

Funcionalização do Espinélio $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ a partir de Metilmetacrilato

P. T. A. Santos¹, M. O. Rodrigues², S. Alves Júnior², M. V. L. Fook¹, A. C. F. M. Costa¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais Universidade Federal de Campina Grande, Rua Aprígio Veloso, 882, Campina Grande - 58429-140.

²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, Recife

RESUMO

O ZnAl_2O_4 é um óxido semicondutor conhecido por apresentar gap de 3,8 eV, o qual quando associado ao metilmetacrilato possibilita sua utilização em aplicações na área de medicina como marcador ótico. O metilmetacrilato é considerado um biomaterial por ter boa interação com o sistema biológico, é utilizado em aparelhos auditivos, em próteses ósseas. Neste contexto, nanopartículas de ZnAl_2O_4 dopadas com európio sintetizadas por reação de combustão foram modificadas a superfície com agente silano 3-aminopropiltriétoxissilano e funcionalizadas com metilmetacrilato, que provê grupos amina "C=O" que podem ser usados na conjugação biológica. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), do UV-visível, de excitação e emissão. Os espectros de FTIR apresentam bandas de absorção características de C=O, deformação axial de –CN e ausência de bandas de estiramento OH. Os espectros de UV-Visível revelaram transparência na região do visível. Por outro lado, o espectro de emissão mostra bandas do európio em 614 nm.

Palavras-chaves: metilmetacrilato, funcionalização, $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.

INTRODUÇÃO

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é um óxido semicondutor com estrutura tipo espinélio normal. A energia de espaçamento entre bandas (*banda gap*) do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) policristalino é aproximadamente 3,8 eV [1-2], indicando sua transparência para comprimentos de onda maiores que 320 nm, o que o torna útil na fabricação de dispositivos fotoeletrônicos. Dentre os vários modelos propostos e estudados, a dopagem de matrizes cerâmicas semicondutoras com íons lantanídeos também conhecidos como terras raras objetivando a obtenção de materiais com propriedades luminescentes, tem se mostrado promissora, principalmente devido à qualidade da luminescência observada desses elementos que podem possibilitar o desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz os quais tem aplicabilidade como marcadores luminescentes em imunoenaios [3]. Dentre os vários métodos de obtenção do ZnAl_2O_4 , a reação de combustão tem sido um método promissor de produção desse material, pois é uma reação que requer menos energia, não necessita de várias etapas e o produto desta reação são partículas em escala nanométrica [4-5].

O desenvolvimento de materiais em nanoescala tem despertado grande interesse dos pesquisadores da área de nanobiotecnologia, visando sua aplicação na conjugação biológica, com finalidades terapêuticas e diagnósticas. O termo nanobiotecnologia refere-se à interface entre a nanotecnologia com a biologia. Pode significar também qualquer aplicação da nanotecnologia em pesquisa biológica, descoberta de drogas e sua comercialização, ferramentas de diagnóstico, remédios ou novos biomateriais [6]. Dentro deste conceito Kotler & Simon (2004)[7] mencionam a criação de compostos em nível molecular que produzirão materiais inteligentes capazes de se igualar sistemas biológicos e usar aprendizagem adaptativa para se auto-reconstruir”.

Os biomateriais são materiais desenvolvidos com o propósito de, na interface com sistemas biológicos, desenvolver, tratar, repor ou substituir qualquer tecido, órgão ou função no corpo [8]. A escolha e a classificação de um biomaterial estão diretamente relacionadas com a reação do meio biológico a este. O metilmetacrilato, é um biomaterial, que tem sido utilizado por

pesquisadores para ser utilizado na imobilização de biomoléculas, devido apresentar em sua estrutura C=O, que é um ponto de conjugação biológica [9].

Neste contexto, este trabalho visa a modificação da superfície das nanopartículas $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ com o 3-aminopropiltriétoxissilano e sua funcionalização a partir do metilmetacrilato, de forma a provê grupos C=O que podem ser usados na conjugação biológica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese dos pós

Para obtenção dos pós foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), nitrato de níquel $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), uréia $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ (Aldrich) e óxido de európio (Eu_2O_3) (Aldrich) todos de elevada pureza. Como recipiente para realização da síntese usou-se um cadinho de sílica vítrea de capacidade 200 ml. Os reagentes correspondentes à composição desejada foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu a teoria dos propelentes e explosivos e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1, estequiometria [10]. As soluções preparadas de acordo com a estequiometria foram submetidas ao aquecimento diretamente em placa quente à temperatura de aproximadamente 480 °C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Os produtos finais foram então desaglomerados em almofariz, passados em peneira com malha #325 (abertura de 44 μm) e submetidos à caracterização. Esta metodologia foi à mesma utilizada por Barros [11].

2.2. Modificação da superfície das nanopartículas

Inicialmente, foi preparada uma dispersão de 1 g de nanopartículas do $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ com 50 ml de etanol, a qual permaneceu por 30 minutos em ultra-som para desaglomeração das nanopartículas. A dispersão das nanopartículas foi colocada em uma centrífuga com velocidade 600 rpm por

meia hora, sendo, em seguida recolhido o precipitado, o qual foi colocado em estufa para secar a 150°C/12 horas.

Do precipitado foram pesados 0,1 g que foi adicionado 10% do agente silano 3 – aminopropiltriétoxissilano com o intuito de mudar o caráter hidrofílico das nanopartículas, tornando-as mais semelhante ao polímero e assim, facilitando a difusão do mesmo. Em seguida, o composto foi submetido ao aquecimento em forno microondas (Electrolux, 28 L) na potência de 100% (900 W de saída) por 2 minutos, sendo, posteriormente colocado em um banho ultra-som por 5 minutos. Esta etapa foi repetida seqüencialmente por cinco vezes, e mantida em repouso por 24 horas.

2.3. Funcionalização das nanopartículas

Nas nanopartículas de $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ previamente modificadas com 3 – aminopropiltriétoxissilano foram adicionados 10 ml de metilmetacrilato, e posteriormente colocado em uma placa com agitação sem aquecimento por 2 horas. Depois se adicionou mais 10 ml de metilmetacrilato, deixando sob agitação por mais 2 horas. A quantidade e o tempo de cura do metilmetacrilato utilizado foram definidos com base em Pan et al., (2004) [12]. Após, a agitação o líquido foi colocado em tubos de 12 ml de uma centrífuga FANEM modelo baby, com velocidade 500 rpm por 20 minutos, sendo, posteriormente o líquido desprezado e as nanopartículas funcionalizadas lavadas com água destilada e centrifugadas por várias vezes (cerca de 5 lavagens), de forma, que todo o excesso de reagente tenha sido removido. O composto obtido foi colocado em um vidro de relógio e levadas a estufa por 24 horas.

2.3. Caracterização das nanopartículas funcionalizadas

As amostras funcionalizadas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia na região do ultra-violeta, espectroscopia de emissão e excitação. Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro marca Nicolet Avatar 360 , entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras. As amostras submetidas à análise de espectroscopia de ultravioleta foram diluídas em água

destilada. Para análise foi utilizado o espectrofotômetro UV Visible Spectrophotometer da Varian Cary 50 Bio, com varredura de 200-800 nm. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos usando-se uma lâmpada de xenônio (150W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1 m. O valor do rendimento quântico q_x da amostra foi calculado por:

$$q_x = \left[\left(\frac{1-r_p}{1-r_x} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_p} \right) \right] \cdot q_p \quad (1)$$

onde q_p é o rendimento do fósforo padrão, r_p e r_x são as quantidades de radiação excitante refletida pelo padrão e pela amostra, respectivamente, $\Delta\Phi_p$ e $\Delta\Phi_x$ são o fluxo de fótons integrado para o padrão e para a amostra, respectivamente.

Para as medidas de rendimento quântico foi utilizado o salicilato de sódio como padrão, o qual apresenta um rendimento quântico de 55% [13]. Os valores de $\Delta\Phi_p$ e $\Delta\Phi_x$ das amostras e do salicilato de sódio foram determinados integrando-se a intensidade de emissão sobre o intervalo espectral total no espectro de emissão. O padrão de reflectância (branco) escolhido foi o MgO de alta pureza, que apresenta uma reflectância (r) de 0,91 [14] e, dessa forma, funciona como um espalhador ideal. Em todas as medidas, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 370 nm e utilizou-se fenda de 2 mm na entrada do monocromador e fenda de 0,5 mm na saída do monocromador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para facilitar o entendimento do trabalho as nanopartículas $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ funcionalizadas com metilmetacrilato a partir do 3 – aminopropiltrietoxisilano foram designadas pela nomenclatura NANOFEM.

A seguir, a Figura 1 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para as nanopartículas $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ funcionalizadas com

metilmetacrilato a partir do 3 – aminopropiltriétoxissilano (NANOFEM). Pode-se observar no espectro a formação da banda OH sobreposta a banda de estiramento NH. Observa-se ainda banda referente ao grupo carbonílico ($\nu\text{C}=\text{O}$) em 1650 cm^{-1} . Em 1366 cm^{-1} , existe a presença de bandas conjugadas atribuído a grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) e, em 1268 cm^{-1} a um estiramento C-O. Observa-se ainda, uma banda localizada em 1100 cm^{-1} referente à $\nu\text{Si-O-Si}$ do grupo siloxano e outra em 1010 cm^{-1} referente ao grupo C-O-C, que se encontra deslocada para menores frequências, sugerindo a coordenação do espínélio $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ com o monômero metilmetacrilato.

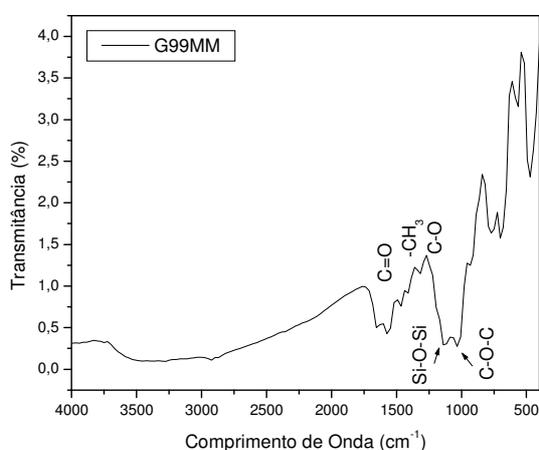


Figura 1 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto NANOFEM.

A radiação eletromagnética com um comprimento de onda menor que a da luz visível características do material, pode ser observada na Figura 2. Pode-se observar que região do UV possui um comprimento de onda em uma extensão de 200 a 400 nm e a região do visível de 400 a 700 nm.

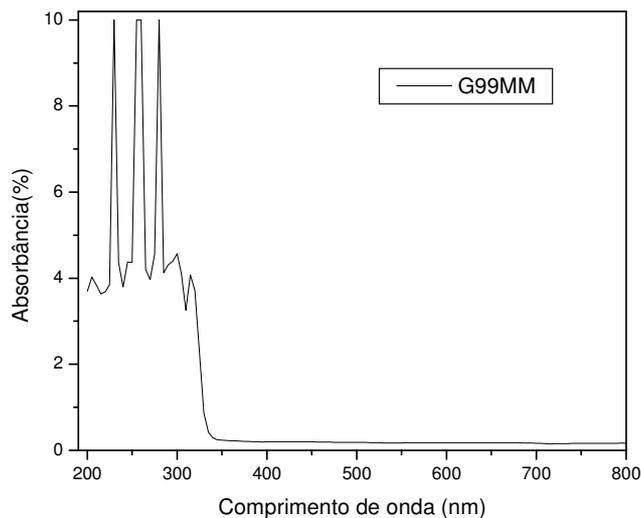


Figura 2 – Espectro na região do Ultra-violeta para o composto NANOFEM.

Através do espectro pode-se observar que a região do visível não foi afetada pela presença das nanopartículas. Para comprimento de onda na região do UV, há fortes espalhamentos ou absorção, com resultado da baixa transmissão da luz UV. Ainda através da Figura 2, pode-se observar que as bandas de absorção localizadas na região UV, aparecem a partir de 200 e se estendem até 316 nm, não afetando a região do visível. Pan et al. (2004) imobilizaram biomolécula utilizando metilmetacrilato e etilenodiamina e, através da espectroscopia na região do UV-visível, os autores observaram que a banda de absorção era localizada em 280 nm. Os resultados dos autores corroboram com os resultados obtidos neste trabalho, pois a terceira banda localizada em 280 nm é característica da presença de metilmetacrilato.

A Figura 3, mostra o espectro de excitação do composto NANOFEM.

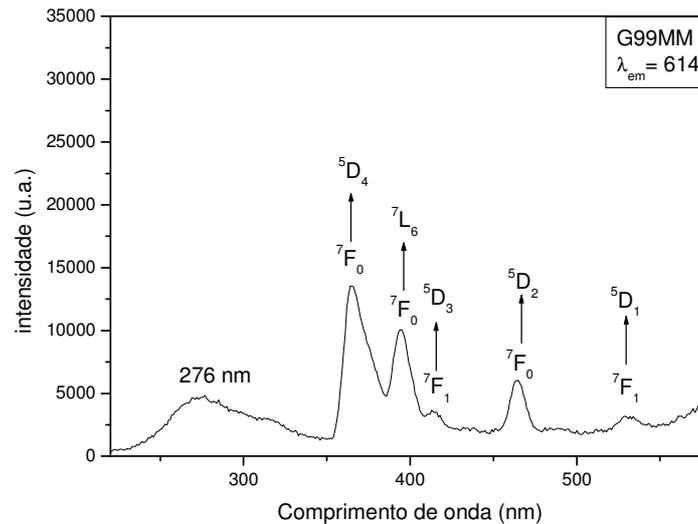


Figura 3 - Espectro de excitação para o composto NANO FEM.

Para o espectro da Figura 3, utilizou-se emissão fixa em 614 nm e janela de 220 – 580 nm. O espectro mostra uma banda larga entre 200 e 350 nm ($\lambda_{max} = 275$ nm) atribuída a excitação da matriz. As intensas linhas observadas entre 350 e 580 nm ($\lambda_{max} = 365$ nm) são resultados das transições $f-f$ do Eu^{3+} . Observou-se que o máximo refere-se à excitação direta do íon európio em 365 nm, referente ao estado excitado $^5\text{D}_4$. Fica evidente que a excitação direta do Eu^{3+} contribuem mais efetivamente para luminescência do material. A Figura 4, mostra o espectro e emissão no material excitado à 300K. Para este espectro de emissão foi utilizado como $\lambda_{exc.} = 276$ nm e janela espectral de 370-720 nm. O espectro mostra uma intensa larga banda entre 370 e 550 nm ($\lambda_{max} = 395$ nm) atribuída a emissão da matriz. As linhas de emissão do európio são fracas devido a um processo de transferência de energia ineficiente entre a matriz e o íon lantanídeo európio.

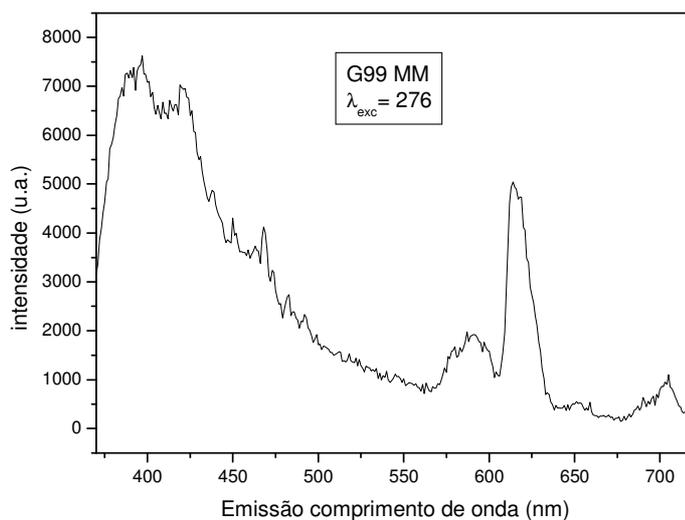


Figura 4 - Espectro de emissão para o composto NANO FEM.

O rendimento quântico de luminescência para o composto NANO FEM foi calculado pela equação (1). A quantidade de radiação excitante refletida pelo padrão salicilato de sódio e pelo composto NANO FEM foram calculada pelo gráfico de refletância desses materiais, em seguida foi calculado a integral. O padrão apresentou 0,1225 e a amostra 0,518 quantidades de radiação excitante refletida. O rendimento quântico da amostra foi de 1,195%, é um rendimento quântico de valor pequeno, mas é justificado, pois se trata de materiais óxidos e estes, apresentam rendimentos quânticos de luminescência muito baixos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as instituições de pesquisa CAPES e RENAMI/CNPq pelo apoio financeiro.

6 REFERÊNCIAS

- [1] SAMPATH, S. K.; CORDARO, J. F. Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinel. *Journal American Ceramic Society* 81 (3) 649–54, 1998.
- [2] HILL, R.J.; CRAIG, J.R.; GIBBS, G.V. Systematics of the Spinel Structure. *Type. Physical Chemistry Minerals* 4, p. 317, 1979.

- [3] BELIAN, M. F. Éteres Coroa com Íons Lantanídeos: De Compostos de Coordenação a Novos Materiais Nanoestruturados de Sílica, 2008. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Recife.
- [4] A. C. F. M. Costa, D. A. Vieira, R. P. T. Lula, H. M. C. Andrade, E. C. Sousa, L. Gama, P. T. A. Santos, Preparação do Suporte $ZnAl_2O_4$ via Reação de Combustão e sua Caracterização Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.1, 2 (2006) 37-45.
- [5] COSTA, A. C. F. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion Synthesis: Effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. *Materials Synthesis and Processing*, vol. 9, p.347, 2001.
- [6] PAULL, R.; WOLFE, J.; HÉRBERT, P. & SINKULA, M. (2003) "Investing in nanotechnology", *Nature.Publishing Group*, v. 21, n. 10, pp.1144-1147.
- [7] KOTLER, P. & SIMON, F. (2004) *A construção de biomarcas globais: levando a biotecnologia ao mercado*. Porto alegre: Bookman
- [8] WILLIAMS, D.F., 1987, *Definitions in biomaterials*. Elsevier ed. Amsterdam,
- [9] GIL, E. S.; KUBOTA, L. T.; YAMAMOTO, Y. I. Alguns aspectos de imunoenaios aplicados à química analítica. *Química Nova* 22, p. 874-881, 1999.
- [10] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. *Combustion and Flame*, vol. 40, p. 71-79, 1981.
- [11] BARROS, B. S. Síntese e caracterização das propriedades morfológicas e luminescentes do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) dopado com íons terras raras. 2005, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Campina Grande.
- [12] PAN, B.; GAO, F.; GU, H. Synthesis and characterization of surface-hyperbranched magnetite nanoparticle for bovine serum albumin immobilization. *China Partcuology* 2(6), p. 261-265, 2004.
- [13] Brill, A.; Jagerveenis, A. W. D.; *J. Electrochem. Soc.* 1976, 123, 396.
- [14] De Sá, G. F.; Malta, O. L.; Simas, A. M.; Longo R.L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva Jr., E. F.; *Coord. Chem. Rev.* 2000, 196, 165.

ABSTRACT

Functionalization of $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ Spinel from Methylmethacrylate

The ZnAl_2O_4 an oxide semiconductor is known for its wide band gap 3.8 eV, which when combined with methylmethacrylate allows its use in applications in the field of medicine as optical marker. The methylmethacrylate is seen as a biomaterial for good interaction with the biological system, is used in hearing aids, prostheses in bone. In this context, nanoparticles of ZnAl_2O_4 doped europium were prepared by the method of synthesis for combustion reaction modified with 3-aminopropyltriethoxysilane silane agent and functionalized with methylmethacrylate, which provides amine groups "C = O" which can be used in biologic conjunction. The samples were characterized by spectroscopy in the infrared (FTIR), UV-visible, the excitation and emission. The FTIR spectra show the characteristic absorption bands of C = O, and axial deformation of - CN and the absence of OH stretching bands. The UV-Visible spectra showed transparency in the visible. Furthermore, the spectrum shows emission bands of europium at 614 nm.

Keywords: methylmethacrylate, functionalization, $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.