

OBTENÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA/ ZnAl_2O_4 : EFEITO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ZnAl_2O_4 COM O 3- AMINOPROPILTRIMETOXISILANO

Pascally M. A. G. Araújo^{1a*}; Patrícia T. A. Santos^{1b}; Pollyana T. A. Santos^{1c},
Ana Cristina F. M. Costa^{1d}; Edcleide M. Araújo^{1e}

¹Departamento de Engenharia de Materiais – UFCG, Avenida Aprígio Veloso -
882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil.

Email: Pascally.guerra@gmail.com

Resumo

Este trabalho tem como objetivo preparar filmes quitosana/ ZnAl_2O_4 , com e sem modificação da superfície do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4), com o 3-aminopropiltrimetoxisilano na proporção de 2:1 em massa e avaliar a influência da modificação da superfície sobre as propriedades morfológicas e estruturais dos filmes. As amostras foram caracterizadas por MEV, DRX e FTIR. Através do DRX foi verificado que, ambas as amostras apresentaram picos característicos de ZnAl_2O_4 . Pelas micrografias, observou-se que, tanto a morfologia do filme sem modificação de superfície quanto o filme após modificação de superfície das NPs, apresentaram superfície com aspecto de rugosidade e saliência em toda a extensão. A modificação de superfície da amostra com agente silano foi comprovada pelo FTIR que demonstrou a presença de bandas referentes ao grupo silanol e siloxano do agente silano. Por meio das curvas TGA e DTA observam-se que o filme sem modificação das NPs apresentaram-se mais estáveis termicamente que o filme após terem suas superfícies modificadas com o agente silano.

Palavras-chave: quitosana, ZnAl_2O_4 , filmes, modificação de superfície

INTRODUÇÃO

Inúmeras aplicações na indústria, medicina e odontologia dependem fortemente da conexão entre diferentes materiais inorgânicos e orgânicos. No entanto, devido à diferença de natureza da ligação química nestes materiais, a

interação na camada interfacial é muito fraca. Este problema pode ser resolvido com a introdução de agentes de acoplamento ⁽¹⁾. Os agentes de acoplamento são utilizados como agentes promotores, dispersantes, agentes de reticulação, e modificadores de superfície que visa à otimização da adesão na interface ⁽²⁾.

A adesão interfacial entre os materiais orgânicos e inorgânicos pode ser melhorada através da formação de ligações químicas e físicas que se formam através de agentes de acoplamento a exemplo de silanos organofuncionais, que apresentam propriedades tanto orgânicas quanto inorgânicas e podem reagir simultaneamente com polímeros e componentes minerais cerâmicos, resultando em um material com melhores propriedades de adesão e durabilidade ⁽³⁾.

Os silanos funcionais, apresentam fórmula geral $R-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ onde, os grupos $(OR)_3$ se hidrolisam formando grupos silanóis $(Si-OH)$ que reagem com materiais inorgânicos. Por outro lado, seu grupo R é capaz de reagir com os monômeros a serem polimerizados formando assim materiais híbridos orgânicos inorgânicos ⁽⁴⁾.

Os 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 ⁽⁵⁾.

Estes materiais são considerados como uma nova geração de materiais pela sua diversidade química e estrutural, como também pela sua potencial aplicação ⁽⁶⁾ nas áreas, óptica, eletrônica, sensores de separação, catálise química e biológica entre outros ⁽⁷⁾.

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) por sua vez, é um membro da família dos espinélios que, devido apresentar uma banda de energia relativamente larga de até 3,8 eV, pode ser usado para aplicações como dispositivos dielétricos, ópticos, e sensores ⁽⁸⁾. Além disso, as propriedades de fotoluminescência do $ZnAl_2O_4$ pode ser sintonizada por meio da dopagem com os íons de metais de transição ou de lantanídeos ^(9,10).

Por outro lado, a quitosana é uma matriz polimérica versátil, sua versatilidade resulta principalmente da presença dos grupos amina em sua estrutura ⁽¹¹⁾ o que lhe confere uma vasta gama de aplicações na área biomédica e industrial ⁽¹²⁾. Diante desse contexto, este trabalho visa a obtenção de filmes híbridos de quitosana/ ZnAl_2O_4 (Qs/NPs) na concentração de 2:1 sem e com a modificação de superfície das nanopartículas de ZnAl_2O_4 com o 3-aminopropiltrimetoxissilano, visando investigar a influência da modificação da superfície na estrutura, morfologia e propriedades térmicas destes filmes híbridos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas (NPs) de ZnAl_2O_4 foram recebidas como sintetizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG. Posteriormente, as NPs foram desaglomeradas em almofariz, peneirado em peneira malha (325, com abertura de 44 μm), e utilizadas para preparação dos filmes na mesma concentração de 2:1 de Qs/NPs sem e com modificação de superfície. Primeiro, sem a modificação de superfície, em seguida houve a modificação da superfície das NPs com o 3-aminopropiltrimetoxissilano [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$] fabricado pela Aldrich com grau de pureza de 99 % de acordo com a metodologia, proposta por FENG, et al. (2003) ⁽¹³⁾.

Para obtenção dos filmes, 0,333 g de quitosana (Qs) adquirida da empresa Polymar foram adicionadas a 100 mL de ácido acético glacial [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$] a 1 %, fabricado pela Vetec Química Fina sob agitação em uma placa Biostar por 24 horas e filtradas em filtro Milex Milipore. Posteriormente, 0,666 g das NPs com e sem modificação de superfície foram adicionadas a solução de Qs. A solução líquida da mistura Qs/NPs na concentração de 2:1 foi novamente submetida à agitação magnética por um período de 24 horas e em seguida vertida em placas de Petri, sendo, secas em estufa a 50°C, por 24 horas. Uma solução de hidróxido de sódio [NaOH] a 1M foi adicionada aos filmes, por 2/h. Após a reação alcalina, os filmes foram imersos em água destilada por um período de 24 horas. Em seguida, os filmes foram secos a 25 °C/24h.

Os filmes híbridos obtidos Qs/NPs foram analisados quanto à estrutura por difração de raios X (DRX) em equipamento LAB X-Ray Diffractometer 6000 da Shimadzu, com varredura de 5 a 75° 2 θ , usando uma velocidade de 2° . min⁻¹ e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com voltagem e corrente de 35 kV e 15 mA,

respectivamente. A morfologia dos filmes híbridos Qs/NPs foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para os filmes híbridos Qs/NPs foram obtidos em um espectrofotômetro modelo 400 FT-IR/FT-NIR da marca Perkin Elmer, entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. A TGA e DTA dos filmes Qs/NPs 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, encontram-se ilustrados os DRX da ficha padrão da Qs, ficha padrão do ZnAl_2O_4 e dos filmes híbridos Qs/NPs sem e após a modificação da superfície das NPs.

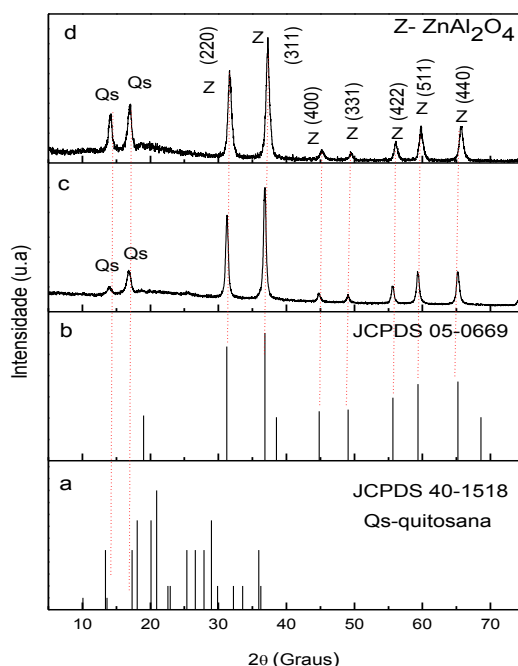


Figura 1– DRX para: ficha padrão da Qs (a); ficha padrão do ZnAl_2O_4 ; (c) filme híbrido de Qs/NPs sem modificação da superfície e (d) após a modificação da superfície

Pode-se observar que, ambas as amostras dos filmes, sem e após modificação da superfície apresentaram picos característicos do ZnAl_2O_4 quando comparados com a ficha padrão JCPDS 05-0669, Figura 1b, como também, são observadas para o filme sem e após modificação de superfície

picos entre 10 e 20° correspondente a matriz polimérica Qs, quando comparadas com a ficha padrão da Qs JCPDS 40-1518, Figura 1a. Dessa forma, pode-se observar que, a modificação da superfície com o agente silano não ocasionou nenhuma mudança na estrutura do filme. Ao relacionarem-se a cristalinidade e o tamanho de cristalito do pico principal do plano (311) observa-se que, para o filme onde as NPs não foram modificadas a superfície (Figura 1a) a cristalinidade foi de 59 % e o tamanho de cristalito de 21 nm. Enquanto que, para o filme com as NPs modificadas a superfície a cristalinidade foi de 66% e o tamanho de cristalito para o pico principal calculado para o pico de maior intensidade, referente ao plano (311) foi de 17 nm. Dessa forma, observa-se que a modificação da superfície nas NPs do ZnAl_2O_4 causou um aumento de 10,60 % na cristalinidade e 19,04 % no tamanho de cristalito para o pico principal.

Na Figura. 2 observa-se as micrografias dos filmes híbridos Qs/NPs sem e após a modificação da superfície das NPs de ZnAl_2O_4 . As morfologias das Figuras. 2a e 2b, sugerem que, tanto o filme híbrido Qs/NPs sem a modificação da superfície como o filme após a modificação das NPs de ZnAl_2O_4 apresentam superfície com aspecto de rugosidade e saliência em toda a extensão do filme. Onde, o revestimento das NPs com a Qs pode ser visualizada pela presença de particulados de aglomerados sob a superfície do filme (partículas mais claras) indicada nas Figuras. 2a e 2b por setas e, particulados de aglomerados mais escuros e encapsulados dentro do filme de Qs que torna o filme com caráter rugoso e saliente.

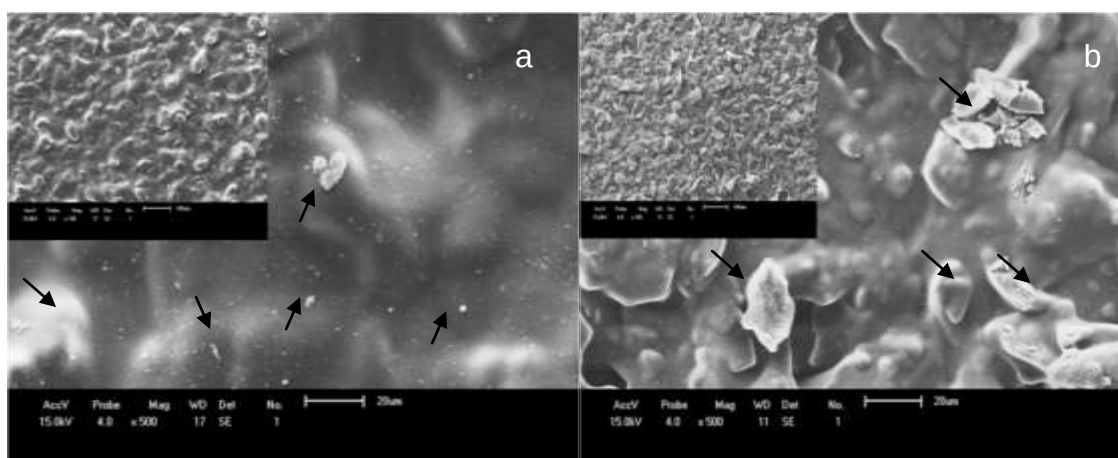


Figura 2– Morfologia para os filmes híbridos de Qs/NPs (a) sem modificação da superfície e (b) após modificação da superfície

A Figura 3 apresenta os espectros de FTIR na faixa de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ para os filmes Qs/NPs sem e após a modificação da superfície das NPs. Independente da modificação da superfície para ambos os espectros é perceptível a presença de bandas referentes à Qs. Entretanto, a Figura 3b ressalta o espectro de FTIR, onde as NPs foram previamente silanizadas e as bandas de O-H deste espectro são atribuídas à adsorção de H_2O da 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), outra banda decorrente da modificação da superfície pode ser observada em torno de $1055-1152 \text{ cm}^{-1}$ que foram atribuídas ao grupo siloxano (Si-O-), que possivelmente interagiram com o grupo C-O de alcoóis da Qs. A tendência ao aparecimento da banda ν_1 em ambos os espectros estão relacionadas tanto com as vibrações do Zn-O do ZnAl_2O_4 , quanto ao grupo C-O cíclico da Qs.

Outro grupo químico importante que se encontra presente nos espectros de FTIR da Figura 3, e detalhado na Tabela 1, refere-se ao grupo (C-H) assimétrico e simétrico dos grupos metila da Qs Figura 3a. 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 (CH_2) do agente silano no espectro da Figura 3b. Todas as bandas e atribuições pertencentes ao espectro da Figura 3a e 3b, encontram-se detalhadas na Tabela 1.

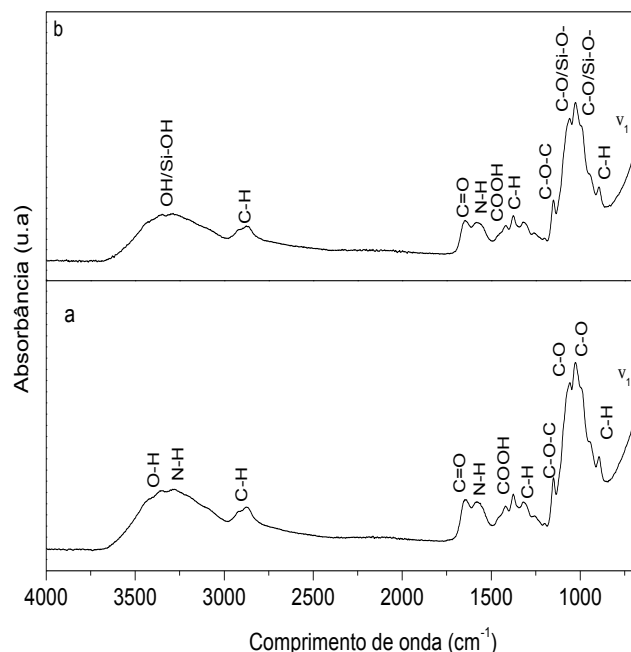


Figura 3 - Espectro de FTIR do filme híbrido Qs/NPs (a) sem modificação da superfície e (b) após modificação da superfície.

Tabela 1 - Número de onda (cm^{-1}) e atribuições das amostras sem modificação de superfície e após modificação da superfície das NPs referentes ao espectro de FTIR do filme Qs/NPs.

Nº de onda (cm^{-1}) sem modificação de superfície	Atribuição	Nº de onda (cm^{-1}) após modificação de superfície	Atribuição
3349-3000	O-H de H_2O	3357-3300	OH/Si-OH
2878	C-H assimétrico	2911	C-H
1574-1647	Ligação C=O/N-H	2871-1647	Ligação C=O/N-H
1420	COOH	1590	COOH
1372-1323	C-H	1420-1379	C-H
1152	C-O-C	1314	C-O-C
1063	C-O de alcoóis	1152	C-O/Si-O-
1023	C-O de alcoóis	1055	C-O/Si-O-
893	C-H	893	C-H
647	v_1 - Zn-O/C-O	654	v_1 - Zn-O/C-O

Estas mesmas bandas decorrentes da modificação da superfície também foram observadas por: Santos (2011) ⁽¹⁴⁾, que observou uma banda na faixa de $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondente às vibrações da deformação axial de O-H do grupo silanol (Si-OH), e bandas múltiplas em torno de 1157 cm^{-1} e

1046 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico (vass Si-O-) dos grupos siloxanos do agente silano; Saliba (2009) ⁽¹⁵⁾ que reportou a presença de uma banda larga na região de 3100-4000 cm^{-1} relacionada aos grupos hidroxila da água e dos grupos silanóis (Si-OH), e em 1080 cm^{-1} observou uma banda relacionada ao estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si. A banda na faixa de 1050 cm^{-1} também foi observada por Oliveira, (2008) ⁽¹⁶⁾ que atribuiu sua presença como sendo característica do estiramento dos grupos siloxanos (Si-O-Si); Zand et al. (2011) ⁽¹⁷⁾ 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) ⁽¹⁸⁾ quando observaram uma banda em torno de 1100 cm^{-1} devido à presença dos grupos Si-O-Si.

Por meio da Figura 4, evidencia-se as curvas TGA e DTA para o filme sem modificação de superfície Fig.4a e após modificação de superfície Figura 4b, que independente da modificação de superfície com o agente silano apresentam os filmes híbridos Qs/NPs apresentam o mesmo comportamento térmico e as mesmas atribuições referentes às suas respectivas perdas de massa. Em ambas as curvas TGA e DTA das Figuras 4a e 4b observa-se a degradação em três estágios de perda de massa: o primeiro está relacionado à perda de água adsorvida e ao teor de umidade no polissacarídeo Qs; o segundo está relacionado à degradação da Qs e o terceiro estágio de decomposição é ocasionado pela degradação térmica dos carbonos residuais da fase orgânica e formação de resíduos das nanopartículas inorgânicas. Na curva DTA, da Figura 4a observam-se picos endotérmicos nos três eventos térmicos, a curva DTA da Figura 4b por sua vez, apresenta picos endotérmicos no primeiro e segundo eventos térmico e exotérmico no terceiro evento térmico. Para ambas as curvas TGA da Figura 4a e 4b, o primeiro evento térmico está relacionado à evaporação da água; o segundo está associado à queima da fase orgânica e, o terceiro evento está relacionado à decomposição térmica da Qs. Os resultados mais detalhados de cada etapa de decomposição bem como dos eventos térmicos nas curvas TGA e DTA e suas respectivas perdas de massa podem ser visualizados através da Tabela 2.

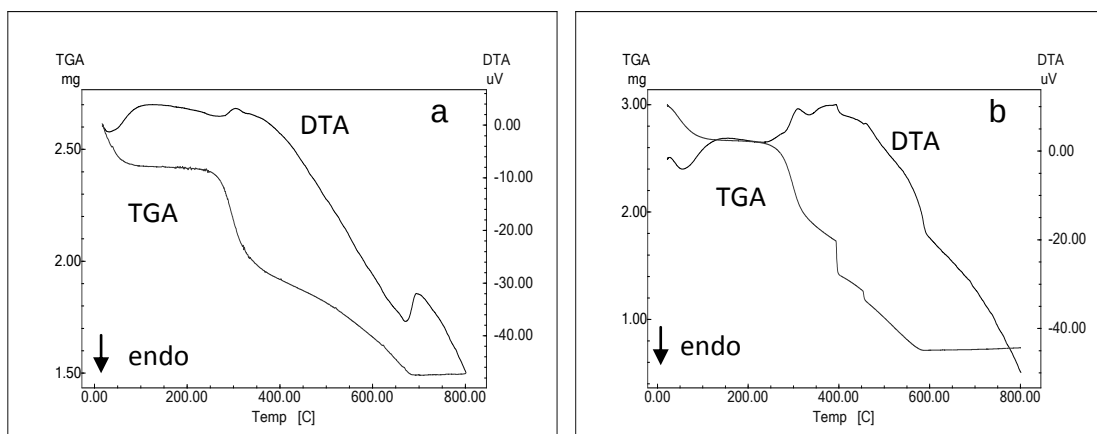


Figura 4- Curvas TGA e DTA: (a) filme sem modificação da superfície das NPs e (b) após modificação da superfície das NPs.

Ao comparar-se os resultados termoanalíticos das curvas TGA e DTA dos filmes híbridos Qs/NPs na concentração de 2:1 sem e após a modificação da superfície das NPs evidenciados na Tabela 2 percebe-se que, o filme sem a modificação da superfície apresenta-se mais estável termicamente em relação ao filme após terem suas superfícies modificadas com o agente silano, apresentando assim, uma maior perda de massa total e menor estabilidade térmica nos eventos térmicos.

Tabela 2 – variação de temperatura e de perda de massa referente aos três eventos térmicos para: (a) filme sem modificação da superfície das NPs e (b) após modificação da superfície das NPs

Filme Híbrido NPs/Qs	1º evento Δ temp (°C)	Δ perda de massa (%)	2º evento Δ temp (°C)	Δ perda de massa (%)	3º evento Δ temp (°C)	Δ perda de massa (%)	Δ massa total (%)
Sem modificação	[25-108] ↓	5,53	[108-313] ↓	11,09	[313-643] ↓	19,00	35,92
Após modificação	[25-100] ↓	9,67	[100-311] ↓	20,51	[311-575] ↑	44,85	75,03

CONCLUSÕES

O método de evaporação do solvente possibilitou a obtenção de filmes de Qs/NPs com sucesso. A modificação da superfície das NPs foi constatada através da presença dos grupos silanol (Si-OH) e siloxano (Si-O-), sobrepostos pelas bandas da Qs observadas nos espectros de FTIR. A modificação da

superfície das NPs do ZnAl_2O_4 ocasionou um aumento de 10,60% na cristalinidade e de 19,04% no tamanho de cristalito do pico principal. Por meio das curvas TGA e DTA observou-se que, a modificação da superfície das NPs ocasionou uma diminuição na estabilidade térmica do filme Qs/NPs na concentração de 2:1, quando comparado ao filme sem a modificação de superfície das NPs na mesma concentração avaliada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro dos órgãos de fomento, CNPQ, CAPES/Rede Nanobiotec-Brasil; Inct-INAMI e PROCAD/NF-CAPES.

REFERÊNCIA

- [1] LUNG, C. Y. K.; MATINLINNA, J. P. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. **Dental Materials**, v. 28, p. 467–477, 2012.
- [2] SHARMIN, N.; KHAN, R. A.; DUSSAULT, D. S.; STEPHANE, AKTER, NOUSIN.; LACROIX, M. Effectiveness of silane monomer and gamma radiation on chitosan films and PCL-based composites. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p 932–935, 2012.
- [3] MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Surface interactions of chemically active ceramic tiles with polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Composites**, v.33, n.7, p.742-748, 2011.
- [4] DIAZ-BENITO, B.; VELASCO, F.; MARTINEZ, F. J.; ENCINAS, N. Hydrolysis study of bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane silane by NMR. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.369, n.(1-3), p.53-56, 2010.
- [5] 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>.
- [6] 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.
- [7] 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.

- [8] SONG, J.; LENG, M.; FU, X.; LIU, J. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn–Al layered double hydroxide precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v 543, p. 142–146, 2012.
- [9] SILVA, D.; ABREU, A.; 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITEB, 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.
- [13] FENG, J.; HAMMOCK, B. D.; KENNEDY, I. M.; GOUMIN, S.; MAQUIEIRA, A. United States Patent Application Publication, US 2003/0180780 A1, 2003.
- [14] SANTOS, P. T. A dos. **Novos Materiais Híbridos a Base de ZnAl_2O_4 Dopados com Európio**. 2011. 109f. Tese (Doutorado)-Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - PB, Campina Grande.
- [15] SALIBA, L. F. “**Interação do complexo luminescente $[\text{Eu}(\text{tta})_3]$ com sílica mesoporosa**”. 2009. 45f. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia– UNESP, São Paulo.
- [16] OLIVEIRA, V. V de. 2008. 90f. Dissertação (Mestrado). “**Novos Adsorventes Derivados de Sílica Gel Modificada com Aminas e Glutaraldeído**”, UFPB/CCEN.
- [17] 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.
- [18] ZHAO, J.; MILANOVA, M.; WARMOESKERKENA, M. M. C.G.; DUTSCHK, V. Surface modification of TiO_2 nanoparticles with silane coupling agents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 413, p.273–279, 2012.

ABSTRACT

This study aims prepare quitosana/ ZnAl_2O_4 films, with and without surface modification of zinc aluminate (ZnAl_2O_4), with 3-aminopropyltrimethoxysilane at a ratio of 2:1 by mass and evaluate the influence of surface modification on morphological properties and structural films. The samples were characterized by SEM, XRD, FTIR, TGA and DTA. Through the XRD was verified that both specimens exhibited characteristic peaks of ZnAl_2O_4 and of chitosan. By the micrographs, it was observed that so much the morphology of the film without surface modification how much the movie after modification of the nanoparticle surface exhibited appearance of surface with rugosity and salience in all the extension. The surface modifying agent with of the sample silane was confirmed by FTIR has demonstrated that the presence of bands for the silanol group of the silane agent and siloxane. By means of the TGA and DTA curves it is observed that the film without modification of NPs shown to be more thermally stable than the film after its surfaces modified with the silane agent.

Keywords: chitosan, ZnAl_2O_4 , films, surface modification