer simetria visto que, o mesmo não perde as suas características originais.

O número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ é dado pela regra de $(2J + 1)$ componentes. Quando um espectro de emissão apresentar um número de picos maior que $(2J + 1)$ componentes, mostra-se a existência de mais de um sítio de simetria ao redor do íon, que evidencia a natureza não homogênea onde o Eu^{3+} está inserido (SANTOS, 2009; SILVA, 2010).

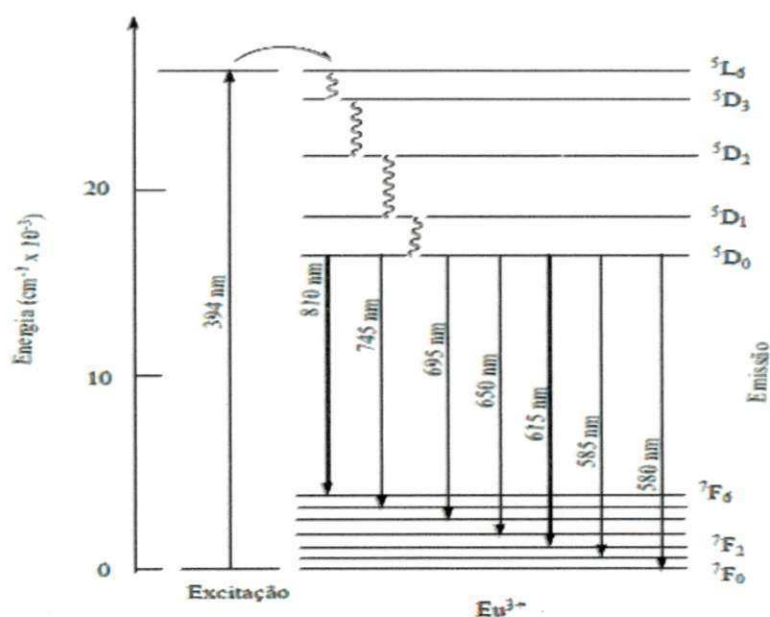
Figura 7 - Espectro de emissão de um filme de PHB dopado com $\text{Eu}(\text{tta})_3$.



Fonte: KAI, 2009.

As principais emissões observadas para o Eu^{3+} ocorrem a partir do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os de menor energia $^7\text{F}_{0,1,2,3,4,6}$, onde transições a partir de $^5\text{D}_{1,2,3}$ e 4 , podem ocorrer sendo as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ as mais intensas, com emissão na região do vermelho (SILVA, 2010), e estão localizados em torno de 595 e 615 nm, respectivamente (ENCULESCU et al. 2012). A Figura 8 apresenta um diagrama de níveis de energia para o Eu^{3+} , representando as transições de estados excitados para os de menor energia.

Figura 8 - Esquema que representa os níveis de energia do íon Eu^{3+} .



Fonte: SILVA, 2010.

indica a presença de apenas um pico na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, o que sugere a presença do íon Eu^{3+} num ambiente de simetria baixa. Enquanto que se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ apresentar uma intensidade muito baixa, a simetria deve ser relativamente alta (LIMA et al. 2005).

Diante do fato, de que, a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é muito pouco afetada pelo ambiente do campo cristalino ao qual está submetido o Eu^{3+} , esta transição pode ser tomada como um padrão interno para a medida das intensidades relativas das outras bandas do espectro. Sendo as intensidades relativas calculadas em termos de áreas relativas (R) sob os picos. Nesse contexto, podem-se indicar as áreas relativas da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, representado como R21, como uma medida da simetria ao redor do íon. Onde um decréscimo no valor de R21, sugere um aumento de simetria, visto que, para o valor R21 diminuir, é necessário que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ seja menos intensa, o que acontecerá somente se a simetria na vizinhança do Eu^{3+} aumentar, visto que, esta transição ocorre preferencialmente em ambientes sem centro de inversão, ou seja, com baixa simetria (NASSAR et al.1998; SILVA, 2010).

Nesse contexto, materiais híbridos de íons lantanídeos a exemplo do európio têm atraído considerável interesse durante as últimas décadas por causa de suas potenciais aplicações tais como: dispositivos emissores de luz, dispositivos funcionais para sondas, sistemas biológicos e multifuncionais (LI e YAN, 2012).

2.4 Materiais híbridos

Devido às recentes inovações tecnológicas e a necessidade de obtenção de materiais cujas aplicações atendam a esta crescente demanda e aos anseios tecnológicos existe um grande interesse em desenvolver materiais multifuncionais avançados formados pela união de componentes orgânicos e inorgânicos num só material a uma escala nanométrica (ALMEIDA, 2008; OLIVEIRA, 2006).

Materiais híbridos podem ser amplamente definidos como materiais sintéticos contendo uma mistura íntima entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Esta mistura produz uma sinergia que fornece a esses materiais, com características únicas uma série de propriedades melhoradas em relação aos precedentes individuais, através da seleção dos componentes orgânicos e inorgânicos bem como

da escolha apropriada das condições para a sua articulação e transformação (AZEVEDO et al. 2012).

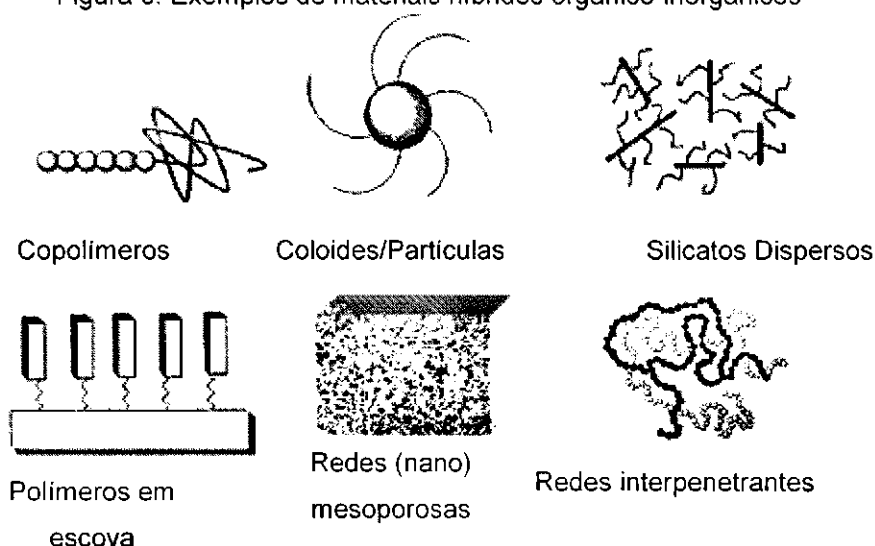
Os materiais híbridos orgânico-inorgânico são considerados como uma nova geração de materiais pela sua diversidade química e estrutural, como também pela sua potencial aplicação (HAO et al. 2011).

Neste contexto, a concepção e síntese de híbridos orgânico-inorgânicos são de grande interesse devido à sua grande variedade de arquiteturas e topologias, bem como sua extensa aplicação em catálise, magnetismo, eletroquímica, fotoquímica e bioquímica (JIAO et al. 2012), tintas e revestimentos à prova de fogo, células completas, biohíbridos, entre outros (AZEVEDO et al. 2012).

Estes materiais apresentam propriedades otimizadas em relação aos materiais individuais como: alta flexibilidade, facilidade no processamento, resistência à alta temperatura, resistência à corrosão e bom desempenho mecânico, sendo amplamente utilizada nas áreas de máquinas, óptica, eletrônica, sensores de separação, catálise química e biológica. Desta maneira, existem diversos métodos para a preparação de materiais híbridos, tais como: mistura, polimerização *in situ*, automontagem, método sol-gel entre outros (MAO et al. 2012).

Assim, a síntese de novos materiais com melhores propriedades constitui em uma fronteira crescente e expansiva para a química e ciências dos materiais. Assim sendo, o parâmetro chave para o desenvolvimento de materiais com características pré-programadas envolve a inclusão de determinados grupos atômicos ou moleculares específicos (XAVIER, 2010). Através da Figura 9 apresentam-se exemplos de materiais híbridos orgânico/inorgânicos.

Figura 9: Exemplos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos



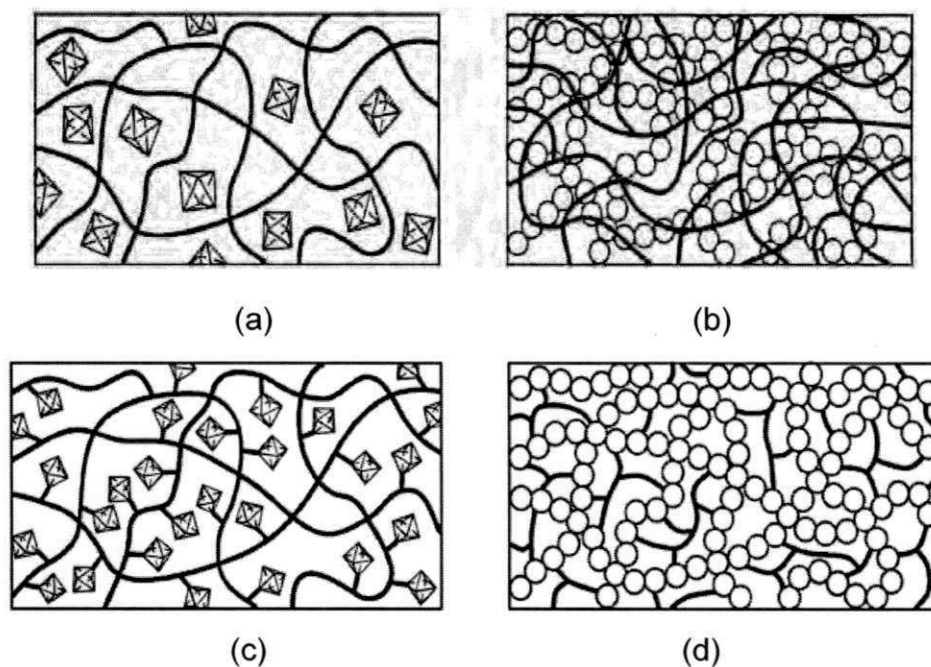
Fonte: Adaptado de PYUN e MATYJASZEWSKI, 2001.

Nesse aspecto, Jose e Prado (2005); Barud (2010) relataram a preparação de materiais híbridos por diferentes rotas sintéticas, a saber:

- a) componentes orgânicos como (corantes, catalisadores, etc) podem ser imobilizados numa rede inorgânica;
- b) monômeros orgânicos podem ser penetrados nos poros de uma matriz inorgânica e, polymerizados, em processos que têm início por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização. O polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN);
- c) ocorre a incorporação de partículas inorgânicas em polímeros orgânicos pela rota convencional, através da mistura de polímeros (ou o pré-polímero) e as partículas inorgânicas;
- d) há preparação de partículas inorgânicas "*in situ*" com a obtenção de clusters dentro da estrutura;
- e) ocorrem pela formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as duas fases.

Por meio da Figura 10 são demonstrados diferentes tipos de híbridos orgânico/inorgânicos obtidos pelas diferentes rotas de síntese.

Figura 10: Esquema de diferentes tipos de (HOIs): a) ocorre a incorporação apenas “física” de partículas inorgânicas em polímeros orgânicos; b) formação de ligações químicas através de redes interpenetrantes (IPNs); c) formação de ligação covalente com as cadeias poliméricas; d) Polímeros híbridos.



Fonte: BARUD, 2010.

De acordo com Oliveira (2006), Silvério (2009), Xavier (2010) e Messori et al. (2011) a preparação dos materiais híbridos podem ser classificadas em três categorias que estão relacionadas ao tipo da ligação existente na interface do híbrido são elas:

- Classe I: são os materiais onde não existem ligações covalentes ou iônicas, entre as componentes orgânicas e inorgânicas. Desta forma, nesta classificação só existem fracas interações de Van-der-Waals, pontes de hidrogênio ou forças eletrostáticas;
- Classe II: as componentes inorgânicas e orgânicas estão ligadas por fortes ligações covalentes ou iônicas;
- Classe III: possuem interações descritas pelas Classes I e II através de suas combinações.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) da Classe II podem ser obtidos fundamentalmente através de alcóxidos organicamente modificados que se liga covalentemente a uma molécula orgânica produzindo um monômero híbrido que geralmente é bifuncional e serve como ponte entre as duas moléculas de alcóxido (SILVÉRIO, 2009; BARUD, 2010). Os híbridos HOI da Classe II podem ser preparados nas redes formadas por óxidos de metais de transição, por meio da

grafitização da camada de sílica; ou partindo-se da complexação de alcóxidos de metais de transição (BARUD, 2010).

Entretanto, distinguir as duas classes não é um processo simples e pode ocorrer à formação de HOIs com características das Classes I e II, como é o caso de híbridos com aplicação óptica onde ocorre o encapsulamento de cromóforos orgânicos em uma matriz híbrida de classe II (SILVÉRIO, 2009).

Além disso, existem diferentes possibilidades de composição e estrutura que definem os diferentes tipos de híbridos e estão relatados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição, interações e estrutura de materiais híbridos.

	Cristalina ↔ Amorfo
Matriz	Orgânico ↔ Inorgânico
Estrutura	Moléculas ↔ Macromoléculas ↔ Partículas ↔ Fibras
Interação entre estruturas (Ligações)	Fortes (covalentes) ↔ Fracas (Van-der-Waals)

Fonte: XAVIER, 2010.

Não obstante, outros híbridos têm sido alvo de grande interesse há cerca de uma década. Estes híbridos compreendem aos materiais luminescentes que exploram as propriedades de fotoluminescência de íons lantanídeos para formar materiais híbridos orgânico-inorgânicos (BINNEMANS, 2009). Exemplos destes são os complexos de lantanídeos e marcadores luminescentes que é um dos focos desta dissertação.

Assim, os materiais luminescentes híbridos são constituídos por uma matriz hospedeira, em geral de sais ou óxidos e um íon ativador, íons metálicos ou terras raras, que são denominados dopantes. Estes íons apresentam a emissão de luz adequada a cada aplicação. As propriedades dos materiais luminescentes surgem de interações entre a estrutura hospedeira, os dopantes e vários defeitos e interfaces e todas estas interações são fortemente dependentes da composição, da estrutura eletrônica, da estrutura cristalina e do tamanho e forma de partícula. Em que, a energia de excitação pode ser diretamente absorvida pelo íon ativador ou transferida da matriz para ele o que é mais frequente. Os níveis de energia do ativador se encontram associados aos níveis de energia da matriz, podendo sofrer

modificações em vários graus dependendo da natureza desta (GASPAROTTO, 2007).

Nas últimas décadas, compostos sintetizados a base de lantanídeos ganharam um crescente interesse no desenvolvimento de materiais luminescentes. Este interesse particular decorre da excelente característica de luminescência de ions lantanídeos com base em suas transições elétricas entre os níveis de energia 4f (DONG et al, 2006). Compostos de lantanídeos são considerados excelentes como materiais luminescentes possuindo grande deslocamento de Stokes (diferença dos máximos nos espectros de excitação e emissão em moléculas que absorvem e emitem luz em um comprimento de onda específico), tempo de vida longo, intensidade elevada e bandas de emissão bem definidas (TOFFOLI et al. 2007).

Para tanto, o interesse tem crescido, sobretudo em materiais que contém európio para aplicações práticas como o desenvolvimento de laser, materiais de fósforo, dispositivos eletro-ópticos, comunicação óptica amplificadores, nova geração de armazenamento óptico e sondas para detectar ambientes locais em sistemas biológicos. Em geral, nos compostos que apresentam apenas európio puro é observado a presença de propriedades indesejáveis de estabilidade térmica e mecânica além da capacidade de absorver a umidade do ar e formar aglomerado, levando a extinção de luminescência o que o torna limitado a uso prático. A fim de superar essas deficiências, estes materiais são normalmente incorporados a matrizes como: zeólitas, materiais mesoporosos, sílica-gel ou silicatos organicamente modificados e a matriz mais comum que têm sido alvo de estudos nos últimos anos que são as matrizes de polímeros (DONG et al, 2006).

A utilização de marcadores ópticos fizeram mudar as investigações tanto na medicina quanto na biologia, através do desenvolvimento nas técnicas de imagem o que vem contribuindo com a análise de células vivas através da compreensão de seus mecanismos e interações com fatores internos e externos das células (PODHORODECKI et al. 2011).

Nessa perspectiva, recentemente tem-se destacado também uma ascensão no desenvolvimento e aplicação de novos materiais nas áreas biomédicas onde estes são utilizados para o desenvolvimento de próteses, dispositivos médicos e também com o intuito de repor tecidos. Dentre as diversas aplicações de biomateriais destacam-se também os usados em cirurgia ortopédica, traumatológica e maxilofacial. Onde o planejamento e o sucesso da utilização de técnicas como

liberação controlada de fármacos, implantes cirúrgicos e órgãos artificiais são dependentes dos novos materiais utilizados. Outra área de interesse é o uso de biomateriais para o planejamento de matrizes artificiais extracelulares que servem como suporte para aplicação na engenharia de tecidos (FIDÉLES, 2010).

Santos Jr et al. (2004) prepararam filmes formados por quitosana e nanopartículas de ouro através da reação entre as soluções de tetracloreto de ouro (III) e quitosana em ácido acético. Os filmes finos formados a partir destas soluções foram moldados em substratos de vidro e submetidos à evaporação do solvente e resultou em filmes estáveis e flexíveis produzidos em diferentes concentrações de quitosana/ácido tetracloreto de ouro (III): a primeira síntese foi feita com volume igual (15 mL) de uma solução de quitosana a 1% da solução de ácido acético e uma solução aquosa a 0,01% de ácido tetracloreto de ouro (III); a segunda deu-se através da diminuição da concentração de quitosana por um fator de 100 e diminuindo a concentração de ácido tetracloreto de ouro (III) a 0,0625%; a terceira ocorreu de acordo com as condições da primeira síntese. Através dos resultados obtidos observou-se a presença do controle no tamanho e na distribuição das nanopartículas produzidas. Sendo promissor para potencial aplicação em química, nanobiociência, desenvolvimento de biossensores através de análise bioquímicas ultra-sensíveis.

Oliveira (2007) desenvolveu filmes híbridos formados por quitosana e íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) o Eu^{3+} e o Tb^{3+} nas proporções de 3:1 m/m (quitosana: lantanídeo) e 6:1 m/m (quitosana: lantanídeo), respectivamente. Na proporção 1:1 m/m (quitosana: lantanídeo) não houve formação de filmes. Os filmes foram obtidos pela dissolução da quitosana em ácido acético e posterior agitação magnética da solução de quitosana com o cloreto de lantanídeo ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), e submetidos ao processo de evaporação do solvente. De acordo com os resultados obtidos os filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} , nas proporções de 3:1 m/m e Tb^{3+} de 6:1 m/m apresentaram uma boa resistência ao rasgo e emissão relativamente alta na região do visível mostrando-se promissores para atuar como sondas luminescentes em sistemas bioquímicos.

Wang et al. (2012b) obtiveram híbridos na forma de membranas formadas pela mistura de quitosana a 4% e PVA a 6% com ZnO pelo método de electrospinning (eletrofiação ou formação de fibras). Mediante os resultados, pode-se observar que, as membranas apresentaram morfologia uniforme e lisa atribuídas à dispersão homogênea das nanopartículas de ZnO dentro da matriz de

PVA/quitosana. A eficácia antimicrobiana do híbrido PVA/quitosana/ZnO foi testado com as bactérias *Escherichia Coli*, e a *Candida Albicans* e apresentou-se eficiente no combate a estas promovendo a inibição sobre o crescimento de *Escherichia Coli* no híbrido em concentrações de $110 \pm 1 \mu\text{g/mL}$. Enquanto que, uma concentração de $160 \pm 2 \mu\text{g/mL}$ foi verificada para a inibição do crescimento da *Candida Albicans*. Desse modo, a presença de uma pequena percentagem (cerca de 2,5%, w/w) de nanopartículas metálicas no composto de PVA/quitosana/ZnO foi suficiente para aumentar a inativação de *Escherichia Coli* e a *Candida Albicans* em comparação com a membrana de quitosana inalterada.

Tai et al. (2012) prepararam híbridos na forma de membranas de quitosana e partículas de fosfatos de cálcio sintetizadas pelo método de emulsão inversa e posterior calcinação. As membranas quitosana/partículas de fosfatos de cálcio foram produzidas sob agitação e subsequente secagem em estufa por 24 horas. Para a preparação das membranas a quitosana foi misturada com fosfatos de cálcio para preparar hidroxiapatita de cálcio deficiente (CDHA)/quitosana, fosfato de cálcio bifásico (BCP)/quitosana, e fosfato tricálcico (CP)/quitosana. Através dos resultados pode-se observar que os módulos inicial das membranas BCP/quitosana e TCP/quitosana foram cerca de 1,9 vezes maior do que a membrana de quitosana pura; e os alongamentos de ruptura foram quase 6 vezes maiores que o CDHA/quitosana e BCP/quitosana. Além disso, o BCP/quitosana exibiram maior número de ligação entre células superiores dos osteoblastos e proliferação do que as outras membranas apresentando potencial aplicação para ser utilizado como a membrana de barreira para regeneração óssea.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram:

- Amostras de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ (NPs) e (NPLs) sintetizadas por reação de combustão adquiridas do Laboratório de Síntese dos Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG;
- Quitosana (Qs), de fórmula molecular ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$), na forma de pó, com grau de desacetilação de 84,7%, fabricado pela Aldrich, viscosidade 20000cps;
- Agente silano, 3-aminopropiltrimetoxissilano [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], fabricado pela Aldrich com grau de pureza de 99%;
- Álcool etílico [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$] obtido pela Sigma;
- Ácido acético glacial [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$]. P.A., fabricado pela Vetec Química Fina;
- Hidróxido de sódio [NaOH] P.A., fabricado pela Vetec Química Fina Ltda.

3.2 Métodos

A metodologia empregada neste trabalho acompanha as etapas descritas no esquema apresentado na Figura 11:

Figura 11 - Esquema que representa as etapas da metodologia empregada



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

3.2.1 Preparação das nanopartículas (NPs e NPLs)

As nanopartículas (NPs) de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ (NPLs) foram recebidas como sintetizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC). As NPs e NPLs foram desaglomeradas em almofariz, peneirado em peneira malha (325, com abertura de 44 μm), e utilizadas para preparação dos filmes com quitosana sem e com modificação de superfície. A modificação da superfície das NPs e NPLs foi feita com o 3-aminopropiltrimetoxisilano [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$].

3.2.2. Modificação de superfície das NPs e NPLs

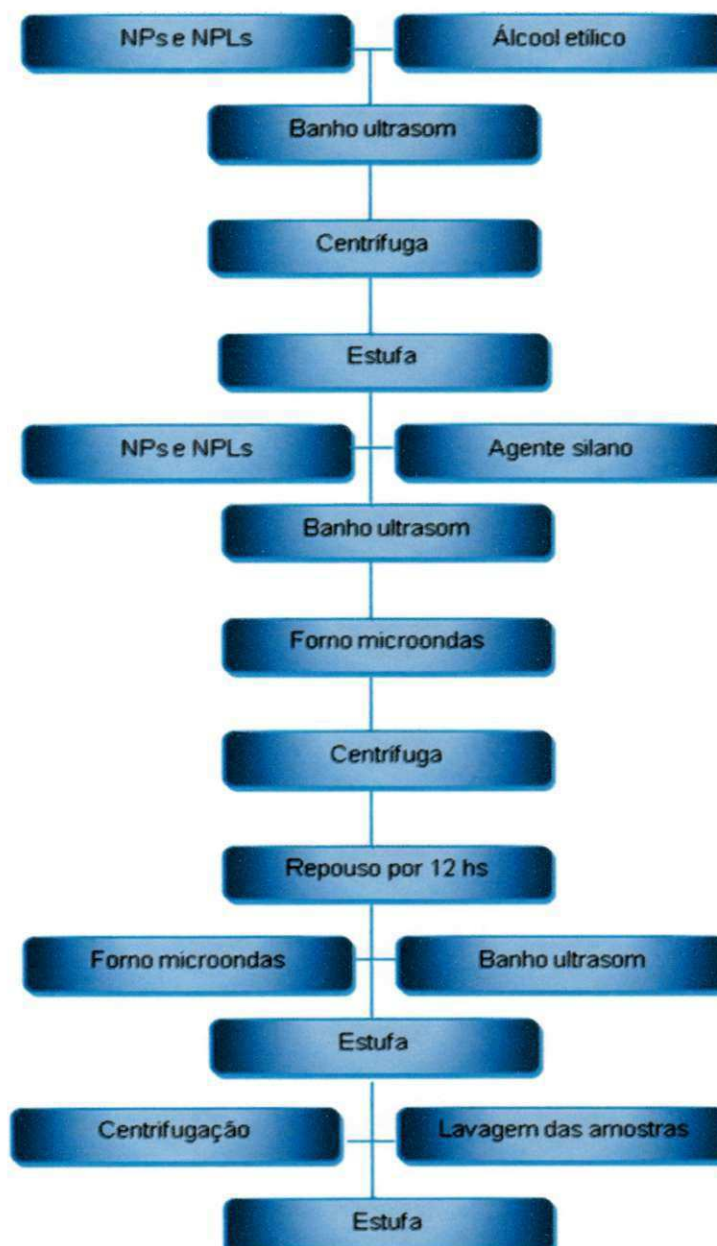
Inicialmente, 1g de NPs e NPLs foram colocadas em 50 mL de álcool etílico, para a remoção de resíduos de água presentes nas NPs e NPLs, permanecendo em banho ultrasom modelo 712 da marca Fisatom XE100 RPM por 30 minutos, mantendo-se em suspensão. Em seguida, estas foram separadas em uma centrífuga com velocidade de 500 rpm durante 5 minutos para que ocorresse a decantação das NPs e NPLs. Posteriormente, as NPs e NPLs foram secas em estufa modelo FANEM a 150°C durante 12 horas.

Para modificação da superfície com o agente silano do tipo 3-aminopropiltrimetoxisilano, as NPs e NPLs secas após 12 horas foram pesadas em duas porções de 0,1 g de NPs e NPLs para cada 2 mL de agente silano. A mistura foi levada a ultrasom modelo 712 da marca Fisatom XE100 RPM por um período de 15 minutos. Em seguida, foi submetida a aquecimento em forno microondas (Eletrolux, 28 L), a 10% de potência no display, o que equivale a 900W de potência por 2 min. Posteriormente, a mistura foi novamente colocada no banho ultrasom por um período de 5 minutos que em seguida, permaneceu em repouso a temperatura ambiente por 12 horas, para impregnação do agente silano nas NPs e NPLs.

A etapa de aquecimento no forno micro-ondas e banho ultrasom foram repetidos por cinco vezes. As amostras foram colocadas em estufa modelo FANEM a 150°C/30 min e, posteriormente foi adicionada água destilada para centrifugação em centrífuga FANEM modelo baby, com rotação de 600 rpm/2 minutos. Esta etapa de centrifugação foi realizada simultaneamente com a lavagem das amostras por cinco vezes. Logo após, elas permaneceram na estufa modelo FANEM por 24 horas a 100°C. Após este procedimento obteve-se as NPs e NPLs com suas superfícies

modificadas. Através da Figura 12 observa-se o fluxograma do processo de modificação de superfície das NPs e NPLs com o 3-aminopropiltrimetoxissilano. A modificação da superfície deu-se de acordo com a metodologia, proposta por Santos, (2011).

Figura 12 - Fluxograma da modificação de superfície das NPs e NPLs com o 3-aminopropiltrimetoxissilano.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

3.2.3 Preparação dos filmes

Para obtenção dos filmes de quitosana/ $ZnAl_2O_4$ (Qs/NPs) e quitosana/ $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ (Qs/NPLs) utilizou-se o método de evaporação de solvente.

Para tanto, a quitosana (Qs) foi dissolvida em uma solução de ácido acético (1% v/v), para uma concentração final da solução polimérica 1% (m/v), sob agitação magnética por um período de 24 horas. Em seguida, a solução foi filtrada em filtros de *nylon* 0,45 μm para remoção de substâncias insolúveis provenientes da desacetilação da quitosana a partir da quitina.

Posteriormente, as NPs e NPLs, após a modificação das suas superfícies, foram adicionadas na solução de Qs, a qual foi submetida novamente à agitação magnética por um período de 24 horas. Por meio da Tabela 2, apresenta-se a quantidade de NPs/NPLs e de quitosana (Qs) usada para preparar os filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5.

Tabela 2: Quantidade de NPs/NPLs e de quitosana (Qs) usadas para preparar os filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5.

NPs/NPLs (g)	Quitosana (Qs) (g)	NPs+ Qs (g)	Concentração
0,500	0,500	1	1:1
0,750	0,250	1	1:3
0,833	0,166	1	1:5

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

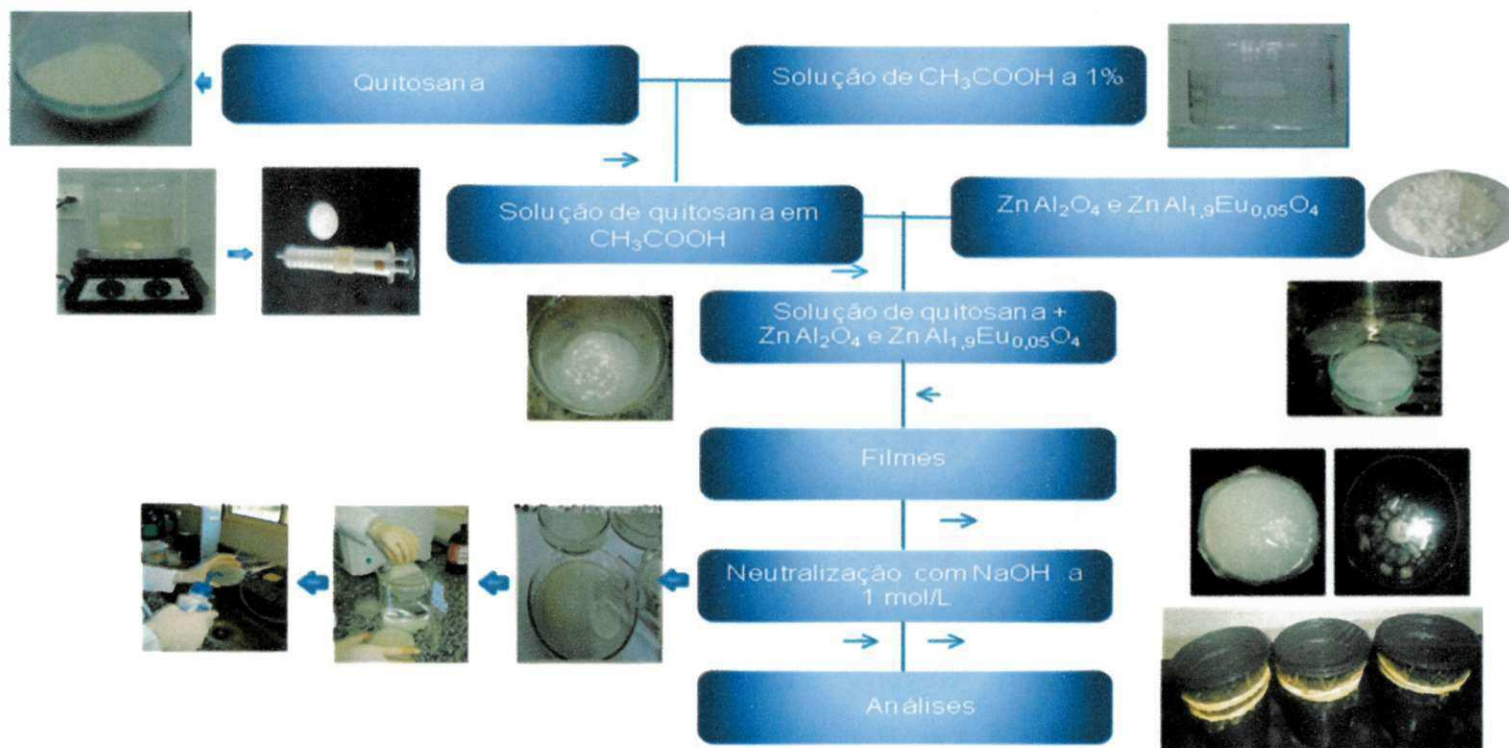
A solução dos híbridos foi então vertida em placas de Petri com diâmetro de 9 cm, para um volume final de 30 mL de solução em cada placa. A espessura do filme foi determinada fixando-se a quantidade de solução vertida na placa. As placas de Petri foram colocadas em estufa, em temperatura em torno de 50°C, por um período de 24 horas para evaporação completa do solvente. Uma solução de hidróxido de sódio 1mol/L foi adicionada aos filmes, ainda dentro das placas de Petri, por um período de 2 horas, para completa remoção de resíduos do ácido. Após a reação alcalina, os filmes foram imersos em água destilada, aproximadamente (2 litros) para eliminação do excesso do hidróxido de sódio, por um período de 24 horas. Em seguida, os filmes foram submetidos a estiramento e secagem em moldes plásticos circulares vazados de 6 cm de diâmetro, a temperatura de 25°C, por 24 horas,

obtendo-se assim filmes com diâmetro fixo de 6 cm. Após a secagem as espessuras dos filmes foram então medidas com um paquímetro digital Digimess 100.174 BL.

A obtenção do filme de Qs pura deu-se pelo mesmo método que, o de obtenção do filme de Qs/NPs e Qs/NPLs, onde 1g de Qs foi dissolvida em uma solução de ácido acético glacial, na concentração da solução polimérica 1% (m/v) sob agitação magnética por um período de 24 horas. Em seguida, a solução foi filtrada em filtros de *nylon* 0,45 μm para remoção de substâncias insolúveis provenientes da desacetilação da quitosana a partir da quitina. Após a filtragem a solução foi vertida em placas de Petri com diâmetro de 9 cm, com um volume final de 26 mL de solução em cada placa. Seguindo-se a mesma metodologia que o de obtenção do filme Qs/NPs e Qs/NPLs.

Através da Figura 13 apresenta-se o procedimento de obtenção dos filmes Qs/NPs e Qs/NPLs.

Figura 13 - Fluxograma do processo de obtenção dos filmes.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

3.2.4 Caracterização das NPs/NPLs e dos filmes

3.2.4 1 Avaliação da transparência

A transparência do filme de Qs e dos filmes Qs/NPLs foi avaliada macroscopicamente colocando-se os filmes sobre uma folha escrita A4, fonte *arial* tamanho 12.

3.2.4 2 Avaliação da flexibilidade

A flexibilidade dos filmes de Qs e Qs/NPLs foi avaliada dobrando-os e prendendo-os com um clipe durante 12 horas. Logo após, o clipe foi retirado e o aspecto final observado.

3.2.4.3 Difração de raios X (DRX)

As amostras resultantes foram caracterizadas quanto à estrutura por difração de raios X. A partir dos dados de difração foi realizada a identificação das fases, cálculo do tamanho de cristalito, e cristalinidade. O equipamento utilizado foi o LAB X-Ray Diffractometer 6000 da Shimadzu. A varredura foi realizada na região de 5 a $75^\circ 2\theta$, usando uma velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada aplicando-se a voltagem e corrente de 35 kV e 15 mA, respectivamente.

Para identificação das fases foi utilizado o programa (Pmgr) da Shimadzu e para obtenção das fichas cristalográficas padrões foram acessados os bancos de dados JCPDS.

3.2.4.4 Espectrometria vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das NPs/NPLs foram obtidos a partir de pastilhas, com 1% de KBr. Para as amostras em forma de filme, foram cortados pedaços do filme e anexados ao porta-amostra. O espectro de FTIR foi obtido usando um espectrômetro modelo 400 FT-IR/FT-NIR da marca Perkin Elmer, entre 4000 e 650 cm^{-1} para os filmes e 4000 a 450 cm^{-1} para as NPs e NPLs, com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

3.2.4.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica e de análise térmica diferencial das NPs, NPLs e dos filmes foram obtidas por meio de curvas termogravimétricas em uma termobalança, modelo SHIMADZU TGA-60, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50 mL/min e razão de aquecimento 10 °C/min, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 1000 °C.

3.2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal dos filmes. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4 mA por um período de 3 minutos) com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa. Operando-se em 15 kV.

3.2.4.7 Espectroscopia de excitação e de emissão

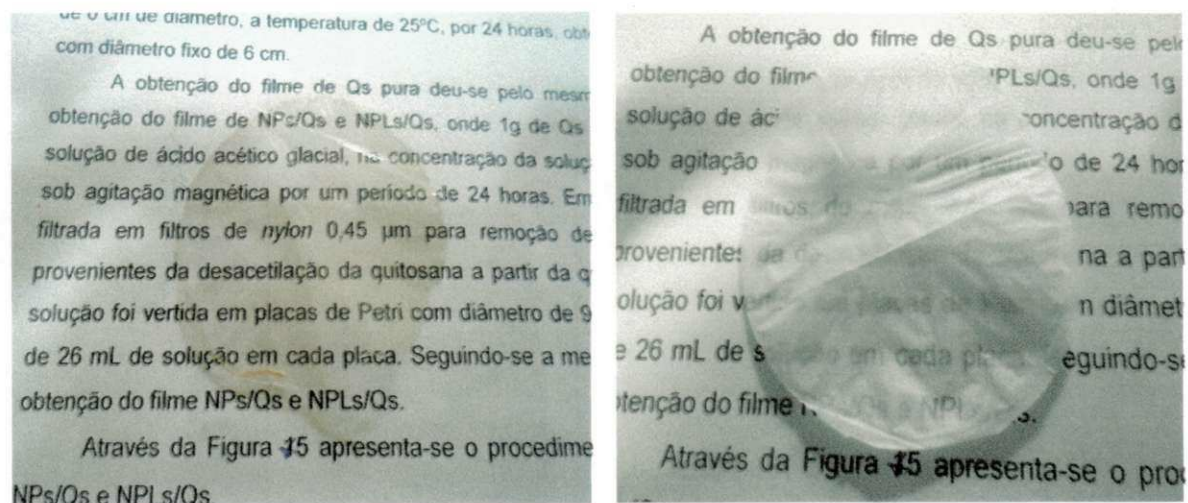
O comprimento de onda de excitação foi determinado pela espectroscopia de excitação com as transições eletrônicas e suas respectivas intensidades determinadas por espectroscopia de emissão. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos usando-se uma lâmpada de xenônio (150 W) dados referentes à excitação foram obtidos num espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1 m.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Transparência, flexibilidade e medidas físicas dos filmes

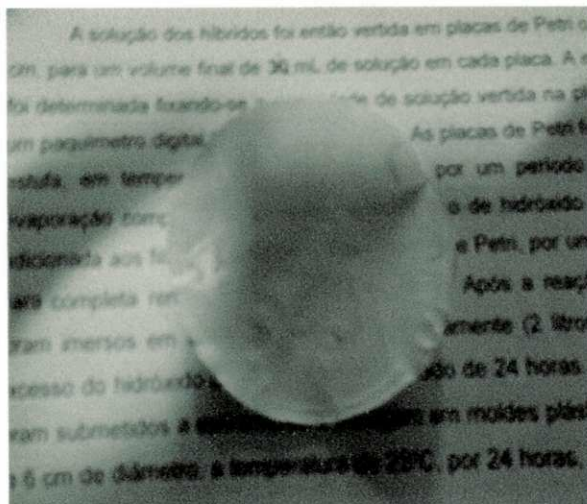
Por meio da Figura 14 pode-se visualizar que o filme de Qs é transparente e plano. A espessura dele ficou na faixa de 0,03 mm. Já nas Figuras 16b e 16c, observam-se os filmes Qs/NPLs nas concentrações de 1:1 e 1:5 (menor e maior concentração de NPLs) respectivamente, que se apresentam esbranquiçados.

Figura 14 - Visualização macroscópica apresentando: (a) transparência do filme de Qs; (b) translucidez do filme Qs/NPLs na concentração de 1:1 e, (c) opacidade do filme Qs/NPLs na concentração de 1:5.



(a)

(b)

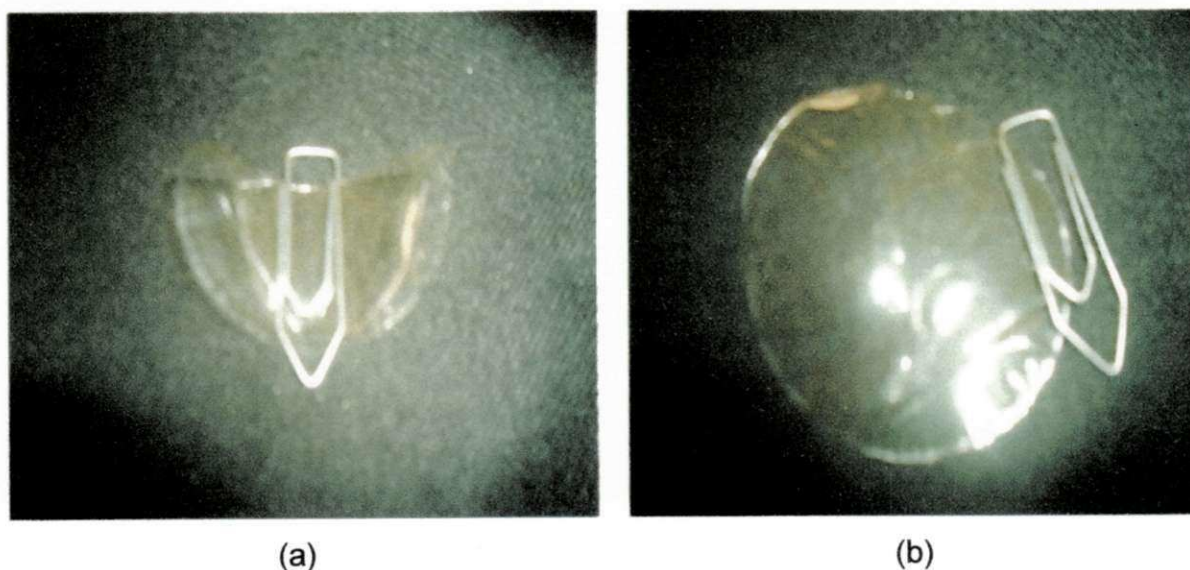


(c)

A espessura deles ficou na faixa de 0,04 mm. Além disso, apresentam-se mais frágeis quando comparados com o filme de Qs. Por meio das Figuras 14b e 14c, percebe-se que, as características de transparência foram reduzidas proporcionalmente com o aumento da concentração NPLs. Como se pode observar na Figura 14b o filme híbrido de concentração 1:3 apresenta-se translúcido e o de filme de concentração 1:5 (Figura 14c) apresenta-se opaco.

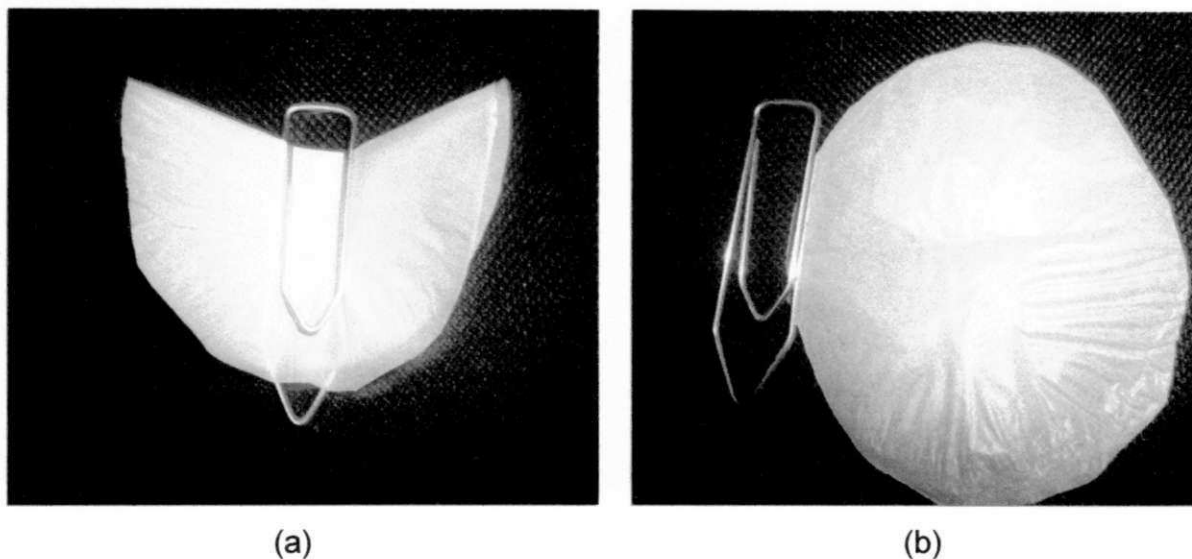
Nas Figuras 15, 16 e 17 pode-se visualizar a flexibilidade do filme de Qs e dos filmes Qs/NPLs nas concentrações de 1:1 e 1:5, respectivamente. Na Figura 15a, observa-se que o filme de Qs apresenta boa flexibilidade, constatada ao dobrar-se e prender-se o filme. Após a retirada do clipe, o filme não se rompeu e não apresentou falhas atribuídas ao fato de ter sido dobrado, como pode-se verificar na Figura 15b. Nas Figuras 16 e 17, ilustra-se a flexibilidade do filme Qs/NPLs nas concentrações de 1:1 e 1:5, respectivamente. Pode-se observar que estes também apresentam certa flexibilidade ao serem dobrados. Entretanto, a flexibilidade foi reduzida proporcionalmente, com o aumento da concentração de NPLs, que ocasionou uma diminuição na fragilidade deles. De forma semelhante ao filme de Qs, observa-se através das Figuras 16b e 17b que, após a retirada do clipe, os filmes não se romperam e não apresentou falhas atribuídas ao fato de ter sido dobrado.

Figura 15 - Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs preso com o clipe, (b) filme de Qs após a retirada do clipe.



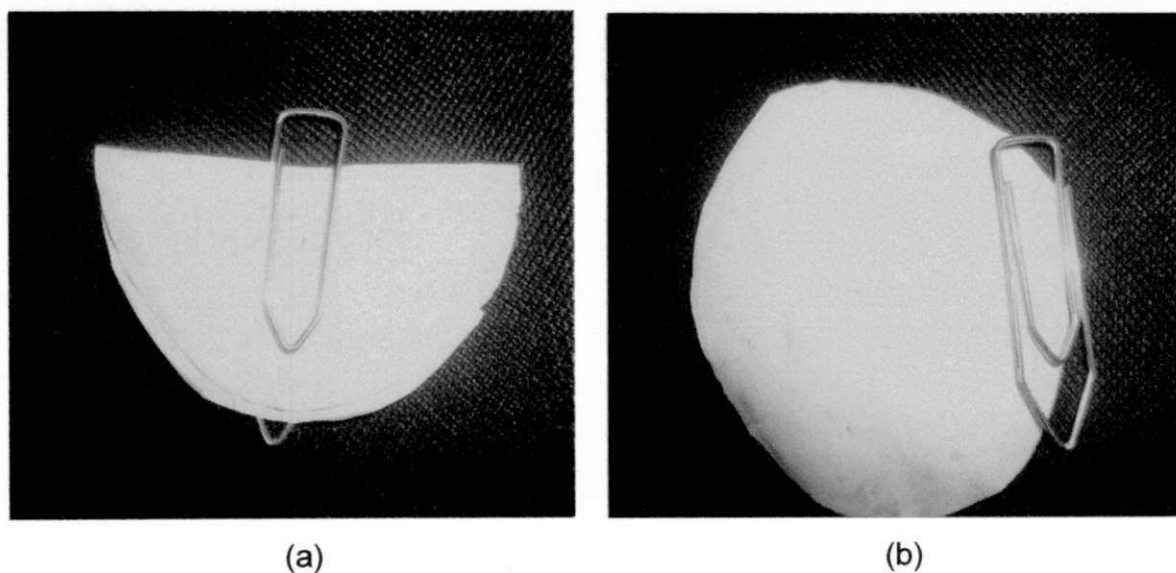
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 16 - (a) Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs/NPLs na concentração de 1:1 preso com o clipe, (b) filme de Qs/NPLs na concentração de 1:1 após a retirada do clipe.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

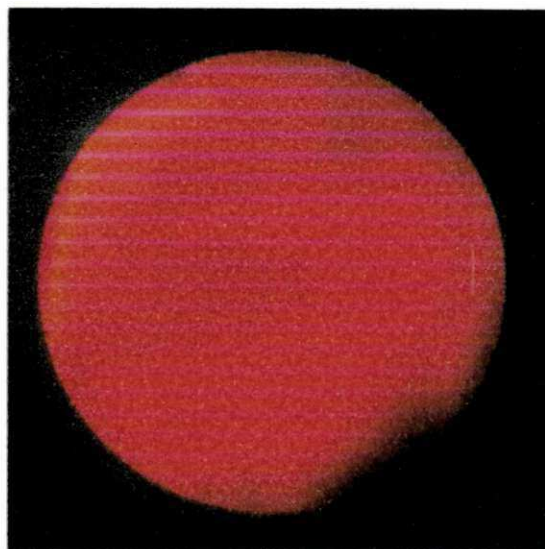
Figura 17 - Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs/NPLs na concentração de 1:5 preso com o clipe, (b) filme de Qs/NPLs na concentração de 1:5 após a retirada do clipe.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Na Figura 18 apresenta-se a fotografia do filme Qs/NPLs de concentração 1:5. Por meio desta, tornam-se nítidas as propriedades de fotoluminescência na cor vermelha do íon európio.

Figura 18 - Fotografia do filme Qs/NPLs, irradiado com lâmpada ultravioleta, sob excitação em 366 nm.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

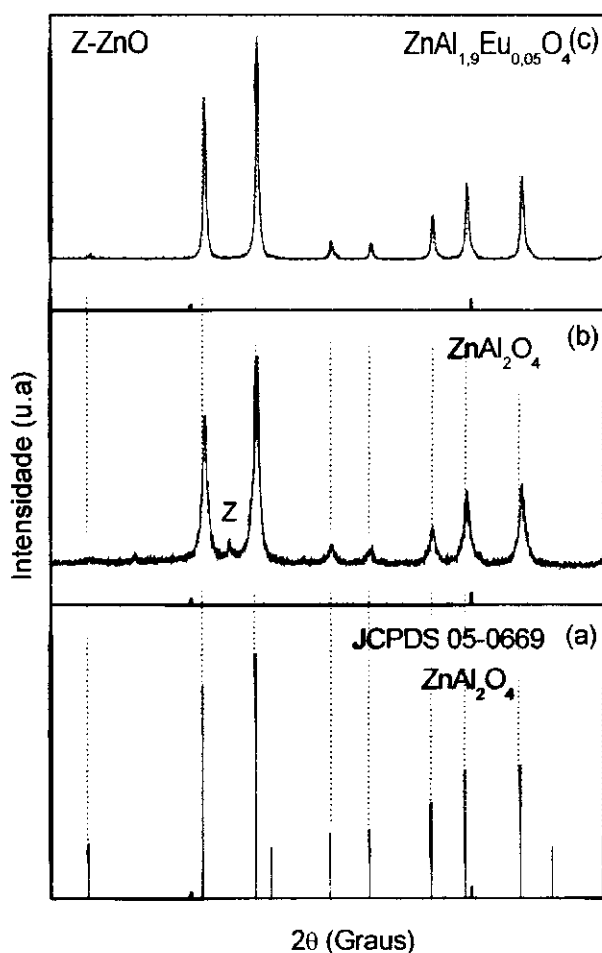
4.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 19 ilustra os difratogramas de raios X para as NPs de ZnAl_2O_4 e NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas e do padrão do ZnAl_2O_4 obtido da ficha cristalográfica 05-0669.

Comparando-se os difratogramas de raios X referentes às NPs de ZnAl_2O_4 Figura 19b e NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, que é um óxido não estequiométrico com excesso de carga negativa, Figura 19c, com a ficha padrão do ZnAl_2O_4 Figura 2a, observa-se que ambas as amostras apresentaram a fase majoritária cristalina cúbica do espinélio normal ZnAl_2O_4 de acordo com a ficha JCPDS 05-0669. Por outro lado, picos correspondentes a fase secundária do ZnO identificado de acordo com a ficha JCPDS 36-1451, no ângulo 2θ de $34,11^\circ$ foi observado para as NPs de ZnAl_2O_4 (Figura 19b).

A presença desta segunda fase possivelmente ocorreu pela baixa temperatura de combustão ocorrida durante a síntese. Este comportamento também foi relatado por Leal et al. (2012) quando sintetizaram o ZnAl_2O_4 por reação de combustão usando a anilina, carboidrazida e glicina como combustíveis e observaram que, independente do combustível utilizado todas as amostras apresentaram o espinélio ZnAl_2O_4 como fase majoritária e, ZnO como fase segregada.

Figura 19 - DRX: (a) padrão do ZnAl_2O_4 , (b) ZnAl_2O_4 e (c) $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

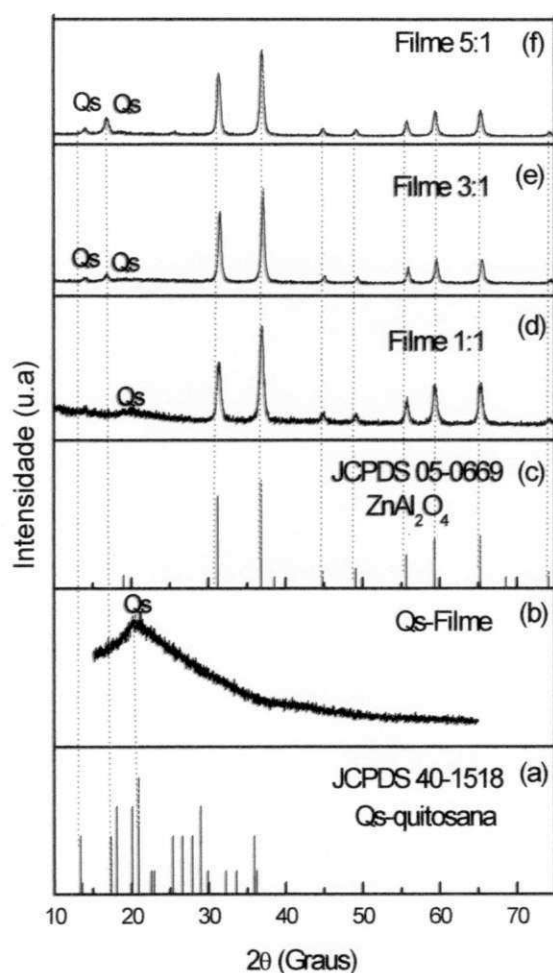
Para as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ não foi observado picos de segunda fase, indicativo que todo Eu^{3+} substituiu os íons de Al^{3+} na rede do ZnAl_2O_4 , e possivelmente parte dos íons Eu^{3+} ocupou as posições vazias devido a deficiência de Al^{3+} na rede do óxido não estequiométrico $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$. Esta suposição pode ser visualizada pelo fato de que o difratograma da Figura 19c apresentou-se com linhas mais intensas e com menor largura basal, quando comparado com o difratograma da Figura 19b, ocasionando a formação de pós mais cristalinos e monofásicos.

Para as NPs de ZnAl_2O_4 a cristalinidade foi de 39 % e o tamanho de cristalito do pico principal calculado para o pico de maior intensidade, $2\theta = 36,8^\circ$ referente ao plano (311) apresentou valor de 14,94 nm. Enquanto que, para as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ a cristalinidade foi de 60 % e o tamanho de cristalito para o pico de

maior intensidade, $2\theta = 36,8^\circ$ referente ao plano (311) foi de 30,77 nm. Dessa forma, observa-se que, a dopagem de 0,05 mol de Eu no $ZnAl_2O_4$ causou um aumento de 35 % na cristalinidade e de 51,44 % no tamanho de cristalito.

A Figura 20 ilustra os difratogramas de raios X do padrão da Qs, do filme de Qs, do padrão do $ZnAl_2O_4$ e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5.

Figura 20 - DRX: (a) padrão de Qs, (b) filme de Qs, (c) padrão do $ZnAl_2O_4$, (d) filme de Qs/NPs na concentração de 1:1, (e) filme de Qs/NPs na concentração de 1:3, (f) filme de Qs/NPs na concentração de 1:5.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

De acordo com o difratograma da Figura 20b para o filme de Qs, pode-se observar uma única banda larga em $20,86^\circ$ referente à intensidade máxima, observado no padrão JCPDS 40-1518 da Qs, Figura 20a, esta banda observada centrada em $20,86^\circ$ é típica de polímeros amorfos. A presença desta banda larga também foi observada nos difratogramas obtidos por: Lima, (2010) quando estudou

o desenvolvimento de biofilmes de Qs/insulina como sistemas de liberação controlada de fármacos; Fidèles, (2010) que promoveu a reticulação de filmes de Qs para aplicação como biomaterial; Holanda, (2011) quando sintetizou membranas de Qs para uso em sistema de liberação controlada de insulina.

O comportamento amorfo da Qs dá-se em virtude da presença de ligações N-glicosídicas que ligam os monômeros e fazem com que essa estrutura não tenha um ordenamento cristalino a longas distâncias interatômicas.

Segundo Fraga et al. 2006 e Fidèles, 2010 outro fator que deve ser considerado para a falta de ordenamento da Qs são as ligações amino terminais de sua estrutura que contribuem para o seu caráter semicristalino, devido às fortes interações intra e intermolecular, caracterizado pelas pontes de hidrogênio formadas entre os grupos amina, álcool, amida e outros grupos funcionais presentes na molécula de Qs.

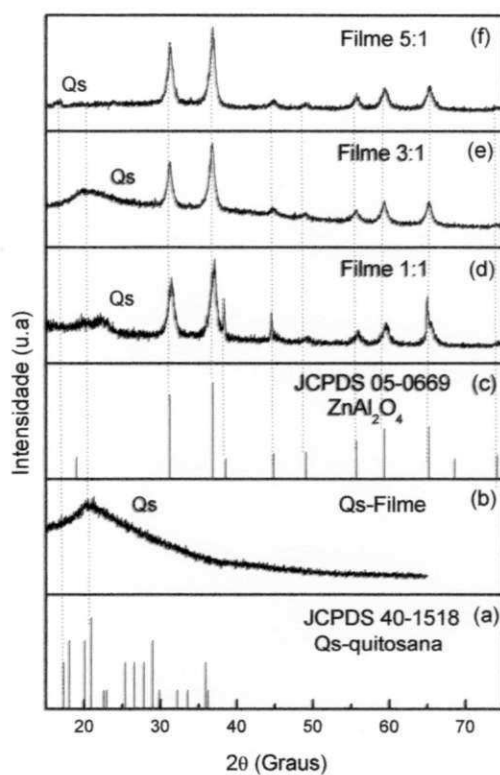
Comparando os difratogramas dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, com o difratograma do padrão do $ZnAl_2O_4$ (Figura 20c), e o difratograma padrão da Qs (Figura 20a), observa-se apenas a presença da fase do espinélio $ZnAl_2O_4$ e da Qs. Nota-se que, nos difratogramas dos filmes híbridos não foi observado a presença de picos da segunda fase referente ao ZnO, observado para as NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebido (Figura 20c). Ao comparar-se os difratogramas de raios X dos filmes nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5 entre si, verifica-se que o aumento da concentração de NPs não causou alterações estruturais nos filmes, apresentando tanto picos da Qs quanto do $ZnAl_2O_4$. Entretanto, observa-se que, os filmes de concentração 1:3 e 1:5 apresentam picos de maior intensidade entre 10 e 20° referentes à Qs. Este aumento possivelmente deu-se devido ao aumento das NPs de $ZnAl_2O_4$ que aumentou a cristalinidade da Qs nas concentrações de 1:3 e 1:5 em relação ao filme Qs/NPs na concentração de 1:1.

A Figura 21 ilustra os difratogramas de DRX do padrão da Qs, do filme de Qs, do padrão do $ZnAl_2O_4$ e dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5.

Os difratogramas de raios X do padrão de Qs e do padrão do $ZnAl_2O_4$, foram introduzidos para efeito de comparação com os difratogramas dos filmes de Qs/NPLs. Mediante os difratogramas dos filmes (Figuras 21d, 21e e 21f), verifica-se em todas as concentrações estudadas a presença dos picos referentes à fase

majoritária do ZnAl_2O_4 e de picos relacionadas à Qs entre 10 e 20° , condizente com a ficha JCPDS 40-1518 da Qs (Figura 21a). De forma semelhante ao difratograma das NPLs do $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, o difratograma dos filmes Qs/NPLs não apresentaram picos de segunda fase, referente ao Eu^{+3} indicativo que todo Eu^{+3} substituiu os íons de Al^{3+} na rede do ZnAl_2O_4 .

Figura 21 - DRX: (a) padrão da Qs, (b) filme de Qs, (c) padrão do ZnAl_2O_4 , (d) filme Qs/NPLs na concentração de: 1:1, (e) filme Qs/NPLs na concentração de 1:3, e (f) filme Qs/NPLs na concentração de 1:5.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

De modo particular, o filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1 apresentou um pico mais nítido em $38,30^\circ$ referente à fase majoritária do ZnAl_2O_4 , como pode-se observar em comparação com a ficha JCPDS padrão 05-0669 do ZnAl_2O_4 . A presença desse pico foi observada de forma menos evidente para os difratogramas das Figuras 21e e 21f referentes aos filmes híbridos de concentração 1:3 e 1:5, respectivamente.

4.3 Espectrometria vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 22 encontra-se os espectros de FTIR do ZnAl_2O_4 , do filme de Qs e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5.

Por meio do espectro de FTIR apresentado na Figura 22a referente às NPs como recebidas, pode-se observar uma banda larga de OH de máxima intensidade em 3470 cm^{-1} atribuído ao alongamento de H_2O e uma banda máxima em torno de 2354 cm^{-1} proveniente da presença de CO_2 que não foi totalmente liberado durante a síntese do espinélio ZnAl_2O_4 . A banda em torno de 1649 cm^{-1} é proveniente da flexão de água e em 1554 cm^{-1} ao ânion nitrato (NO_3), que sugere que a reação de combustão não foi completa.

Estas mesmas bandas foram observadas por Santos et al. (2007), que observaram uma banda larga de OH na faixa de 3600 cm^{-1} característico de ligações O-H-O e uma banda em torno de 2300 cm^{-1} da presença de CO que deve ser proveniente do gás que não foi totalmente removido durante a síntese.

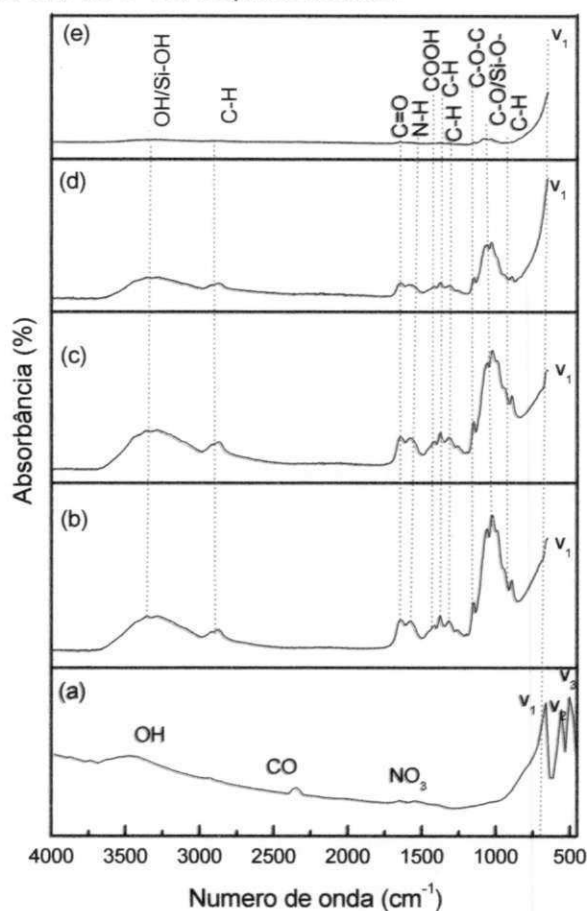
As bandas existentes em 665 , 564 e 506 cm^{-1} , confirmam a formação do espinélio ZnAl_2O_4 . Estas bandas foram representadas por ν_1 , ν_2 e ν_3 respectivamente, no espectro de FTIR e correspondem às vibrações do Zn-O, Al-O e Zn-O-Al dos sítios tetraédricos e octaédricos do ZnAl_2O_4 .

As bandas de absorção ν_1 , ν_2 e ν_3 reportadas na faixa de 665 , 564 e 506 cm^{-1} estão em concordância com as bandas reportadas por: Ianos et al. (2012), na faixa de 675 , 555 e 499 cm^{-1} , quando promoveram a oxidação química do carbono residual de pós de ZnAl_2O_4 sintetizados por reação de combustão e por Davar e Salavati-Niasari (2011) na faixa de 490 , 540 e 652 cm^{-1} quando sintetizaram o ZnAl_2O_4 pelo método sol-gel utilizando como precursor nitrato de alumínio e Complexo de Zn (etilenodiamina)²⁺, como nova fonte de Zn^{2+} .

Mediante o espectro de infravermelho do filme de Qs (Figura 22b) destaca-se a presença de uma banda de absorção larga, com máxima intensidade em 3325 cm^{-1} atribuído à sobreposição nos estiramentos dos grupos funcionais O-H e/ou N-H, assim como as ligações de hidrogênio intermoleculares das cadeias do polissacarídeo. As bandas em 2913 cm^{-1} (menor intensidade) e 2874 cm^{-1} (maior intensidade) são ocasionadas por vibrações de estiramento do grupo C-H

assimétrico e simétrico, respectivamente dos grupos metila pertencente aos radicais da Qs, que não foram desacetilados e os radicais metileno existentes na estrutura da Qs, relacionado ao carbono 6 (FIDÉLES, 2010).

Figura 22 - FTIR: (a) NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, (b) filme de Qs, (c), (d) e (e) filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

As bandas a 1647 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} estão relacionadas ao modo de vibração por estiramento da ligação C=O e à deformação da ligação N-H, respectivamente. Onde, a existência dessas duas bandas (C=O e N-H) conjuntamente, indicam a presença de grupos amidas. Em regiões próximas a esta faixa, ocorre absorção média/forte e larga atribuída ao estiramento nas aminas primárias. Em aproximadamente 1420 cm^{-1} , pode ser detectado um sinal referente à absorção de estiramento simétrico de sais de ácido carboxílico. Na faixa de 1380 cm^{-1} - 1312 cm^{-1} ocorrem uma absorção que pode ser atribuída à deformação simétrica de C-H. As vibrações C-O-C pode ser detectado em 1155 cm^{-1} . As vibrações ente 1250 cm^{-1} e

1000 cm^{-1} são atribuídas, ao estiramento (C-O-) de alcoóis. A absorção ocorrida 900 cm^{-1} está relacionada à presença de - C-H e em 852 a banda (ν C-O-) cíclico.

Essas bandas características de FTIR para a Qs foram também observadas por: Lima, (2010) ao estudar o desenvolvimento de biofilmes de quitosana/insulina como sistemas de liberação controlada de fármacos; Fidéles, (2010) que promoveu a reticulação de filmes de quitosana para aplicação como biomaterial; Holanda, (2011) quando sintetizou membranas de quitosana para uso em sistema de liberação controlada de insulina; Braga et al. (2009) ao sintetizar filmes de nanocompósito quitosana/bentonita e quitosana/montmorilonita para aplicação como sensores eletroquímicos; Anitha et al. (2011) ao desenvolver nanopartículas de quitosana tiolada com ácido tioglicólico para aplicações biomédicas; e Li et al. (2010) ao promover a eletrodeposição de óxido de zinco em filmes de Qs.

Por meio das Figuras 22c, 22d e 22e, verifica-se para os filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente, que independente da concentração avaliada foi perceptível à presença de bandas referentes à Qs. Deve-se ressaltar que, as NPs foram previamente silanizadas e as bandas de O-H são atribuídas tanto a Qs quanto ao processo de modificação de superfície das NPs com o agente silano, pois, os grupos O-H também se formaram a partir de pontes de hidrogênio entre o oxigênio da superfície das NPs com o hidrogênio e o silício do agente silano, formando o grupo silanol (Si-OH) podendo-se visualizar na faixa entre 3304-3325 cm^{-1} , outra banda decorrente da modificação da superfície pode ser observada em torno de 1050 cm^{-1} que foram atribuídas ao grupo siloxano (Si-O-).

A banda na faixa de 1050 cm^{-1} também foi observada por Oliveira, (2008) que atribuiu sua presença como sendo característica do estiramento dos grupos siloxanos (Si-O-Si); Santos, (2011) quando observou bandas múltiplas em torno de 1157 cm^{-1} e 1046 cm^{-1} e atribuiu sua presença ao estiramento assimétrico (ν ass Si-O-) dos grupos siloxanos do agente silano e na faixa de 3700 - 3200 cm^{-1} correspondente às vibrações de deformação axial de O-H do grupo silanol (Si-OH); Zand et al. (2011) quando atribuíram a banda em torno de 1040 cm^{-1} correspondente ao grupo Si-O-Si proveniente da reação entre grupos silanóis; Zhao et al. (2012) quando observaram uma banda em torno de 1100 cm^{-1} devido à presença dos grupos Si-O-Si e por Saliba (2009) que reportou que, a banda larga na região de 3100-4000 cm^{-1} está relacionada aos grupos hidroxila da água e dos grupos silanóis

(Si-OH), que também observou o estiramento assimétrico Si-O-Si em 1080 cm^{-1} . Portanto, as bandas de FTIR observadas em torno de 1050 cm^{-1} são do agente silano e possivelmente foram sobrepostas pelas bandas da Qs, como pode-se visualizar nas Figuras 22c, 22d e 22e.

Pode-se visualizar uma tendência ao aparecimento de bandas em comprimentos de onda inferiores a 876 cm^{-1} que foi denominada de ν_1 que pode ser atribuída tanto a banda $\nu\text{C-O}$ (cíclico) da Qs quanto ao grupo Zn-O tetraédrico $[\text{ZnO}_4]$ do ZnAl_2O_4 e pode ser observado no espectro de FTIR das NPs de ZnAl_2O_4 Figura 22a.

Como pode ser visto por intermédio do espectro de FTIR da Figura 22e, o aumento da razão Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, diminuiu gradativamente a intensidade das bandas, referentes a grupos pertencentes particularmente a Qs e do agente silano sobrepostas pelas bandas da Qs.

Todas as bandas e atribuições que constituem os espectros de FTIR da Figura 22 estão descritas nas Tabelas de 3 a 7. Entretanto, ao compararem-se os valores observados nestas tabelas, em relação às faixas de comprimento de onda da Qs, atribuídas aos sinais mencionados na literatura, percebem-se pequenos deslocamentos na constatação dos picos, atribuídos ao processo de síntese ou adição das NPs na Qs, para obtenção dos filmes Qs/NPs fato este que, não invalidam sua interpretação e atribuições.

Tabela 3 - NPs de ZnAl_2O_4 como recebidas.

NPs de ZnAl_2O_4	
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3470	Alongamento de H_2O
2354	CO do CO_2
1649	Flexão de H_2O
1554	Anion nitrato NO_3
665	ν_1
564	ν_2
506	ν_3

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 4 - filme de Qs.

Filme de Qs	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3325	O-H de H ₂ O
2913-2874	C-H assimétrico/ simétrico
1647-1587	Ligação C=O/N-H
1420	COOH
1380-1312	C-H
1155	C-O-C
1065	C-O de alcoóis
1019	C-O de alcoóis
986	C-H
852	ν_1 (ν C-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 5 - Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:1.

Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:1	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3304	O-H de H ₂ O/Si-OH agente silano
2882	C-H assimétrico/ simétrico
1645-1583	Ligação C=O / N-H
1423	COOH
1382-1318	C-H
1150	C-O-C
1054	C-O de alcoóis/Si-O-
1023	C-O de alcoóis/Si-O-
897	C-H
829	ν_1 (ν C-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 6 - Ffilme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:3.

Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:3	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3304	O-H de H ₂ O/Si-OH agente silano
2882	C-H assimétrico/ simétrico
1645-1593	Ligação C=O / N-H
1413	COOH
1371-1318	C-H
1139	C-O-C
1065	C-O de alcoóis/Si-O-
1023	C-O de alcoóis/Si-O-
897	C-H
852	v ₁ (vC-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 7 - Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:5.

Filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:5	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3325	O-H de H ₂ O/Si-OH agente silano
2871	C-H assimétrico/ simétrico
1645-1583	Ligação C=O / N-H
1423	COOH
1382-1318	C-H
1150	C-O-C
1075	C-O de alcoóis/Si-O-
1023	C-O de alcoóis/Si-O-
990	C-H
876	v ₁ (vC-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Mediante as Tabelas apresentadas entre 3 e 7, pode-se observar detalhadamente todas as bandas e seus comprimentos de onda, nas quais foram

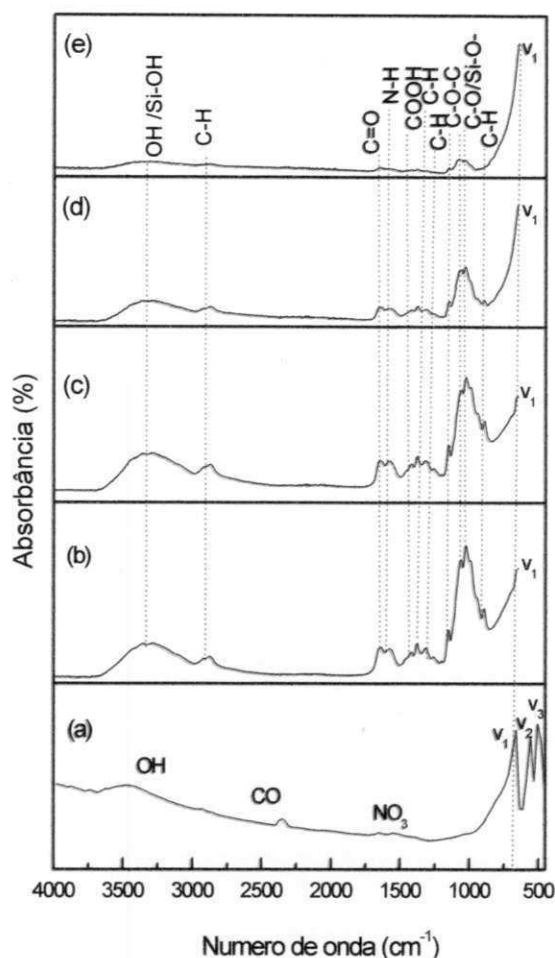
feitas as atribuições dos espectros de FTIR, concernentes a Figura 24. Relacionando-se as bandas dos espectros de FTIR do ZnAl_2O_4 e do filme de Qs aos valores das bandas dos espectros de FTIR dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, pode-se observar que, existe uma predominância das bandas atribuídas a matriz polimérica Qs ou bandas do agente silano sobrepostas pela Qs em comprimentos de onda superiores a 673 cm^{-1} sendo que, em todos os casos observa-se deslocamento no comprimento de onda dessas bandas, em relação ao filme de Qs esses deslocamentos são atribuídos a adição das NPs.

As bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 que correspondem às vibrações do Zn-O, Al-O e Zn-O-Al dos sítios tetraédricos e octaédricos do ZnAl_2O_4 apresentadas são perceptíveis apenas para o espectro de FTIR das NPs de ZnAl_2O_4 , observando-se apenas uma tendência ao aparecimento da banda ν_1 em comprimentos de onda inferiores a 650 cm^{-1} , que também é atribuída a presença de grupos da Qs para os filmes híbridos Qs/NPs. A tendência ao aparecimento da banda ν_1 nos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 estão relacionadas tanto com as vibrações do Zn-O do ZnAl_2O_4 , quanto a grupos da Qs.

A Figura 23 ilustra os espectros de FTIR das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, do filme de Qs, e dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente. Pode-se observar mediante a Figura 23a, que o espectro de FTIR das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, apresenta o mesmo perfil e as mesmas bandas atribuídas ao espectro de FTIR das NPs de ZnAl_2O_4 , representado na Figura 23a, diferindo apenas, na localização dos comprimentos de onda, como foi observado na Tabela 3.

Por intermédio do espectro da Figura 23a, pode-se observar uma banda larga na faixa de 3482 cm^{-1} atribuído ao alongamento de H_2O e uma banda em torno de 2349 cm^{-1} que identifica a presença de CO. A banda em torno de 1646 cm^{-1} é proveniente da flexão de água e em 1561 cm^{-1} ao ânion nitrato (NO_3). As bandas existentes em 668 , 559 e 510 cm^{-1} , confirmam a formação do espinélio ZnAl_2O_4 . Estas bandas foram representadas por ν_1 , ν_2 e ν_3 respectivamente, como pode ser visualizado através da Tabela 8, e correspondem às vibrações do Zn-O, Al-O e Zn-O-Al dos sítios tetraédricos e octaédricos do ZnAl_2O_4 .

Figura 23 - (a) FTIR: NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, (b) filme de Qs, (c), (d) e (e) filmes híbridos Qs/NPLs; nas concentrações de 1:1; 1:3, e 1:5, respectivamente.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

O espectro de infravermelho do filme de Qs representado na Figura 25b é semelhante ao que foi apresentado na Figura 22b, com as mesmas atribuições e comprimentos de onda e foi novamente evidenciado por permitir maior facilidade na localização e interpretação das bandas dos filmes híbridos Qs/NPLs.

Mediante as Figuras 23c; 23d e 23e verifica-se que, os espectros de FTIR dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 respectivamente, possuem características similares aos espectros de FTIR dos filmes híbridos Qs/NPs representados nas Figuras 22c; 22d e 22e. Independente da concentração avaliada, os filmes híbridos Qs/NPLs apresentam bandas de grupos de átomos ou substâncias associadas à matriz polimérica Qs e bandas do agente silano que possivelmente foram sobrepostas pela Qs, em comprimentos de onda superiores a 900 cm^{-1} , e uma tendência ao aparecimento da banda v_1 que possa surgir em

comprimentos de onda inferiores a 900 cm^{-1} atribuída tanto as vibrações do Zn-O do ZnAl_2O_4 , quanto a grupos da Qs, como pode-se visualizar ao comparar-se com o espectro de FTIR da Figura 25a e detalhado nas Tabelas entre 8 e 12. Porém, em todos os espectros nota-se também deslocamento das bandas em relação aos valores da literatura como mencionado anteriormente para os espectros das Figuras 22c; 22d e 22e.

De forma semelhante aos filmes Qs/NPs o aumento gradativo da razão Qs/NPLs para obtenção dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 ocasionaram uma diminuição da intensidade das bandas referentes à Qs e as bandas do agente silano que possivelmente foram sobrepostas conforme aumento gradativo das NPLs, o que indica que as prováveis bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 que poderiam surgir em comprimentos de onda inferiores a 900 cm^{-1} ocasionadas pela presença das vibrações do Zn-O, Al-O e Zn-O-Al dos sítios tetraédricos e octaédricos do ZnAl_2O_4 provavelmente apresentariam uma intensidade maior em função do aumento gradativo das NPLs, nas concentrações avaliadas dos filmes híbridos Qs/NPLs e Qs/NPs para todas as concentrações avaliadas.

Todas as bandas e atribuições que constituem os espectros de FTIR da Figura 23 estão descritas nas Tabelas entre 8 e 12, ao compararem-se esses valores em relação aos comprimentos de onda da Qs atribuídos aos sinais mencionados na literatura, percebem-se pequenos deslocamentos que ocorreu de forma semelhante com o FTIR dos filmes Qs/NPs.

Tabela 8 - NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas.

NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$	
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3482	Alongamento de H_2O
2349	CO do CO_2
1646	Flexão de H_2O
1561	Anion nitrato NO_3
668	ν_1
559	ν_2
510	ν_3

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 9 - Filme de Qs.

Filme de Qs	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3325	O-H de H ₂ O
2913-2874	C-H assimétrico/ simétrico
1647-1587	Ligação C=O/N-H
1420	COOH
1380-1312	C-H
1155	C-O-C
1065	C-O de alcoóis
1019	C-O de alcoóis
986	C-H
842	v ₁ (vC-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 10 - Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1.

Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3362-3295	O-H de H ₂ O/Si-OH agente silano
2872	C-H assimétrico/ simétrico
1641-1574	Ligação C=O / N-H
1414	COOH
1379-1311	C-H
1266	C-O-C
1151	C-O de alcoóis/Si-O-
1049	C-O de alcoóis/Si-O-
1026	C-H
842	v ₁ (vC-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 11 - Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3.

Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3340-3271	O-H de H ₂ O/Si-OH agente silano
2878	C-H assimétrico/ simétrico
1649-1591	Ligação C=O / N-H
1417	COOH
1378-1320	C-H
1262	C-O-C
1145	C-O de alcoóis/Si-O-
1049	C-O de alcoóis/Si-O-
1030	C-H
864	ν_1 (ν C-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Tabela 12 - Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5.

Filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3325	O-H de H ₂ O/Si-OH agente silano
2871	C-H assimétrico/ simétrico
1645-1583	Ligação C=O / N-H
1423	COOH
1382-1318	C-H
1150	C-O-C
1075	C-O de alcoóis/Si-O-
1023	C-O de alcoóis/Si-O-
990	C-H
896	ν_1 (ν C-O cíclico)

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Independente da presença ou não da dopagem de 0,1 mol de Eu e, da concentração avaliada tanto os filmes híbridos Qs/NPs, quanto os filmes híbridos

Qs/NPLs, indicaram a presença de bandas referentes ao grupo -OH, associadas a adsorção de H₂O. Entretanto, devido ao processo de modificação de superfície das NPs e NPLs com o agente silano, os grupos OH também se formaram a partir de pontes de hidrogênio entre o oxigênio da superfície das NPs e NPLs, com o hidrogênio e o silício do agente silano, formando o grupo silanol (Si-OH).

Da mesma forma, o silício interagiu com o oxigênio do grupo C-O dos grupos alcoóis da Qs, formando grupos siloxanos (Si-O-), como pode ser visto de forma detalhada nas Tabelas 5 e 7 referente aos filmes híbridos Qs/NPs e dos filmes híbridos Qs/NPLs apresentados nas Tabelas 10 e 12.

Outro grupo químico importante que se encontra presente nos espectros de FTIR das Figuras 22 e 23 e detalhado nas Tabelas entre 5 e 7 dos filmes híbridos Qs/NPs e nas Tabelas entre 10 e 12 referentes as Qs/NPLs respectivamente, refere-se ao grupo (C-H) assimétrico e simétrico dos grupos metila. Estes grupos estão vinculados aos radicais metilenos da estrutura da Qs, e indicam que a Qs não é 100% desacetilada, como também, as bandas (C-H) estão relacionadas aos grupos metilênicos (CH₂) do agente silano.

4.4 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TGA/DTG e DTA)

Nas Figuras entre 24 e 32 estão apresentadas as curvas TGA/DTG e DTA do filme de Qs, das NPs de ZnAl₂O₄ e das NPLs de ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O₄ como recebidas, e dos filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Os resultados mais detalhados de cada etapa de decomposição bem como, dos eventos térmicos das curvas TGA/DTG e DTA e suas respectivas perdas de massa podem ser visualizados na Tabela 13.

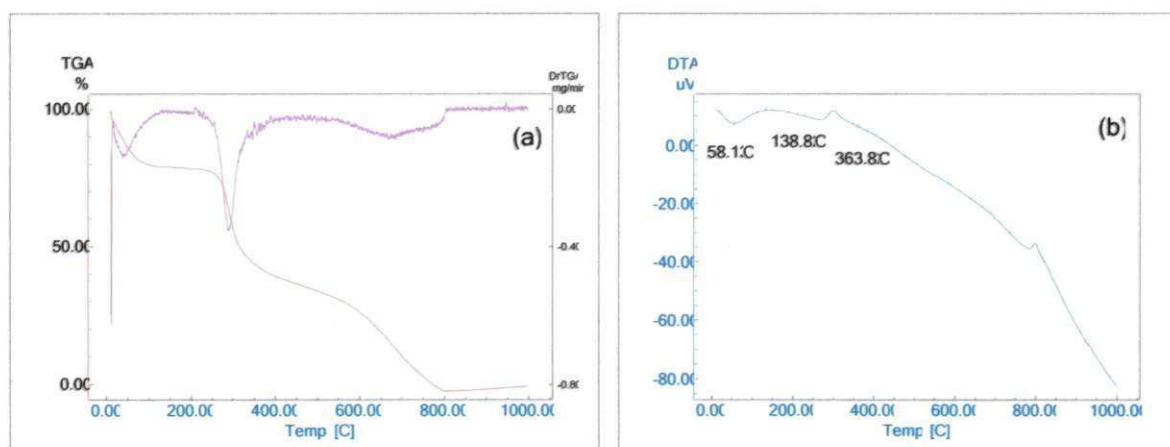
As curvas DTG para todas as amostras foram evidenciadas para aperfeiçoarem a resolução dos picos das curvas TGA.

Mediante a Figura 24a, apresentam-se as curvas de TGA/DTG para o filme de Qs, que evidenciam três estágios de perda de massa. O primeiro, entre 25 e 119 °C, com perda de massa de 14,76 %, correspondente à volatilização da água livre. Essa perda de massa foi representada na curva DTA (Figura 24b) com um pico endotérmico de máximo em 58,13 °C. O segundo estágio ocorreu entre 119 e 365

°C, correspondendo uma perda de 37,07 %, evidenciado na curva DTA pelo pico endotérmico máximo em 138,82 °C, atribuído à degradação e desacetilação da Qs. O terceiro estágio ocorreu entre 364 e 811 °C, com perda de 44,89 %, representado na curva DTA por um pico endotérmico máximo em 363,82 °C, associado à degradação oxidativa dos resíduos carbonáceos formado durante a segunda etapa. A perda de massa total foi de 96,72 %.

Estes resultados corroboram com as atribuições feitas por Oliveira (2007), quando estudaram o comportamento térmico e de luminescência de filmes de Qs com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para aplicação como sondas luminescentes em sistemas bioquímicos; Braga et al. (2009) ao prepararem filmes de nanocompósito quitosana/bentonita e quitosana/montmorilonita pela técnica de intercalação por solução para aplicação como sensores eletroquímicos e Sousa, (2010), que obtiveram filmes de Qs pelo método de evaporação do solvente e promoveram a funcionalização da superfície de nanopartículas superparamagnéticas encapsuladas por Qs para a imobilização de proteínas.

Figura 24 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme de Qs.

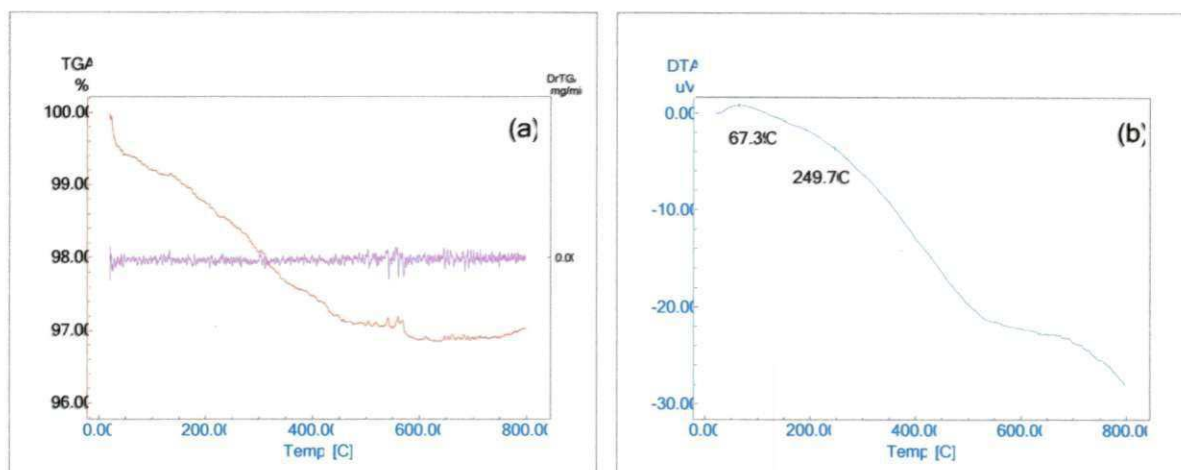


Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Analisando as curvas TGA/DTG e DTA das Figuras 25a e 25b para as NPs de ZnAl_2O_4 , observa-se duas perdas de massa, totalizando em aproximadamente 2,87 %. A primeira perda ocorreu no intervalo de 25-250 °C, com perda de 1,45 %, que pode ser associada à perda de água fisicamente adsorvida. Neste intervalo também é observado um pico exotérmico na curva DTA com pico máximo em 67,39 °C. A segunda etapa ocorreu no intervalo de 250-850 °C, com perda de massa de 1,42 %

e pode ser associada a queima de carbono residual, evidenciado na curva DTA por um pico endotérmico com pico máximo em 249,70 °C. Estes mesmos eventos também foram relatados por Ianos, (2012) que promoveu a oxidação química de carbono residual a partir de pós preparados de ZnAl_2O_4 .

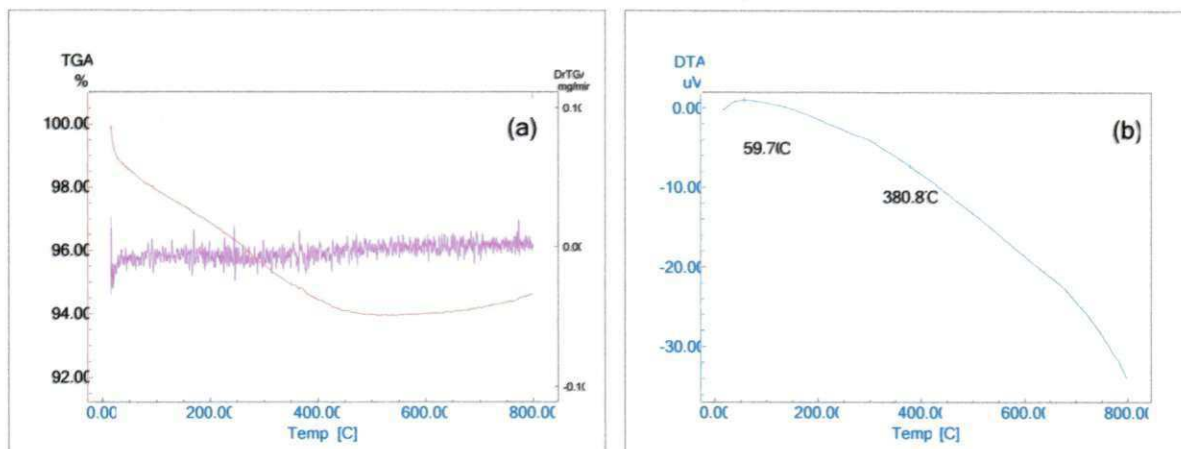
Figura 25 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) das NPs de ZnAl_2O_4 , como recebidas.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Por meio das curvas TGA/DTG e DTA das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas (Figura 26a e 26b), observa-se a presença de duas perdas de massa. A primeira perda de massa de 4,49 % ocorreu entre 25 e 381 °C, comprovada pela presença de um pico exotérmico máximo na curva DTA em 59,70 °C decorrente da água fisicamente adsorvida.

Figura 26 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

A segunda perda de massa de 0,03 % ocorreu a uma faixa de temperatura entre 381 e 800°C, com pico exotérmico máximo em 381,87 °C na curva DTA associada à queima de carbono residual, a perda de massa total foi de 4,52 %.

Comparando as curvas de TGA/DTG e DTA das NPs de ZnAl_2O_4 e as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, verifica-se que os eventos foram semelhantes ocorrendo em faixas de temperaturas diferentes conforme pode-se observar na Tabela 13, sendo observado também uma perda de massa total superior para as NPLs, o que possivelmente pode estar relacionado ao caráter ligeiramente higroscópico do Eu, que ocasionou uma maior perda de água na primeira etapa relacionada a água adsorvida em relação as NPs. O caráter higroscópico do Eu foi observado por Luiz, (2007) quando estudou as propriedades espectroscópicas de matrizes de urânio dopadas com európio, segundo o autor o aumento da porcentagem de Eu^{+3} na matriz de UO_2^{+2} provocou um decréscimo na estabilidade térmica do material obtido.

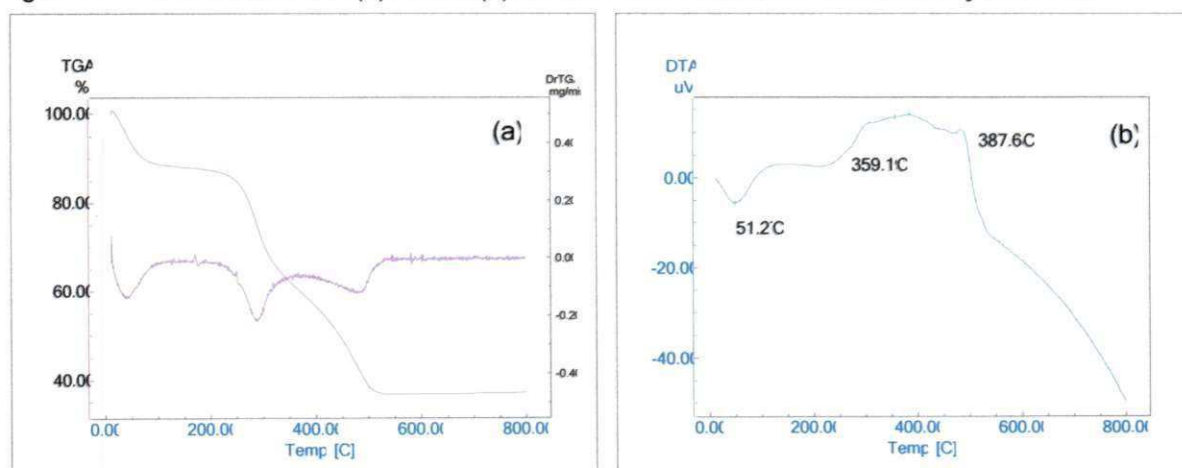
Mediante as curvas de TGA/DTG (Figura 27, 28 e 29) concernentes aos filmes híbridos Qs/NPs e para os filmes híbridos de Qs/NPLs (Figura 30, 31 e 32) nas concentrações de 1:1; 1:3; 1:5, respectivamente, observa-se que, independente da concentração avaliada as curvas TGA/DTG apresentaram três etapas de perda de massa. A primeira etapa está relacionada à perda de água adsorvida e ao teor de umidade no polissacarídeo; a segunda etapa está associada à degradação da Qs; e a terceira etapa é relacionada à degradação térmica dos carbonos residuais da fase orgânica e formação de resíduos das nanopartículas inorgânicas.

As curvas DTA representadas por meio das Figuras 27, 28 e 29 referentes aos filmes híbridos Qs/NPs e para os filmes híbridos de Qs/NPLs (Figura 30, 31 e 32) nas concentrações de 1:1; 1:3; 1:5, respectivamente, apresentam os resultados das análises térmicas diferenciais que, comprovam as três perdas de massa observados nas curvas TGA/DTG através de picos para o primeiro e segundo eventos térmicos que, estão relacionados à evaporação da água e a queima da fase orgânica, respectivamente. No terceiro evento, os picos estão relacionados à decomposição térmica da Qs, para todas as concentrações avaliadas.

A diferença entre as curvas termogravimétricas se dá apenas no valor da perda de massa relativa a cada evento e, a faixa de temperatura em que elas ocorrem. Verifica-se também que, independente da concentração avaliada os filmes Qs/NPLs possuem valor de perda de massa total superior aos valores de perda de

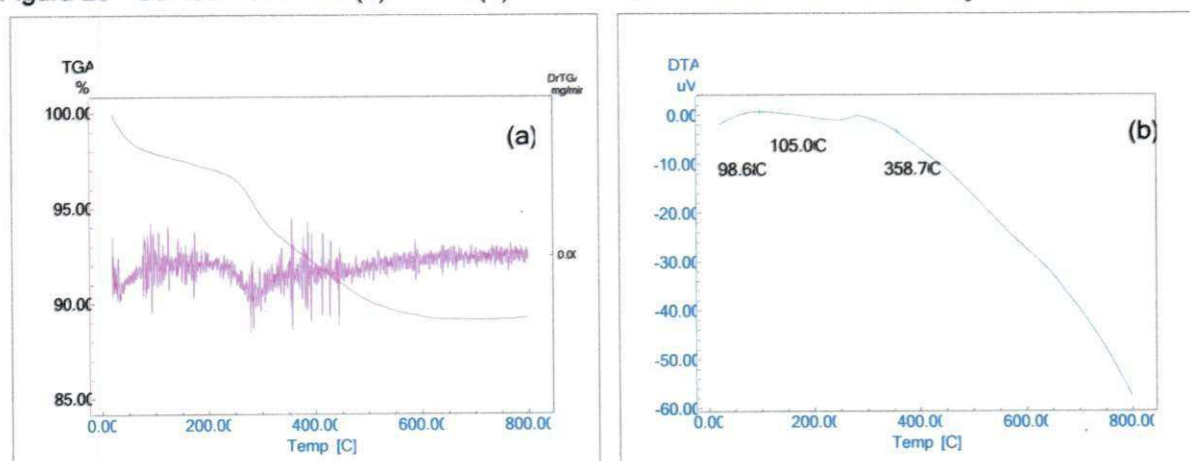
massa total dos filmes Qs/NPs, que pode ser atribuída à presença do Eu^{+3} para os filmes Qs/NPLs. Outra observação foi que, o aumento gradativo da concentração de NPs ou de NPLs na Qs para obtenção dos filmes híbridos nas concentrações avaliadas, causou uma diminuição da perda de massa total. As perdas de massa detalhadas para cada etapa estão como mencionado anteriormente são mostradas na Tabela 13.

Figura 27 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:1.



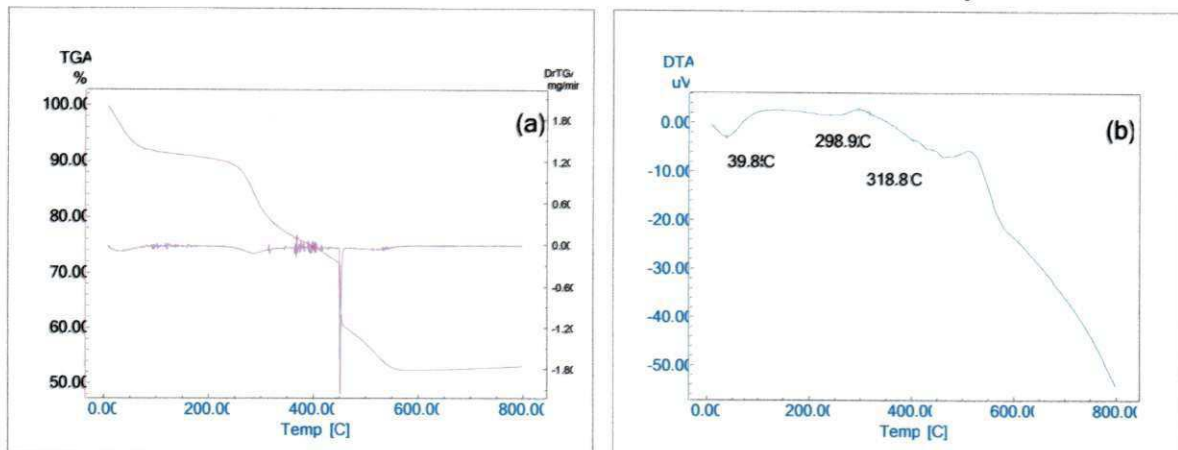
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 28 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:3.



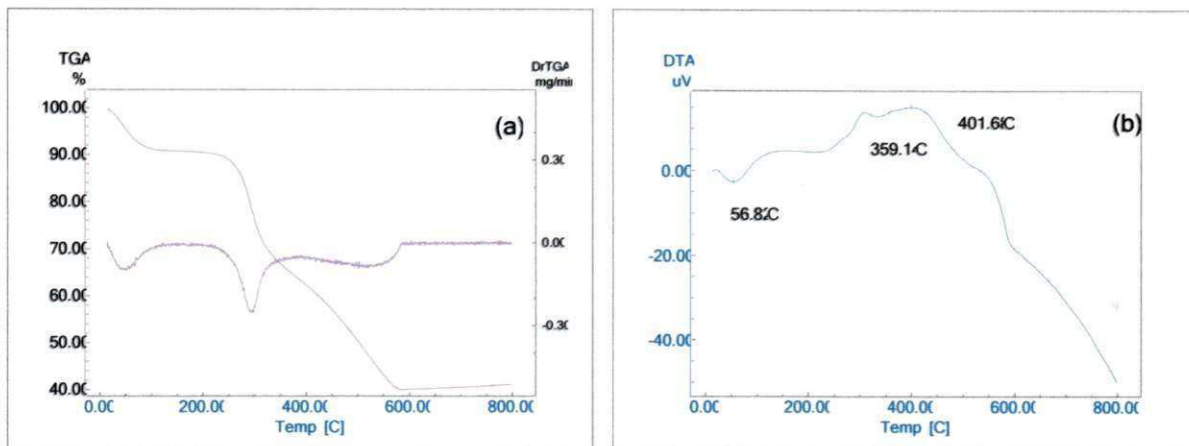
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 29 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:5.



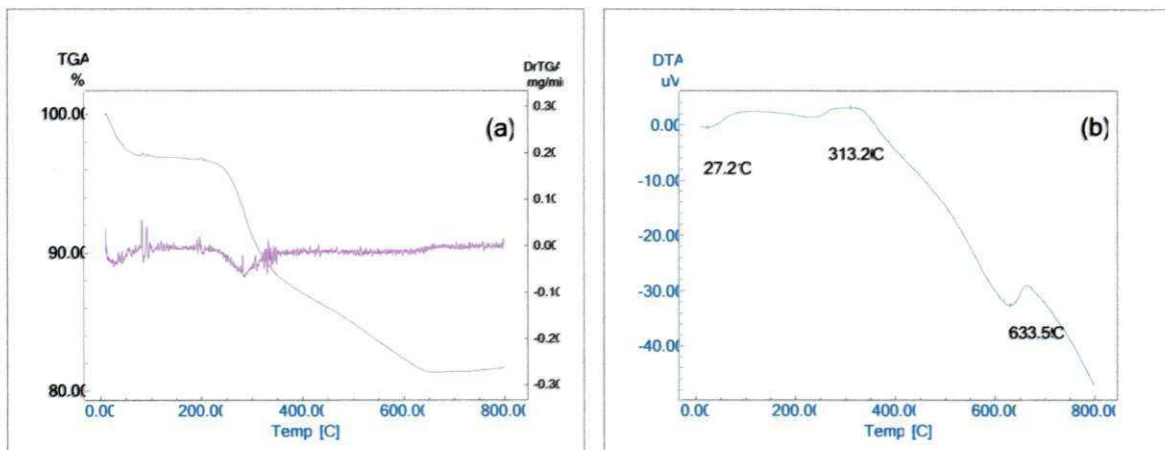
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 30 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1.



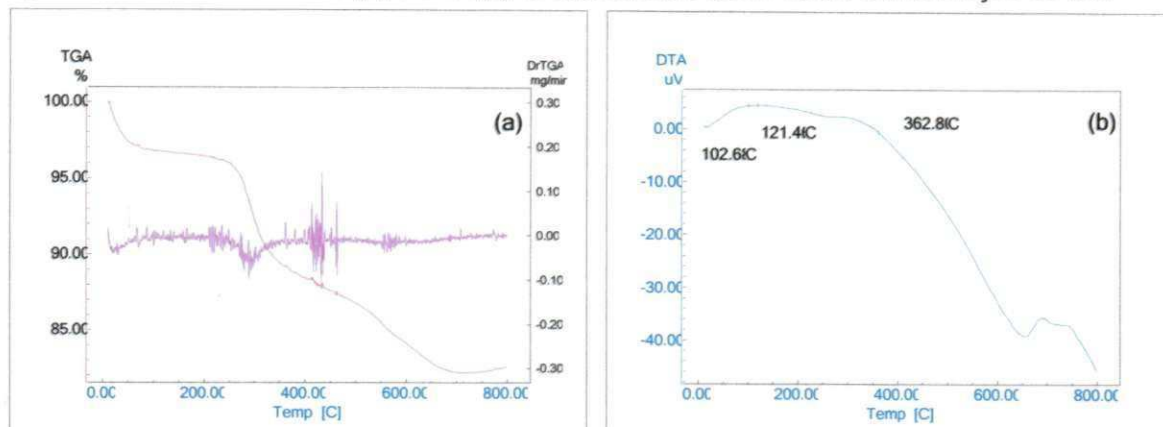
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 31 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 32 - Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Por meio da Tabela 13 pode-se observar que, as NPs de $ZnAl_2O_4$ apresentam alta estabilidade térmica, exibindo uma perda de massa total de 2,87 %. Ao comparar-se os resultados de TGA/DTG das NPs de $ZnAl_2O_4$ e NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas percebe-se que, a dopagem do $ZnAl_2O_4$ com 0,1 mol de európio causou uma diminuição na estabilidade térmica do material e por consequência, um aumento na perda de massa total de 36,50 % das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ quando comparadas as NPs de $ZnAl_2O_4$.

Quanto à estabilidade térmica dos filmes, é perceptível através dos resultados obtidos demonstrados pelas curvas TGA/DTG e pela Tabela 13 que, o filme de Qs apresenta-se pouco estável termicamente, com uma perda de massa total de 96,72 %, isto decorre devido a Qs apresentar afinidade por água.

De acordo com Assis (2010), a Qs é uma macromolécula que apresenta predominância de grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), onde a eletronegatividade dessas ligações gera sítios de alta polaridade, tornando favorável o rearranjo de moléculas de água em seu entorno. Essa característica associada aos grupos acetamido, que também são polares, caracteriza assim um material com alto grau de hidrofiliçidade. Essa elevada afinidade por água traz consequências indesejáveis como a redução da estabilidade estrutural do polímero. Dessa forma, a adição das NPs e NPLs na obtenção dos filmes nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 ocasionaram um aumento na estabilidade térmica dos filmes híbridos.

Tabela 13 - Variação de temperatura e perda de massa para: NPs de $ZnAl_2O_4$, NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como recebidas, filme de Qs, filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Amostra	Δ temp (°C)	1º evento Δ perda de massa (%)	Δ temp (°C)	2º evento Δ perda de massa (%)	Δ temp (°C)	3º evento Δ perda de massa (%)	Δ massa total (%)
ZnAl₂O₄ (NPs)*	[25-250]↑	1,45%	[250-850]↓	1,42	-	-	2,87
ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O₄ (NPLs)*	[25-381]↑ ↓	4,49	[381-800]↑ ↓	0,03	-	-	4,52
Filme de Qs	[25-119]↓	14,76	[119-365]↓	37,07	[364-811]↓	44,89	96,72
Filme Qs/NPs (1:1)**	[25-110]↑	8,19	[110-359]↓	24,86	[359-786]↑	12,87	45,92
Filme Qs/NPs (1:3)**	[25-106]↓	2,17	[106-359]↓	8,17	[359-797]↓	6,53	16,87
Filme Qs/NPs (1:5)**	[25-104]↓	2,15	[104-363]↑	7,60	[311-575]↑	6,68	16,43
Filme Qs/NPLs (1:1)**	[25-105]↑	10,91	[105-359]↓	27,31	[359-605]↑	24,70	62,92
Filme Qs/NPLs (1:3)**	[25-105]↑	2,18	[105-363]↓	8,95	[363-648]↓	6,67	17,80
Filme Qs/NPLs (1:5)**	[25-102]	2,16	[102-319]	5,99	[319-791]↓	8,39	16,54

Δ – variação; temp - temperatura; * sem modificação de superfície; ** modificado a superfície;

↑ Exotérmico;

↓ Endotérmico

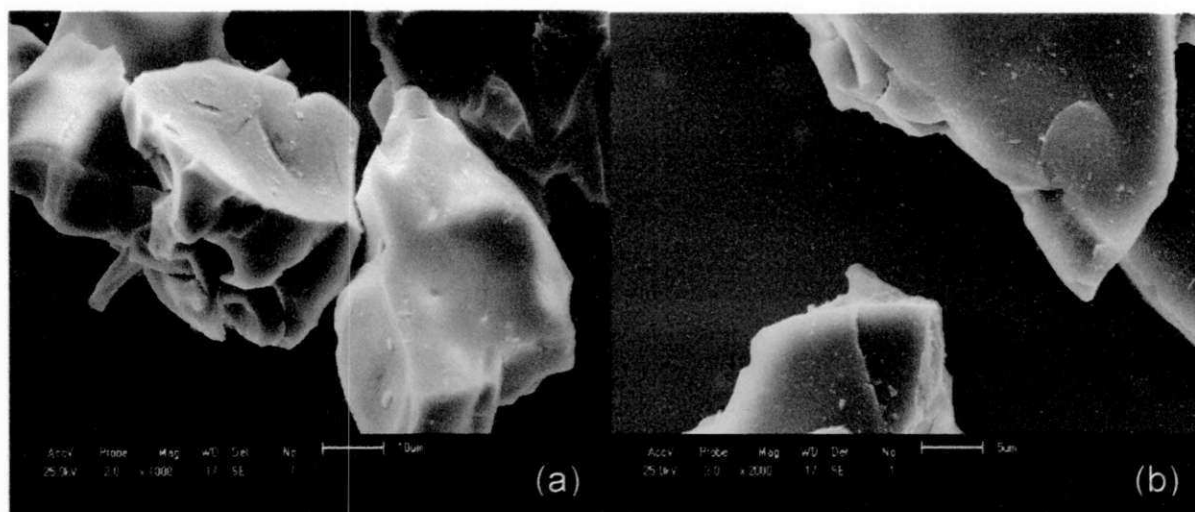
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras de 33 a 41 ilustram a morfologia das NPs de ZnAl_2O_4 e NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, filme de Qs, filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Por meio da Figura 33, observa-se que a morfologia das NPs do ZnAl_2O_4 como recebidas, revelam a formação de aglomerados de aspecto duro, com formato irregular na forma de placas, com tamanho médio de $31\ \mu\text{m}$, presença de poucos poros que provavelmente foram causados pela liberação de gases durante a síntese.

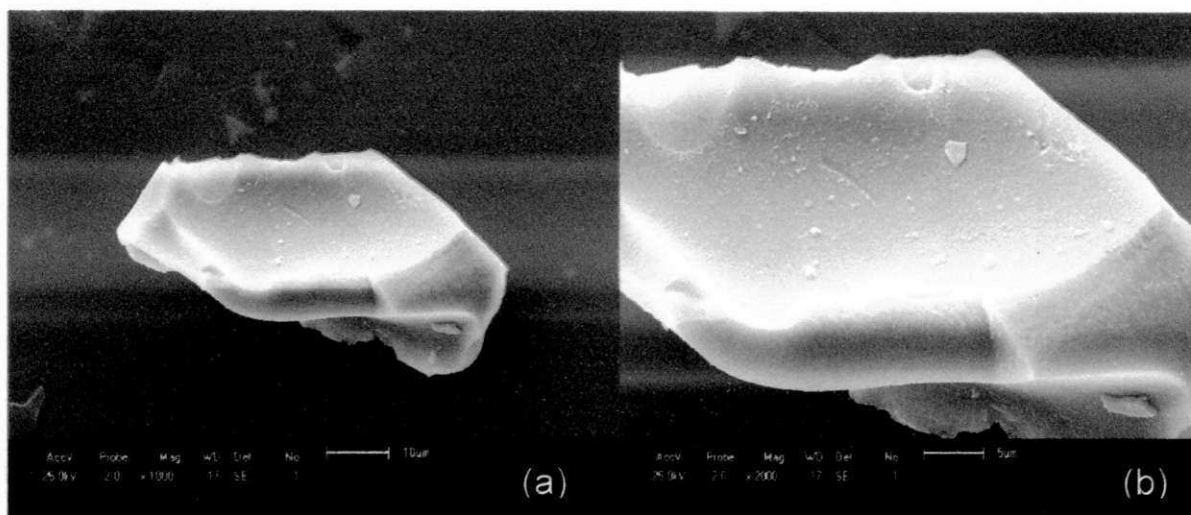
Figura 33 - MEV das NPs de ZnAl_2O_4 como recebidas (a) aumento 1000x e (b) aumento 2000x.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Mediante a Figura 34, verifica-se que a morfologia das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, é constituída de pequenas partículas na superfície de um aglomerado maior, de aproximadamente $29\ \mu\text{m}$. Os aglomerados apresentam-se com aspecto duro, na forma de placas, presença de poros, irregulares e variáveis.

Figura 34 - MEV das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas (a) aumento 1000X e (b) 2000X.

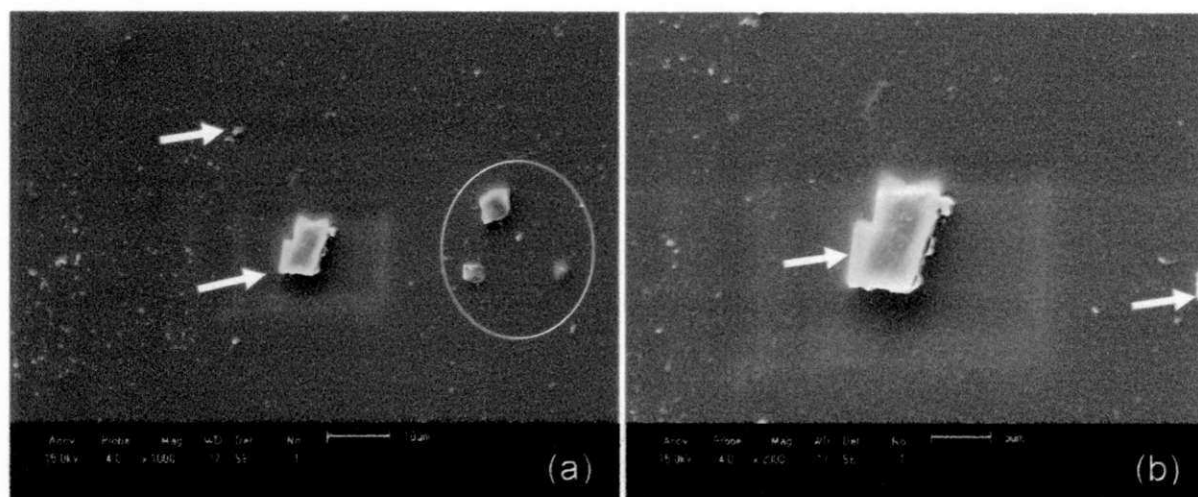


Fonte: Arquivo próprio, 2013.

A morfologia observada para as NPs de ZnAl_2O_4 e as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ neste trabalho são semelhantes a morfologia típica de aluminatos de zinco sem e com dopagem de Eu^{3+} reportados na literatura. A diferença observada se dá apenas no tamanho dos aglomerados. Isto é, neste trabalho o tamanho de aglomerados variou de 29 a 31 μm , enquanto que, o tamanho de aglomerado relatado por Barros et al. (2005), quando produziram o ZnAl_2O_4 dopado com európio (NPLs) por reação de combustão, reportou aglomerados duros com tamanho variando entre 5 e 40 μm e Lula et al. (2005) quando sintetizaram por reação de combustão o suporte catalítico ZnAl_2O_4 e observaram aglomerados de nanopartículas com tamanho médio de 35 μm .

Ao analisar a morfologia do filme de Qs presente na Figura 35 observa-se uma superfície com caráter estável, uniforme, plano e presença de poucas falhas devido à ausência de macroporos. Os principais defeitos observados devem-se a impurezas presentes na Qs, que podem não ter sido diluídas ou de impurezas depositadas ou adsorvidas na solução durante o processo de síntese. A presença de impurezas na superfície dos filmes está representada na Figura 35 por meio de setas e círculos de cor branca.

Figura 35 - MEV do filme de Qs (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

As imagens de MEV apresentadas nas Figuras de 36 a 38 reportam as morfologias dos filmes híbridos Qs/NPs e nas Figuras de 39 a 41 as morfologias dos filmes híbridos Qs/NPLs, modificados a superfície com o agente silano. Para ambos os casos, as concentrações dos filmes obtidos foram de 1:1; 1:3 e 1:5.

Independente das concentrações avaliadas e da presença das NPs ou NPLs na constituição dos filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs observam-se que, em todas as morfologias há a presença de aglomerados de particulados de tamanho variado, porosos em que, partículas e aglomerados menores estão na superfície de aglomerados maiores.

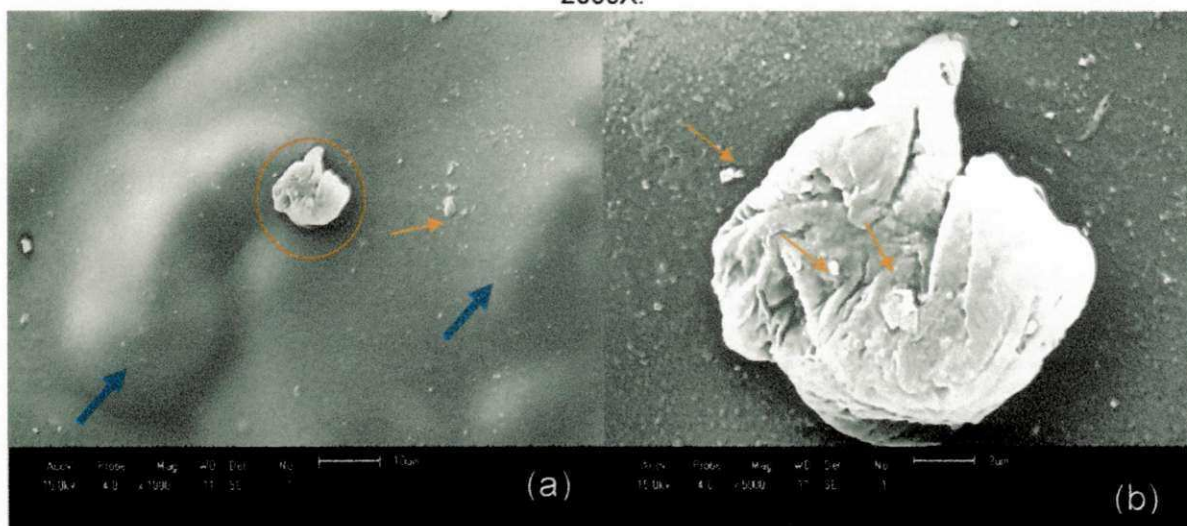
Para todas as morfologias dos filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs, observam-se a presença de buracos e poros que podem ter sido formados durante a síntese das NPs e NPLs. No processo de obtenção dos filmes, podem-se visualizar também pequenas fissuras que ocorrem devido ao aumento na fragilidade dos filmes híbridos em função do aumento gradativo de NPs e NPLs em relação à Qs. De modo particular o filme Qs/NPs e Qs/NPLs na concentração de 1:1, apresenta-se mais homogêneo e compacto em relação aos filmes híbridos de concentração 1:3 e 1:5.

Nas Figuras de 36 à 41 a presença de poros e buracos é representada por meio de setas e círculos de cor vermelha, as pequenas fissuras com setas e círculos de cor verde, a saliência e rugosidade com círculos de cor azul, os aglomerados na superfície dos filmes serão representados com círculos e setas de cor laranja.

Os aglomerados se formaram tanto na síntese das NPs e NPLs, como foi evidenciado nas Figuras 33 e 34, quanto durante o processo de obtenção dos filmes

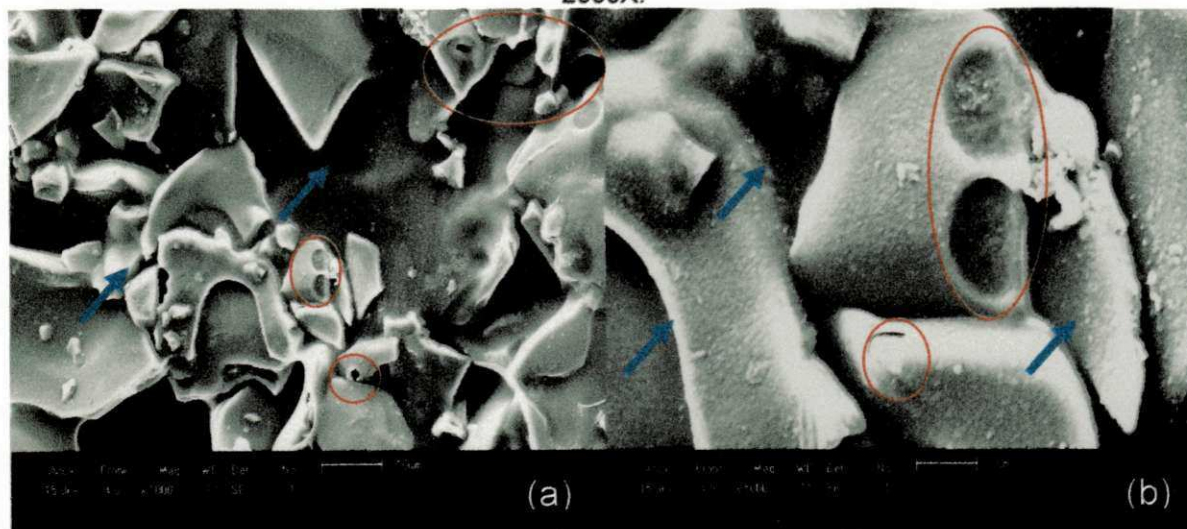
através da evaporação do solvente à temperatura de 50 °C. Mediante as Figuras, de 36 e 41 observa-se uma superfície com saliência e rugosidade com pequena semelhança à imagem apresentada pelo filme de Qs, Figura 35. O revestimento das NPs e NPLs com a Qs pode ser visualizada pela presença de particulados menores e maiores sob a superfície do filme (partículas mais claras) quando comparadas as regiões mais escuras e encapsuladas dentro do filme de Qs.

Figura 36 - MEV do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:1: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.



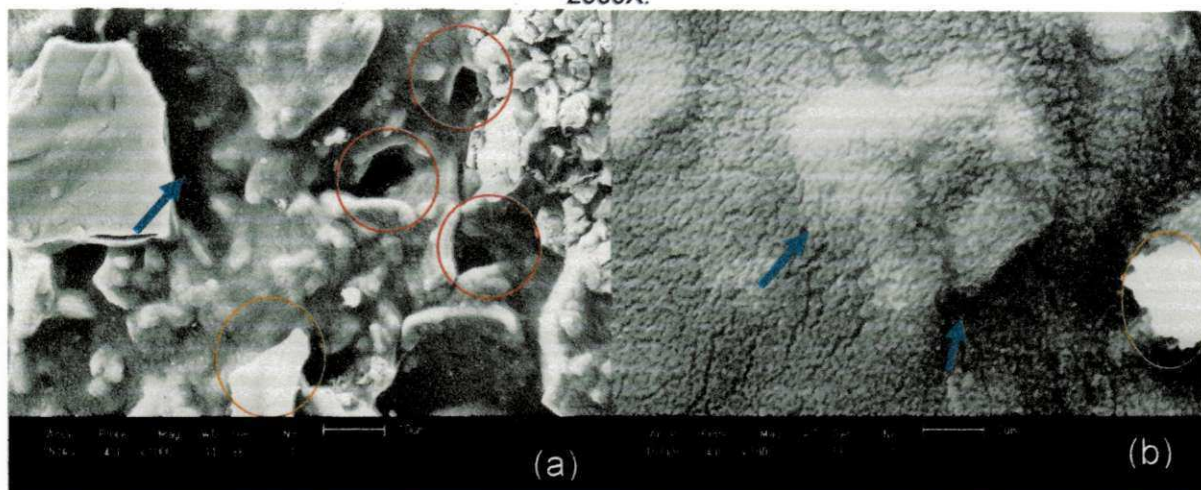
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 37 - MEV do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:3: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.



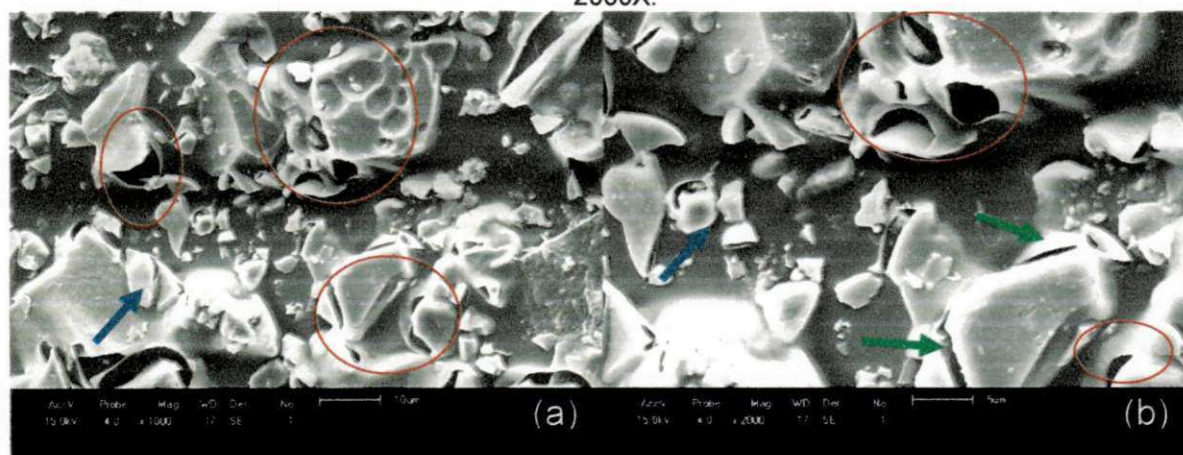
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 38 - MEV do filme híbrido Qs/NPs na concentração de 1:5: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.



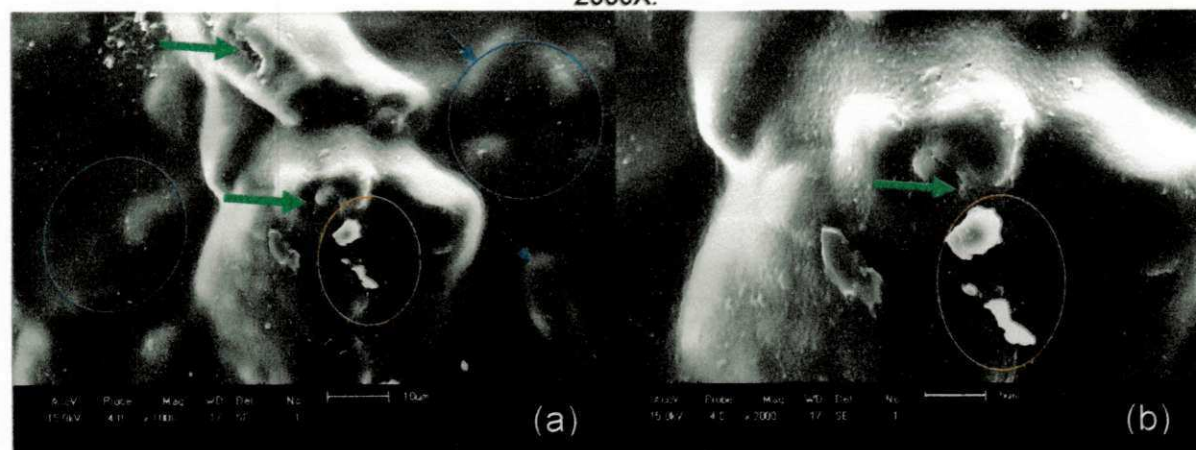
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 39 - MEV do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.



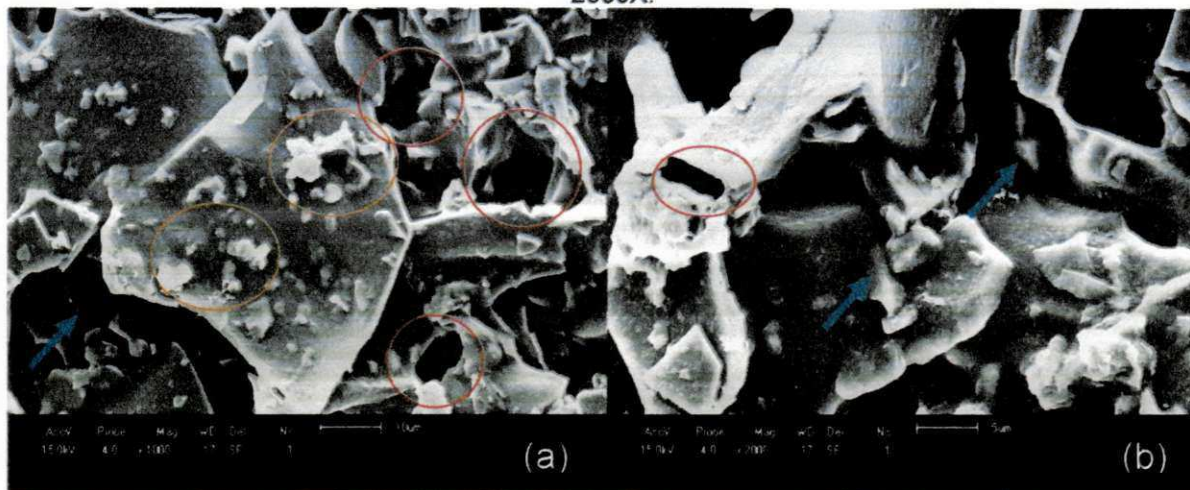
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 40 - MEV do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Figura 41 - MEV do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5: (a) aumento 1000X e (b) aumento 2000X.

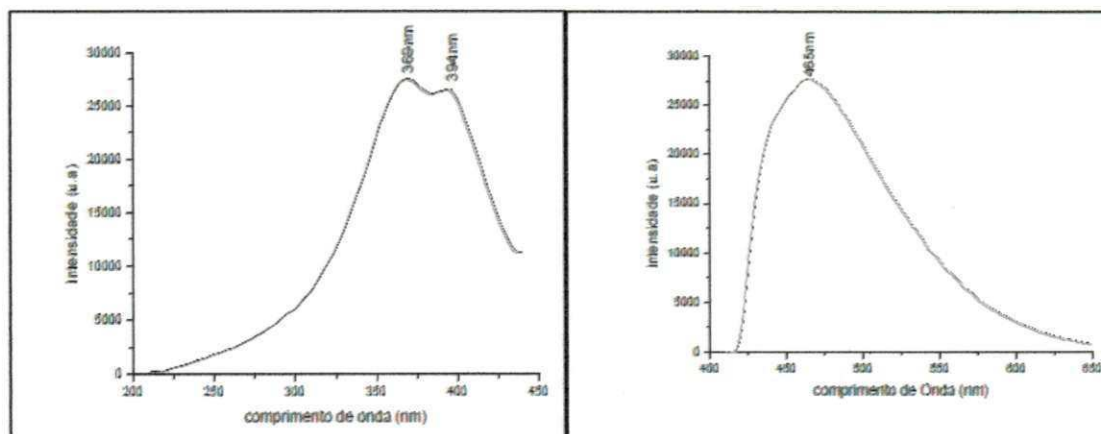


Fonte: Arquivo próprio, 2013.

4.6 Espectroscopia de excitação e emissão

Nas Figuras de 43a até 43d são apresentados os espectros de excitação na faixa de (200-550 nm), com emissão na faixa de 614 nm. E nas Figuras de 44a até 44d apresentam-se os espectros de emissão entre (370-720 nm), com excitação fixa em 290 nm, das NPs como recebidas e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente. Os espectros de emissão e excitação do filme de Qs pura foram utilizados para efeito de comparação e foram reportados por Oliveira (2007), quando estudou o comportamento térmico e de luminescência de filmes de Qs com íons Eu^{+3} e Tb^{+3} , mostrado nas Figuras 42a e 42b.

Figura 42 - Filme de Qs: (a) espectro de excitação, (b) espectro de emissão.



Fonte: Oliveira, 2007.

De acordo com Oliveira (2007), foi evidenciada uma banda larga no espectro de excitação com dois picos de intensidades relativamente altas centradas em 369 e 394 nm e no espectro de emissão uma banda larga em 465 nm referente às transições da Qs. Pois, a Qs apresenta uma intensidade relativamente alta na região do visível, com energia de 21.505 cm^{-1} (referente à $\lambda_{em} = 465 \text{ nm}$).

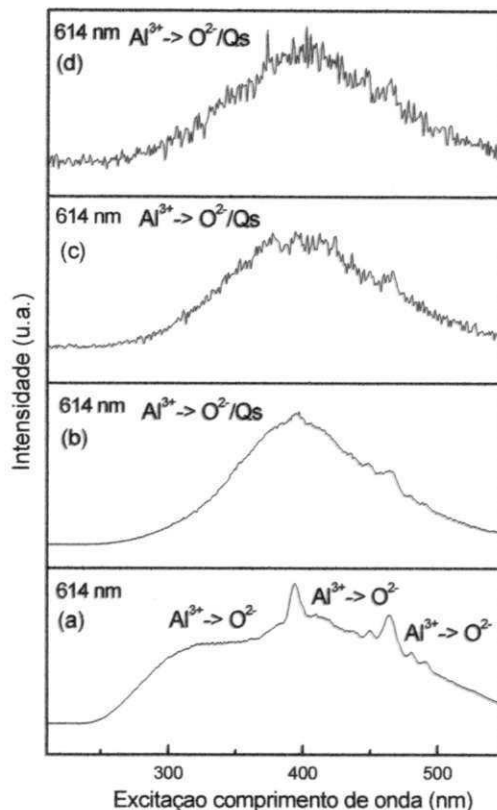
Para os espectros de excitação e de emissão das NPs de ZnAl_2O_4 como recebidas, e dos filmes híbridos preparados nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente, (Figuras 43 e 44). Para as NPs de ZnAl_2O_4 foi observada uma banda larga associada a processos de transferência de carga do Al^{3+} para o O^{2-} . E para os filmes híbridos NPs/Qs além da transferência de carga do Al^{3+} para o O^{2-} também pode-se associar as bandas largas às transições da Qs.

A transferência de carga do Al^{3+} para o O^{2-} também foi observado por Silva (2008) quando estudou os espectros de excitação e de emissão de amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas e atribuiu a presença, de bandas de emissão localizadas em torno de (480, 370 e 440 nm) à processos de transferência de carga do Al^{3+} para o O^{2-} .

De acordo com Ferrer (2012), a emissão fotoluminescente é característica de um processo de relaxação com várias etapas localizadas na região do gap de energia que surgem devido aos defeitos ou distorções presentes na estrutura. O motivo pelos quais estes estados estacionários são formados no gap está relacionado diretamente à redistribuição de densidade de carga ao redor de cada átomo componente da rede cristalina, que é distorcida localmente dependendo dos defeitos presentes. Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, quebra de simetria, torções que constituem os clusters, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local.

Desta forma, as bandas largas reportadas nas Figuras 43 e 44 podem também estão associadas a diferentes tipos de transições eletrônicas que estão associadas com o arranjo estrutural do ZnAl_2O_4 no sistema.

Figura 43 - Espectros de excitação: (a) NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, filmes híbridos Qs/NPs; nas concentrações de (b)1:1; (c) 1:3 e (d) 1:5, respectivamente.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Por meio da Tabela 14 apresentam-se detalhadamente o comprimento de onda e a máxima intensidade das bandas do espectro de excitação para as NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5 respectivamente.

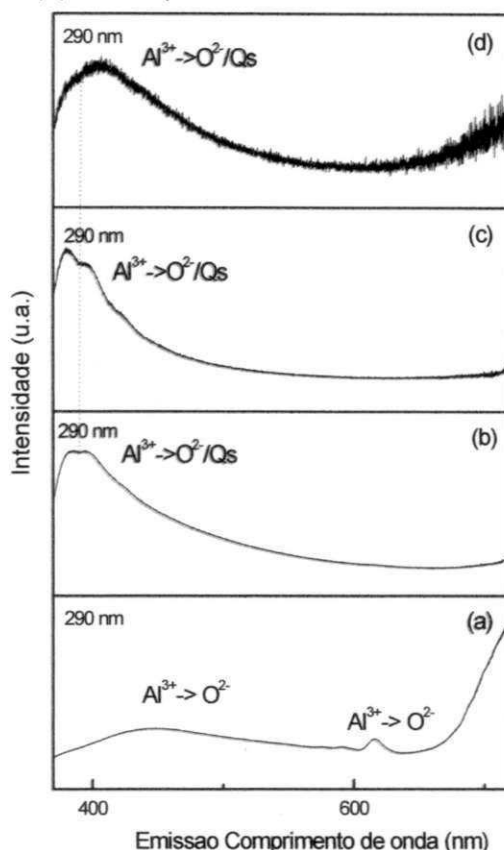
Tabela 14 - Comprimento de onda e Intensidade dos espectros de excitação das NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Intensidade (cps)
NPs de $ZnAl_2O_4$	393	$2,27 \times 10^6$
Filme híbrido Qs/NPs (1:1)	396	$5,67 \times 10^5$
Filme híbrido Qs/NPs (1:3)	376 e 412	$1,93 \times 10^4$
Filme híbrido Qs/NPs (1:5)	401	$8,28 \times 10^3$

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

As Figuras entre 44a e 44d ilustram os espectros de emissão das amostras das NPs de ZnAl_2O_4 como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 respectivamente, quando excitadas a 290 nm.

Figura 44 - Espectros de emissão: (a) NPs de ZnAl_2O_4 como recebidas, filmes híbridos Qs/NPs; nas concentrações de (b)1:1; (c) 1:3 e (d) 1:5, respectivamente.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Por meio da Tabela 15 apresenta-se detalhadamente o comprimento de onda e a máxima intensidade das bandas do espectro de emissão para as NPs de ZnAl_2O_4 como recebidas e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5 respectivamente.

Por meio das Tabelas 14 e 15 para as NPs de ZnAl_2O_4 como recebidas, e para os filmes Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 respectivamente, pode-se observar que a maior intensidade das bandas nos espectros de excitação e emissão deu-se para as NPs de ZnAl_2O_4 . Entre os filmes Qs/NPs a maior intensidade foi observada para o filme Qs/NPs de concentração 1:1, pois este apresentou a maior razão de Qs em relação às NPs de ZnAl_2O_4 , transferindo mais energia para os íons do Al^{3+} e O^{2-} do ZnAl_2O_4 , apresentando-se também mais

uniformes, com melhor dispersão das NPs na Qs, favorecendo melhores propriedades de luminescência.

Tabela 15 - Comprimento de onda e Intensidade dos espectros de emissão das NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Intensidade (cps)
NPs de $ZnAl_2O_4$	444	$1,32 \times 10^6$
Filme híbrido Qs/NPs (1:1)	391	$1,22 \times 10^6$
Filme híbrido Qs/NPs (1:3)	379 e 395	$1,52 \times 10^5$ e $1,34 \times 10^5$
Filme híbrido Qs/NPs (1:5)	404	$1,24 \times 10^4$

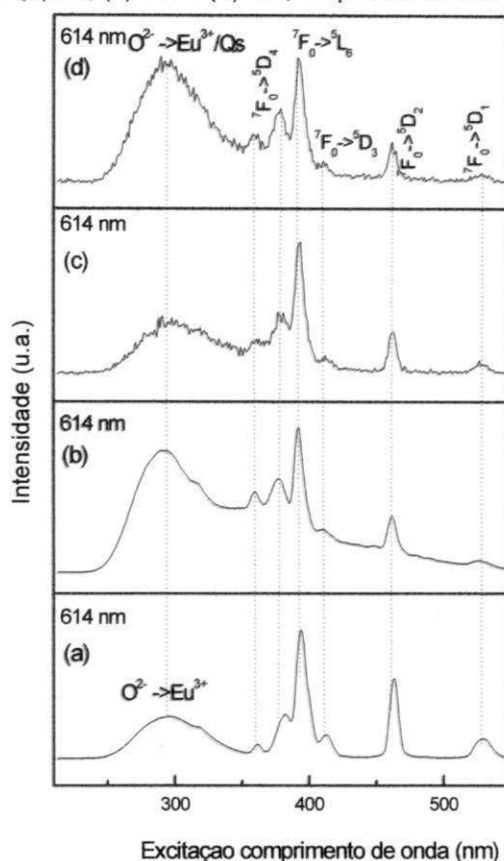
Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Nas Figuras de 45a a 45d ilustram-se os espectros de excitação das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$, como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPLs; nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 respectivamente, que foram obtidos fixando-se a emissão em 614 nm na faixa de 210 a 550 nm.

Observa-se que, todos os espectros de excitação da Figura 45 apresentam bandas largas que estão associadas a processos de transferência de carga entre o íon O^{2-} do $ZnAl_2O_4$ para o íon Eu^{3+} . De modo particular, as bandas largas dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente estão relacionadas também a transições da Qs, pois de forma semelhante aos filmes NPs/Qs a Qs apresenta intensidade relativamente alta na região do visível e contribuiu nos processos de transferência de carga íon O^{2-} do $ZnAl_2O_4$ para o íon Eu^{3+} .

Além das bandas largas, são observadas também, para todos os espectros de excitação da Figura 45 as transições intraconfiguracionais finas entre os níveis ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ do íon Eu^{3+} . Sendo a mais intensa à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do európio, que ocorreram acima de 350 nm e são decorrentes das transferências de energia entre os subníveis energéticos do próprio íon Eu^{3+} , sem transferência de energia entre o mesmo e a matriz. Estas mesmas transições foram observadas por Santos (2011) que ao estudar as propriedades luminescentes do $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$, modificado a superfície com agente silano e funcionalizado com a Qs observou as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ pertencentes ao íon Eu^{3+} .

Figura 45 - Espectro de excitação para: (a) NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, filmes híbridos Qs/NPLs; nas concentrações de (b) 1:1; (c) 1:3 e (d) 1:5, respectivamente.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

A Figura 45a ilustra o espectro de excitação das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas no qual, pode-se observar uma banda larga em 297 nm. A partir de aproximadamente 368 nm são observadas as transições intraconfiguracionais finas do íon Eu^{3+} entre os níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ características na região vermelha do espectro eletromagnético, estas transições ocorreram em: 382; 393; 412; 462 e 529 nm.

As Figuras de 45b à 45d exibem os espectros de excitação para os filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, que apresentam bandas largas com máxima intensidade em: 292 nm para o filme Qs/NPLs de concentração de 1:1; banda larga com máxima excitação em 292 nm relacionada ao filme Qs/NPLs de concentração 1:3; e em 289 nm para o filme Qs/NPLs na concentração de 1:5, respectivamente.

Além destas, observam-se linhas espectrais finas referentes à transição $f \rightarrow f$ do európio em: 377; 392; 410; 462; 528 nm para o filme Qs/NPLs na concentração de 1:1; para o filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:3 as bandas que

representam as transições finas do íon Eu^{+3} estão localizadas em: 378; 394; 411; 462; 528 nm; já o filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:5 apresenta as bandas relativas à transição $f \rightarrow f$ do íon Eu^{+3} em: 378; 391; 410; 462; 528 nm. Por meio da Tabela 16, apresentam-se a intensidade máxima das bandas largas e das linhas espectrais finas do íon Eu^{+3} do espectro de excitação das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas e dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Tabela 16 - Intensidade máxima da banda larga referente à transição entre os íons $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}/\text{Qs}$ e das transições intraconfiguracionais finas do Eu^{+3} nos espectros de excitação das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Amostra	Banda larga	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$	$3,84 \times 10^7$	$4,02 \times 10^7$	$1,17 \times 10^8$	$2,11 \times 10^7$	$7,21 \times 10^7$	$1,80 \times 10^7$
Filme Qs/NPLs (1:1)	$5,69 \times 10^6$	$4,39 \times 10^6$	$6,85 \times 10^6$	$1,97 \times 10^6$	$2,64 \times 10^6$	$5,37 \times 10^5$
Filme Qs/NPLs (1:3)	$1,26 \times 10^4$	$1,33 \times 10^4$	$2,80 \times 10^4$	$4,61 \times 10^3$	$9,61 \times 10^3$	$3,61 \times 10^3$
Filme Qs/NPLs (1:5)	$2,86 \times 10^4$	$1,76 \times 10^4$	$2,96 \times 10^4$	$5,95 \times 10^3$	$1,02 \times 10^4$	$3,28 \times 10^3$

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

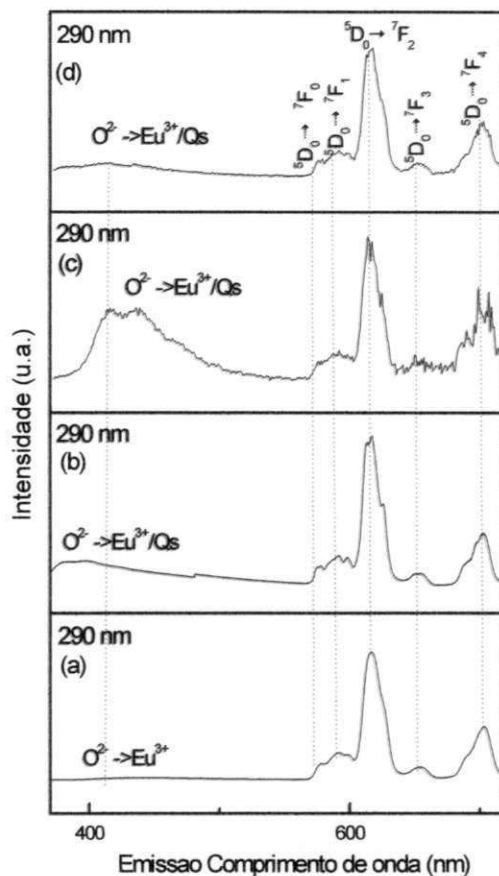
Nas Figuras 46a à 46d apresentam-se os espectros de emissão das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente, que foram obtidos com excitação fixa em 290 nm, na faixa de 370 a 720 nm.

Todas as bandas largas representadas nos espectros de emissão das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente, estão associadas a processos de transferência de carga entre o íon O^{2-} do ZnAl_2O_4 para o íon Eu^{3+} . Além da transição entre o íon O^{2-} e Eu^{3+} , a banda larga de emissão dos filmes híbridos Qs/NPLs está associada também às transições que envolvem a Qs.

Para todos os espectros de emissão da Figura 46 podem-se observar bandas finas concernentes às transições finas: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e

$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, do íon Eu^{+3} , com intensidade máxima referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do európio.

Figura 46 - Espectro de emissão para: (a) NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de (b) 1:1, (c) 1:3 e (d) 1:5.



Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Por meio da Figura 46a ilustra-se o espectro de emissão das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas. Pode-se visualizar uma banda larga de emissão na faixa de 371-569 nm que apresenta intensidade máxima em 444 nm. Mediante o mesmo espectro observa-se ainda que, as linhas espectrais finas estão localizadas em: 577; 591; 615; 654; 703 nm, concernentes às transições: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, do íon Eu^{+3} .

Através das Figuras de 46b a 46d são apresentados os espectros de emissão para os filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5. O filme de concentração 1:1 apresenta uma banda larga entre 371-569 nm, com máxima intensidade em 390 nm e linhas espectrais finas do íon Eu^{+3} de maior intensidade em: 578; 591; 616; 654; 702 nm, com intensidade máxima em 616 nm, para o filme

Qs/NPLs de concentração 1:3 observa-se uma banda larga entre 373-568 nm de intensidade máxima em 437 nm e outra banda de menor intensidade em 416 nm e linhas espectrais finas do európio em: 576; 591; 613; 649; 699 nm, de máxima intensidade em 613 nm. E por fim, o filme Qs/NPLs na concentração de 1:5, apresentou banda larga entre 373-568 nm, de máxima intensidade em 414 nm e linhas espectrais finas do íon Eu^{+3} em: 578; 592; 617; 652 e 702 nm, respectivamente, de intensidade máxima em 617 nm, relativo à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{+3} .

Tabela 17 - Intensidade máxima da banda larga referente à transição entre os íons $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}/\text{Qs}$ e das transições intraconfiguracionais finas do Eu^{+3} nos espectros de emissão das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas, dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente.

Amostra	Banda larga	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$	$7,63 \times 10^5$	$4,81 \times 10^6$	$8,15 \times 10^6$	$3,84 \times 10^7$	$4,10 \times 10^6$	$1,62 \times 10^7$
Filme Qs/NPLs (1:1)	$1,08 \times 10^6$	$8,88 \times 10^5$	$1,26 \times 10^6$	$6,11 \times 10^6$	$6,01 \times 10^5$	$2,17 \times 10^6$
Filme Qs/NPLs (1:3)	$1,34 \times 10^4$	$4,10 \times 10^3$	$5,86 \times 10^3$	$2,56 \times 10^4$	$4,93 \times 10^3$	$1,71 \times 10^3$
Filme Qs/NPLs (1:5)	$1,17 \times 10^4$	$1,51 \times 10^4$	$2,12 \times 10^4$	$9,77 \times 10^4$	$1,17 \times 10^4$	$4,25 \times 10^4$

Fonte: Arquivo próprio, 2013.

Comparando as transições intraconfiguracionais referentes à máxima intensidade do íon Eu^{+3} apresentadas nos espectros de emissão e excitação (Figuras 45 e 46) e expostas com maior detalhe nas Tabelas 16 e 17 é possível observar que, houve variação nas intensidades das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente. Ao analisarem-se as linhas espectrais das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ que é responsável pela coloração vermelha do íon Eu^{+3} . Ao compararem-se os filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 observa-se que, as melhores propriedades de luminescência deram-se, para os filmes de concentração 1:1, pois este apresentou maior concentração de Qs que atuou como um ligante transferindo energia para o íon Eu^{+3} .

De forma semelhante ao que ocorreu para os filmes híbridos Qs/NPs de concentração 1:1 outros fatores que estão relacionados às promissoras propriedades de luminescência do filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1 dá-se devido à maior dispersão das NPLs na Qs, favorecendo sua homogeneidade, e a obtenção de um filme mais estável.

Pode-se ainda, determinar a medida da simetria ao redor do íon Eu^{+3} para as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5, respectivamente determinando-se as intensidades relativas que são calculadas em termos de áreas relativas sob os picos da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, em relação à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, representado como R21. Um decréscimo no valor de R21 sugere um aumento de simetria, visto que, para o valor R21, diminuir, é necessário que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ seja menos intensa.

A partir das transições do íon Eu^{+3} do espectro de emissão observadas na Tabela 17, para as NPLs como recebidas e dos filmes híbridos Qs/NPLs nas concentrações de 1:1; 1:3 e 1:5 pode-se calcular a relação da intensidade de emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas e dos filmes híbridos Qs/NPLs de concentração 1:1; 1:3 e 1:5 respectivamente, a relação de intensidade ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ foi de 4,71; 4,84; 4,36 e 4,60 respectivamente. Assim, a maior intensidade relativa (R21) deu-se para o filme híbrido Qs/NPLs de concentração 1:1, que apresentou valor superior a intensidade relativa das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como recebidas o que indica que a Qs atuou como ligante e transferiu carga para o Eu^{+3} . A alta intensidade relativa sugere que o íon Eu^{+3} provavelmente foi incorporado em um ambiente de baixa simetria, pois, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, que corresponde à transição de dipolo elétrico apresentou alta intensidade em comparação com a transição de dipolo magnético ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Em relação aos filmes de concentração 1:3 e 1:5 percebe-se por meio da Tabela 17 que, a menor intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ deu-se para o filme Qs/NPLs de concentração 1:3 o que ocasionou uma diminuição no valor de sua intensidade relativa R21 quando comparados aos filmes híbridos Qs/NPLs de concentração 1:1 e 1:5, o que sugere também que o íon Eu^{+3} pode estar ocupando mais de um sítio de simetria.

5 CONCLUSÕES

- As NPs de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ (NPs/NPLs) como recebidas apresentaram aglomerados de tamanho de aproximadamente 31 μm e 29 μm respectivamente, sendo semelhantes a morfologia típica de aluminatos de zinco sem e com dopagem de Eu^{3+} reportados na literatura.
- O método de evaporação do solvente possibilitou a obtenção de filmes híbridos quitosana/ ZnAl_2O_4 (Qs/NPs) e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ nas concentrações de 1:1; 3:1 e 1:5 visando sua aplicação na biomedicina.
- As NPs de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ apresentaram a fase majoritária do espinélio normal ZnAl_2O_4 . Porém, apenas as NPs de ZnAl_2O_4 apresentaram picos correspondentes a fase secundária do ZnO.
- A dopagem de 0,1 mol de Eu no ZnAl_2O_4 causou um aumento de 35,90% na cristalinidade e de 26,36% no tamanho de cristalito das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ em relação as NPs de ZnAl_2O_4 .
- Por meio dos espectros de FTIR das NPs de ZnAl_2O_4 e das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ foi possível confirmar a formação do ZnAl_2O_4 , para as nanopartículas inorgânicas e para filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs.
- Através dos espectros de FTIR dos filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs nas concentrações avaliadas observou-se que houve a modificação das NPs e NPLs de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ respectivamente, através da presença de grupos silanóis, siloxanos e grupos -C-H atribuídos ao agente silano. As bandas do agente silano foram sobrepostas por bandas da Qs.
- O aumento de carga (NPs de ZnAl_2O_4 e NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$) na obtenção dos filmes híbridos nas concentrações avaliadas ocasionou um aumento gradativo na rigidez.
- Por meio das curvas TGA-DTG das NPs de ZnAl_2O_4 e NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ sem modificação de superfície foi possível observar que, a dopagem do ZnAl_2O_4 com 0,1 mol de európio causou uma diminuição na estabilidade térmica do $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.
- O filme de Qs apresentou-se pouco estável termicamente e a adição das NPs e NPLs de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, ocasionaram um aumento na estabilidade térmica dos filmes híbridos Qs/NPs e Qs/NPLs, onde, essa

estabilidade aumentou em função da quantidade das NPs e NPLs nos filmes híbridos.

- O filme híbrido Qs/NPLs na concentração de 1:1 foi o que apresentou as melhores propriedades de luminescência, quando comparado aos filmes híbridos Qs/NPLs de concentração 1:3 e 1:5. Suas propriedades de luminescência otimizadas deu-se devido à maior intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com emissão na região do vermelho, apresentando assim, propriedades promissoras para serem aplicados como sensores biológicos na biomedicina.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o ZnAl_2O_4 com diferentes concentrações do íon Eu^{+3} , como carga na obtenção de filmes híbridos quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.
- Avaliar filmes híbridos de ZnAl_2O_4 e $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ com outras matrizes poliméricas.
- Avaliar as propriedades reológicas e mecânicas dos filmes híbridos quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.
- Avaliar a aplicação dos filmes híbridos quitosana/ ZnAl_2O_4 e quitosana/ $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ na área eletro eletrônica de alta potência e em outras áreas do conhecimento.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, P.; STRIJKERS, G. J.; NICOLAY, K. Chitosan-based systems for molecular imaging. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, p.42–58, 2010.

AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT- Food Science and Technology**, v. 43, n.6, p.837-842, 2010.

ALMEIDA, R. K de S. **Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – adsorção e calorimetria**. 2008. 106f. Dissertação (mestrado) – UFPB, João Pessoa, 2008.

ALVES, C. T.; OLIVEIRA, A.; CARNEIRO, S. A. V.; SILVA, A. G.; ANDRADE, H. M. C.; MELO, V. S. A. B. de; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst, **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 102-107, 2013.

AMIDI, M.; MASTROBATTISTA, E.; JISKOOT, W.; HENNINK, W. E. Chitosan-based delivery systems for protein therapeutics and antigens. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, p.59–82, 2010.

ANITHA, A.; DEEPA, N.; CHENNAZHI, K. P.; NAIR, S. V.; TAMURA, H.; JAYAKUMAR, R. Development of mucoadhesive thiolated chitosan nanoparticles for biomedical applications. **Journal Carbohydrate Polymers**, v 83, p.66–73, 2011.

ANNUNZIATA, O.; ASHERIE, N.; LOMAKIN, A.; PANDE, J.; OGUN, O.; BENEDEK, G. B. Effect of polyethylene glycol on the liquid-liquid phase transition in aqueous protein solutions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 22, 2002.

ANTONY, M. A P.; BALLING, R.; VLASSIS. N. From Systems Biology to Systems Biomedicine. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, p.604–608, 2012.

ARAÚJO, P. M. A. G.; SANTOS, P. T. A. dos; SANTOS, P. T. A.; COSTA, A. C. F. M.; ARAÚJO, E. M. **Obtenção de Filmes de Quitosana/ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O₄ para Aplicação como Biomaterial**. In: COLAOB Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais 2012, v. CDR0M. p. 1-11, Natal - RN, 2012a

ARAÚJO, P. M. A. G.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, P. T. A. DOS; COSTA, A. C. F. M.; ARAUJO, E. M. **Investigação do efeito da dopagem por Eu no ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O₄ sintetizado por reação de combustão**. In: VII Encontro Técnico de Materiais e Química, 2012, Rio de Janeiro – RJ. VII Encontro Técnico de Materiais e Química, 2012, Rio de Janeiro – RJ, 2012b.

ASSIS, O. B. G. Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS. **Química Nova**, v.33, n.3, p. 603-606, 2010.

AZEVEDO, C. B.; SOUZA, E. A. de; FARIA, E. H. de; ROCHA, L. A. CALEFI. P. S. CIUFFI. K. J.; NASSAR. E. J. Optical properties of eu-doped hybrid materials prepared from dimethyl and methyl alkoxides precursors. **Journal of Luminescence**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.07.030>.

BAJAJ, I.; SINGHAL, R. Poly (glutamic acid) –Anemerging biopolymer of commercial interest. **Bioresource Technology**, v.102, n.10, p.5551-5561, 2011.

BARROS, B. S.; MELO, P. S.; GAMA, L; ALVES-JR. S.; FAGURY-NETO. E.; KIMINAMI. R. G. A.; COSTA. A.C. F, P. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} . **Cerâmica**, São Paulo, v.51, n.6, p.63-69, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v51n317/24211.pdf>.

BARUD, H. S. **Materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana**. 2010. 172f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2010.

BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J.W.; RAY, P. Polymer Grafting and Crosslinking. **Wiley: New Jersey**. 2008. DOI: 10.1002/9780470414811.

BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**. v.109, p. 4283-4374, 2009.

BOCA, S. C.; POTARA, M.; TODERAS, F.; STEPHAN, O.; BALDECK, P. L; ASTILEAN, S. Uptake and biological effects of chitosan-capped gold nanoparticles on Chinese Hamster Ovary cells. **Materials Science and Engineering C**, v. 31 p.184–189, 2011.

BRAGA, C. R.; MELO, C. F. M.; ARAÚJO de.; COSTA, G. M. S.; SILVA, S. M. L. (2009). “**Nanocompósitos Quitosana/Montmorilonita para Aplicação em Sensores Eletroquímicos**”. In: Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR, 2009.

CARREIRA, A. S.; GONÇALVES, F. A. M. M.; MENDONÇA, P. V.; Gil, M. H.; COELHO, J. F. J. Temperature and pH responsive polymers based on chitosan: Applications and new graft copolymerization strategies based on living radical polymerization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p.618–630, 2010.

CARTIER, N.; DOMARD, A.; CHANZY, H. Single crystals of chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.12, p.289–94, 1990.

CASETTARI, L.; VLLASALIU, D.; CASTAGNIN, E.; STOLNIK, S.; HOWDLE, S.; ILLUM, L. PEGylated chitosan derivatives: Synthesis, characterizations and pharmaceutical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 659– 685, 2012.

CHEN, X. Y.; MA, C.; BAO, S. P.; Li, Z. Synthesis and photoluminescence of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ hollow nanophosphors using carbon nanospheres as hard templates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 1, p. 8-11, 2010.

CHEN, Z.; SHI, E.; ZHENG, Y.; LI, W.; WU, N.; ZHONG, W. Synthesis of mono dispersed $ZnAl_2O_4$ powders under hydrothermal conditions. **Materials Letters**, v. 56, p. 601-605, 2002.

CHENG, B.; QU, S.; ZHOU, H.; WANG, Z. Porous $ZnAl_2O_4$ spinel nanorods doped with Eu^{3+} : synthesis and photoluminescence. **Nanotechnology**, v.17, p. 2982-2987, 2006.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A. R. P. T. LULA, H. M. C. ANDRADE, E. C. GAMA, S. L.; SANTOS, P. T.A. Preparação do Suporte $ZnAl_2O_4$ via Reação de Combustão e sua Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, n. 2, p. 37-45, 2006.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SANTOS, P. T. A.; SILVA, J. F. $ZnAl_2O_4$ co-doped with Yb^{3+}/Er^{3+} prepared by combustion reaction: evaluation of photophysical properties. **Journal of Materials Science**, v.48, p.172-177, 2013.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIELLINI, E. Chitosan-A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v.36, n.8, p.981-1014, 2011.

DAVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p.2487-2492, 2011.

DAVIS, M.; GÜMECI, C.; ALSUP, R.; KORZENIEWSKI, C.; HOPE-WEEKS, L. J. Facile synthesis of zinc aluminate nanostructures through an epoxide driven sol-gel. **Materials Letters**, v. 73, p.139-142, 2012.

DONG, D.; YANG, Y.; JIANG, B. Sol-gel approach to the novel organic-inorganic hybrid composite films with ternary europium complex covalently bonded with silica matrix Materials. **Chemistry and Physics**, v.95, n.1, p. 89-93, 2006.

ENCULESCU, M.; PREDA, N.; MATEI, E.; ENCULESCU, I. Luminescent micro- and nanofibers based on novel europium phthalate complex. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 51-58, 2012.

FARHADI, S.; PANAHANDEHJOO, S. Spinel-type zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p. 293-302, 2010.

FERRER, M. M. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas**. 2012, 52f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

FIDÉLES, T. B. **Filmes reticulados de quitosana para aplicação como biomaterial**. 2010. 92f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

FRAGA, A. F.; MARTINS, F. B.; RIGO, E. C. S; BOSCHI, A. O. Ensaio de membranas de quitosana recobertas com hidroxiapatita: efeito da adição de hidróxido de sódio. **Anais. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. p. 2715-2725, 2006.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADAES. A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 3, p. 1243-1255, 1996.

GARCÍA-HIPÓLITO, M.; GUZMÁN-MENDOZA, J.; MARTÍNEZ, E.; ALVAREZ-FREGOSO, O.; FALCONY, C. Growth and cathodoluminescent characteristics of blue emitting cerium-doped zinc aluminate layers synthesized by spray pyrolysis technique. **Solid State Physics**, v. 201, n. 7, p.1510-1517, 2004.

GARCÍA-HIPÓLITO, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, C. D.; ALVAREZ-FREGOSO, O.; MARTÍNEZ, E.; GUZMÁN-MENDOZA, J., FALCONY, C. Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process. **Optical Materials**, v.22, p. 345-351, 2003.

GASPAROTTO, G. **Luminescência e propriedades estruturais de LiTaO₃ nanoestruturado dopado com Európio (III) ou Európio (III) e Magnésio**. 2007. 120f. Tese (Doutorado) - Universidade estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, São Paulo, 2007.

GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. de. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p.1215-1223, 2011.

GRIGOLON, L. B. **Modificação de quitina e quitosana por via enzimática**. 2001. 99f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001.

GUPTA, K. C.; JABRAIL, F. H. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p.43–54, 2006.

HAO, X-L.; LUO, M-F.; WANG, X.; FENG, X-J.; LI, Y-G.; WANG, Y-H .;WANG, E-B. A new organic–inorganic hybrid compound based on lanthanide-organic chain and Keggin-type polyoxometalate. **Inorganic Chemistry Communications**, v.14, p.1698–1702, 201.

HOLANDA, A. L. de. **“Membranas de Quitosana para uso em Sistema de Liberação Controlada de Insulina: Síntese e Caracterização”**. 2011. 113f. Tese (Doutorado) - Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2011. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.098>,How to Cite or Link Using DOI

HUANG, S.; CEN, XI.; ZHU, H.; YANG, Z; YANG, Y.; TJIU, W. W.; LIU, T. Facile preparation of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with pristine layered double hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p 890– 896, 2011.

IANOS, R.; LAZAU, R. LAZAU, I.; PACURARIU, C. Chemical oxidation of residual carbon from $ZnAl_2O_4$ powders prepared by combustion synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v.32, p.1605–1611, 2012.

JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; KUMAR, S. P.T.; NAIR, S. V.; TAMURA, H.; Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications **Biotechnology Advances**, v. 29, n.3, p 322-337, 2011.

JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; NAIR, S. V.; TAMURA, .H. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. **Biotechnology Advances** v. 28, p.142–150, 2010.

JIAO, Y-Q.; QIN, C.; SUN, C-Y.; SHAO, K-Z.; LIU, P-J.; HUANG, P. ZHOU, K.; SU, Z-M. Hydrothermal synthesis and structural characterization of a new inorganic–organic hybrid compound with photocatalytic activity based on Keggin-type polyanion and cadmium-1, 2, 4-triazolate units. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 20, p. 273–276, 2012.

JOSE, M. N.; PRADO, L. A. S. A. de. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n.2, p.281-288, 2005.

JULIÁN-LOPEZ, B.; PLANELLES-ARAGO, J.; CORDONCILLO, E.; VIANAB, B.; SANCHEZ, C. Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic–inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 23–40, 2008.

KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras**. 2009. 193f. Tese (Doutorado)–Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Química, 2009.

KAI, J.; FELINTO, M. C. F. C.; NUNES, L. A. O.; MALTA, O. L.; BRITO, H. F. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide– β -diketonate complexes. **Journal of Materials Chemistry**, v.21, p. 3796-3802, 2011, DOI: 10.1039/C0JM03474F.

KASAAI, M. R. Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p.801–810, 2010.

KOLYBABA, M.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W. J.; POWELL, T. WANG, B. “Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. **Elsevier**, v.12, p.15-24, 2003.

KUMAR, M.; SESHAGIRI, T. K.; MOHAPATRA, M.; NATARAJAN, V.; GODBOLE, S.V. Synthesis, characterization and studies of radiative properties on Eu^{+3} -doped $ZnAl_2O_4$. **Journal of Luminescence**, v. 132, p.2810–2816, 2012.

KURAYAMA, F.; SUZUKI, S.; OYAMADA, T.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; SUZUKI, N. Facile method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino functional silane coupling agent in aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p.70–76, 2010.

LEAL, E.; DANTAS, B.B.; NEIVA, L. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis of ZnAl₂O₄ Catalytic Support by Combustion Reaction Using Different Fuels. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p 1260-1265, 2012.

LEI, L.; CAO, Z.; XIE, Q.; FU, Y.; TAN, Y.; MA, M.; YAO, S. One-pot electrodeposition of 3-aminopropyltriethoxysilane–chitosan hybrid gel film to immobilize glucose oxidase for biosensing. **Sensors and Actuators B**, v. 157 p. 282– 289, 2011.

LI, Q-P.; YAN, B. Multi-walled carbon nanotube-based ternary rare earth (Eu³⁺, Tb³⁺) hybrid materials with organically modified silica–oxygen bridge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 380, p. 67–74, 2012.

LI, Y.; WU, K.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of composite zinc oxide chitosan films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 356 p.63–70, 2010.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; JÚNIOR, S. A. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos carboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n.5, p.805-808, 2005.

LIMA, R. S. C. 2010. 112f. “**Desenvolvimento de Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos: Quitosana/Insulina**”. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

LOU, Z.; HAO, J. Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films. **Thin Solid Films**, v.450, n.2, p. 334-340, 2004.

LUIZ, L. M. J. E. S. **Estudo das Propriedades espectroscópicas de Matrizes de Urânio Dopadas com Európio**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado) - Autarquia associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

LULA, R. P. T.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; SOUZA, E. C.; ANDRADE, H.M.C. PORTO, M. G. C. **Estudo do sistema metal-suporte Pd/ZnAl₂O₄**. In: 3º Congresso Brasileiro de P& D em petróleo e gás, Salvador-BA, 2005.

MADHUMATHI, K.; SHALUMON, K. T.; RANI, V. V. D.; TAMURA, H.; FURUIKE, T.; SELVAMURUGAN, N.; NAIR, S. V.; JAYAKUMAR, R. Wet chemical synthesis of chitosan hydrogel–hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.45, p.12–15, 2009.

MAO, X.; HU, B.; HE, M.; CHEN, B. High polar organic–inorganic hybrid coating stir bar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of seleno-amino acids and seleno-oligopeptides in biological samples. **Journal of Chromatography A**, v.1256 p.32–39, 2012.

MARTINS, R. F.; SERRA, O. A. Thin Film of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ Synthesized by a non-Alkoxide Precursor Sol-Gel Method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n.7, p.1395-1398, 2010.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v. 28, n.1, p.111-117, 2006.

MELO, A. J. de.; LUCENA, M. M. ; FILHO, P. L. C.; JÚNIOR, S. A.; WEBER, I. T. **Síntese e Caracterização De Um Marcador Luminescente Com Alta Estabilidade Térmica a Base de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$** . In: 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas-PE, 2008.

MELO, F. M. A. de **Preparação e caracterização de nanocompósitos quitosana/bentonita**. 53f. 2010. Dissertação (Mestrado) -Engenharia de materiais Universidade federal de campina grande, Campina Grande, 2010.

MENON, D.; THOMAS, R T.; NARAYANAN, S.; MAYA, S.; JAYAKUMAR.; HUSSAIN, F.; LAKSHMANAN, Vinoth-Kumar.; NAIR, S. V. A novel chitosan/polyoxometalate nano complex for anti-cancer applications. **Carbohydrate Polymers**, v.84, p.887–893, 2011.

MESSORI, M.; FABBRI, P.; PILATI, F.; TONELLI, C.; TOSELLI, M. Perfluoropolyether-based organic–inorganic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 461–468, 2011.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Polymers as Biomaterials for Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v.102, p. 47–90, 2006.

NAM, J.; WON, N.; BANG, J.; JIN, HO.; PARK, J.; JUNG, S.; JUNG, S.; PARK, Y.; KIM, S. Surface engineering of inorganic nanoparticles for imaging and therapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2012, disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2012.08.015>.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. S. Troca iônica no estado sólido de Eu^{3+} em zeólita Y: Influência do tempo de reação. **Química Nova**, v.21, n.2, p.121-124, 1998.

NETO, A. N. R.; QUEIROZ, R. M.; COELHO, T. L.; VALENTIM, T. L.; ZAMIAN, J. R. FILHO, G. N. R.; COSTA, C. E. F. **Obtenção e Caracterização do Espinélio ZnAl_2O_4** . In: 48º Congresso Brasileiro de Química: Química na proteção ao meio ambiente e à saúde, Rio de Janeiro,RJ, 2008.

NIDHIN, M.; SREERAM, K. J.; NAIR, B. U. Polysaccharide films as templates in the synthesis of hematite nanostructures with special properties. **Applied Surface Science**, v. 258, p.5179– 5184, 2012.

OKAL, J.; ZAWADZKI, M. Combustion of propane over novel zinc aluminate-supported ruthenium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, p.182–190, 2011.

OLIVEIRA, D. C. de. **Couches minces hybrides organiques-inorganiques pour la photonique**. 2006. 115f. Tese (Doutorado) - Université d'Angers – Ecole Doctorale d'Angers Manuscrit em portugais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, R. B.; LIMA, E. M. Polímeros Na Obtenção de Sistemas de Liberação de Fármacos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.3, n.1, p. 29-35, 2006.

OLIVEIRA, R. S. de. **Estudo do comportamento térmico e da luminescência de filmes de quitosana com íons Eu^{+3} e Tb^{+3}** . 2007. 102f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

OLIVEIRA, V. V de. 2008. 90f. Dissertação (Mestrado). “**Novos Adsorventes Derivados de Sílica Gel Modificada com Aminas e Glutaraldeído**”, UFPB/CCEN, 2008.

OSÓRIO, S. M. L. **Novel polymeric systems based on natural materials: development and biological performance**. 2007, 161f. Dissertação (Mestrado)- Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Braga, Portugal, 2007.

PARK, S. I.; MARSH, K. S.; DAWSON, P. Application of chitosan-incorporated LDPE film to sliced fresh red meats for shelf life extension. **Meat Science**, v.85 p.493–499, 2010.

PETER, M.; BINULAL, N. S.; SOUMYA, S.; NAIR, S. V.; FURUIKE, T.; TAMURA, H.; JAYAKUMAR, R. Nanocomposite scaffolds of bioactive glass ceramic nanoparticles disseminated chitosan matrix for tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, v.79, n. 2, p. 284-289, 2010.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C.P. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p.641-678, 2009.

PODHORODECKI, A.; BANSKI, M. Synthesis and optical properties of lanthanides doped ultrasmall NaYF_4 markers for bio-medical applications. **Bioorganic Chemistry**, v. 27, n. 2, p.154-157, 2011.

PONTES, J. F. R.; THIRÉ, R. M. S. M. **Produção e caracterização de biomateriais à base de quitosana/nanopartículas de prata**. In: PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

PYUN, J.; MATYJASZEWSKI, K. Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/"Living" Radical Polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 13, n.10, p. 3436-3448, 2001.

REIS, A. B. dos. **Processo de revestimento à base de quitosana em papel Kraft: propriedades mecânica de barreira e Biodegradabilidade**. 2010. 240f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603-632, 2006.

SAGNELLA, S.; MAI-NGAM, K. Chitosan based surfactant polymers designed to improve blood compatibility on biomaterials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.42, n.2, p.147-155, 2005.

SAJOMSANG, W. Synthetic methods and applications of chitosan containing pyridylmethyl moiety and its quaternized derivatives: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.631-647, 2010.

SALIBA, L. F. "**Interação do complexo luminescente [Eu(tta)3] com sílica mesoporosa**". 2009. 45f. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia-UNESP, São Paulo, 2009.

SALTARELLI, M. **Síntese e propriedades luminescentes de YVO₄:Eu³⁺ Obtidos por meio do processo sol-gel hidrolítico**. 2011.118f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Franca, 2011.

SAMPATH, S. K.; CARDARO, J. F. **Ceramic Society**, v.3, p.649-54, 1998.

SANTOS, E. G. dos. **Desenvolvimento de nanomarcadores para serem utilizados na marcação de hemoglobina (anemia falciforme)**. 2009. 140f. Dissertação (Mestrado). Autarquia associada à Universidade de São Paulo, IPEN, 2009.

SANTOS, JR. D. S. dos.; GOULET, P. J. G.; PIECZONKA, N. P. W. JR, O. N. O.; AROCA. R. F. Gold Nanoparticle Embedded, Self-Sustained Chitosan Films as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering. **Langmuir**, v.20, p. 273-277, 2004.

SANTOS, P. T. A dos. **Novos Materiais Híbridos a Base de ZnAl₂O₄ Dopados com Európio**. 2011. 109f. Tese (Doutorado)-Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - PB, Campina Grande, 2011.

SANTOS, P. T. A.; MELO, P. S.; BARROS, T. S. JÚNIOR, S. A. FOOK, M. V. L. COSTA, A. C. F. M. **Encapsulamento de ZnAl₂O₄:Eu³⁺ usando a Quitosana como Polímero Biocompatível**. In: Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 2007. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 2007.

SEKHON, B. S.; KAMBOJ, S. R. Inorganic nanomedicine-Part 1. Nanomedicine: Nanotechnology. **Biology and Medicine**, v.6, p. 516–522, 2010.

SHIROSAKI, Y.; TSURU, K.; HAYAKAWA, S.; OSAKA, A.; LOPES, M. A.; SANTOS, J. D.; COSTA, M. A.; FERNANDES, M. H. Physical, chemical and in vitro biological profile of chitosan hybrid membrane as a function of organosiloxane concentration. **Acta Biomaterialia**. v.5, p.346–355, 2009.

SILVA, A. A. da; DAVOLOS, M. R.; ROSALY, M. Determination of the local site occupancy of Eu^{3+} ions in ZnAl_2O_4 nanocrystalline powders. **Optical Materials**, v. 33 p.1226–1233, 2011.

SILVA, A. A. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios do tipo ZnAl_2O_4 contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+}** . 2008. 83f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SILVA, R. R. C. **A luminescência do Eu^{3+} para elucidação estrutural: Apropriação e utilização de conceitos e linguagens por estudantes de iniciação científica**. 2010. 74f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Franca, 2010.

SILVÉRIO, F. **Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos formados pela interação entre Hidróxidos Duplos Lamelares e Siliconas Aniônicas**. 2009. 107f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

SLÜTTER, B.; SOEMA, P. C.; DING, Z.; VERHEUL, R.; HENNINK, W; JISKOOT, W. Conjugation of ovalbumin to trimethyl chitosan improves immunogenicity of the antigen. **Journal of Controlled Release**, v. 143, p.207–214, 2010.

SOUSA, J. S. de **Funcionalização da superfície de nanopartículas superparamagnéticas encapsuladas por quitosana para a imobilização de proteínas**. 117f. 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo São Paulo, 2010.

SPINACÉ, M. A. SILVA.; PAOLI, M. A. A. Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

STASZAK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, J. Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 492, p. 500–507, 2010.

STREK, W.; DEREN, P.; BEDNARKIEWICZ, A.; ZAWADZKI, M.; WRZYSZCZ, J. Emission properties of nanostructured Eu^{3+} doped zinc aluminate spinels. **Journal of Alloys and Compounds**, v.300, p. 456-458, 2000.

TAI, H-Y.; FU, E. DON, T-M. Calcium phosphates synthesized by reverse emulsion method for the preparation of chitosan composite membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 88 p. 904– 911, 2012.

TOFFOLI, D. J.; COURROL, L. C.; TARELHO, L. V. G.; GOMES, L.; VIEIRA JÚNIOR, N. D. Investigação do comportamento óptico de complexos de lantanídeos: possíveis investigações biomédicas. **Exacta**, v.5, n.1, p.119-126, 2007.

TORRES, A. A. F. N.; SOUZA, J. M. O.; AMORIM, A. F. V. de.; LIMA, M. L. M.; ARAÚJO, R. dos S. "**Microesferas de quitosana para utilização como Sistemas de liberação controlada de fitoterápicos**". IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica, Bélem- PA, 2009.

TURRER, C. I.; FERREIRA.; MARTINS, F. P. Biomateriais em Cirurgia Craniomaxilofacial: princípios básicos e aplicações - revisão de literatura. **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica**, v.23, n.3, p.234-239, 2008.

TURRO, C.; FU, P. K. L.; BRADLEY, P. M. Lanthanide Ions as Luminescent Probes of Proteins and Nucleic Acids. **Met Ions Biol Syst**, v.40, p. 323-353, 2003.

VELDE, V.; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, v. 21, p.433-442, 2002.

VERMA, D.; DESAI, M. S.; KULKARNI, N.; LANGRANA, N. Characterization of surface charge and mechanical properties of chitosan/alginate based biomaterials. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p.1741-1747, 2011.

VISINESCU, D.; JURCA, B.; IANCULESCU, A; CARP, O. Starch – A suitable fuel in new low-temperature combustion-based synthesis of zinc aluminate oxides, **Polyhedron**, v.30, p.824-2831, 2011.

WANG, B-L.; LIU, X-S.; JI, Y.; REN, K-F.; JI, JIAN. Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 8-15, 2012a.

WANG, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, C-I.; LI, P. Characterisation and cooperative antimicrobial properties of chitosan/nano-ZnO composite nanofibrous membranes **Food Chemistry**, v 132, p.419-427, 2012b.

WEI, L.; CAI, C.; LIN, J.; WANG, L.; ZHANG, X. Degradation controllable biomaterials constructed from lysozyme-loaded Ca-alginate microparticle/chitosan composites. **Polymer**, v.52, n.22, p. 5139-5148, 2011.

XAVIER, L. R. **Híbridos Orgânicos-Inorgânicos Para Óptica Integrada**. 2010. 50f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro, 2010.

YAN, B.; ZHAO, Y.; LI, Q-P. Europium hybrids/SiO₂/semiconductor:Multi-componentsol-gel composition, characterization and photoluminescence. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 222, p.351- 359, 2011.

YANG, F.; JIN, C.; SUBEDI, S.; LEE, C. L. WANG, Q.; JIANG, Y.; LI, JI.; DI, Y.; FU, D. Emerging inorganic nanomaterials for pancreatic cancer diagnosis and treatment. **Cancer Treatment Reviews**, v. 38, p. 566-579, 2012.

YIN, D.; ZHANG, L.; LIU, B.; ZHANG, L.; YAN, H. "Time-Resolved Fluorescence Immunoassay of Mouse IgG using Europium (III) Chelatedoped Silica Nanoparticles", **Nano Biomedicine and Engineering**, v.3, n.1, p.25-28, 2011.

ZAND, R. Z.; VERBEKENB, K.; ADRIAENSA, A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. **Progress in Organic Coatings**, v.72, p.709– 715, 2011.

ZHANG, P.; HONG, Z.; YU, T.; CHEN, X.; JING, X. In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly(lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(l-lactide). **Biomaterials**, v.30, n.1, p.58-70, 2009.

ZHAO, J.; MILANOVA, M.; WARMOESKERKENA, M. M. C.G.; DUTSCHK, V. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 413, p.273–279, 2012.

ZHENG, Y.; TAN, C.; GREGOR, P. C.; DRUMMEN, W. Q. A luminescent lanthanide complex-based anion sensor with electron-donating methoxy groups for monitoring multiple anions in environmental and biological processes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 96, p. 387–394, 2012.

ZHU, B.; EURELL, T.; GUNAWAN, R.; LECKBAND, D. Chain-length dependence of the protein and cell resistance of oligo (ethylene glycol) terminated self-assembled monolayers on gold. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.56, n.3, p. 406-416, 2001.