

FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES HÍBRIDOS DE QUITOSANA/ZnAl₂O₄/SiO₂

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

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

a*pascally.guerra@gmail.com; bpatytaraujo@gmail.com
cpolyanaquimica@yahoo.com.br; dc_r_i_s_2005@yahoo.com.br.

Este trabalho reporta a fotoluminescência de filmes quitosana/ZnAl₂O₄ nas proporções mássicas 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5, respectivamente. Os filmes apresentaram-se flexíveis, opacos, com espessura de 0,04 mm e foram caracterizados por DRX, FTIR, emissão e excitação. Os resultados mostram a presença de picos característicos da quitosana e do ZnAl₂O₄, e presença de bandas referentes a quitosana, de grupos silanol e siloxano do agente silano usado na modificação da superfície do ZnAl₂O₄, o qual atuou como agente de ligação com a quitosana em todos os filmes avaliados. Os espectros de emissão e excitação evidenciaram a presença de banda larga associada a processos de transferência de carga do Al⁺³ para O⁻² em todos os filmes e, que as maiores intensidades de fotoluminescência foram observadas para os filmes 1:1 e 1:2, que apresentaram maiores concentrações de Qs do que as concentrações 1:3, 1:4 e 1:5. Assim, a Qs atuou como um ligante, transferindo energia do Al⁺³ para o O⁻².

Palavra-chave: quitosana, ZnAl₂O₄, filmes, fotoluminescência

INTRODUÇÃO

Espinélios à base de alumínio ou simplesmente o grupo dos aluminatos denotam uma classe intrigante de óxido de cerâmicas com importantes aplicações tecnológicas ⁽¹⁾ como filmes finos fotoluminescentes ⁽²⁾, catalise ⁽³⁾, nas áreas de cerâmica e eletrônica ^(4,5). Entre os materiais do grupo dos aluminatos, o ZnAl₂O₄ é um semicondutor de banda larga (3,8 eV) sendo transparente em comprimentos de onda de luz maiores a 320 nm ⁽⁶⁾, o que o torna atrativo para aplicações como catalisador ⁽¹⁾, semi condutor transparente, dispositivos fotoeletrônicos ⁽⁶⁾, material dielétrico e óptico ⁽⁷⁾, sensores ópticos ⁽⁸⁾. Além disso, as propriedades de fotoluminescência do ZnAl₂O₄ podem ser

sintonizadas por meio da dopagem com os íons de metais de transição ou de íons lantanídeos ^(9,10).

A quitosana por sua vez, é um biopolímero biodegradável não-tóxico e biocompatível que tem sido bastante explorado nas áreas biomédicas e farmacêutico devido suas propriedades físico-químicas ⁽¹¹⁾ e fotoluminescentes. A quitosana apresenta também alta intensidade de luminescência em torno de 450 nm ⁽¹²⁾.

Desta forma, os materiais híbridos formados por matrizes de polímero (por exemplo, a quitosana) reforçadas com nanopartículas inorgânicas modificadas merecem destaque por apresentarem não só as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos componentes inorgânicos, mas também a flexibilidade estrutural do material orgânico ^(13,14,15).

A modificação da superfície das nanopartículas inorgânicas produz uma excelente integração e uma melhoria da interface entre as nanopartículas e os polímeros que é facilitada pela dispersão e estabilidade das nanopartículas no meio polimérico. Essa junção do material orgânico e inorgânico combina as funcionalidades da matriz do polímero, que incluem baixo peso e fácil maleabilidade com as características únicas das nanopartículas inorgânicas ⁽¹⁴⁾.

Neste sentido, filmes poliméricos híbridos formados a partir de materiais com propriedades vantajosas como a quitosana e as nanopartículas inorgânicas, têm sido utilizados para atuar como agente antimicrobiano e antifúngico ⁽¹¹⁾. Assim, a síntese de nanopartículas de ZnAl₂O₄ modificadas a superfície com amino silanos a exemplo do 3- aminopropiltrimetoxisilano e, conjugadas com moléculas orgânicas como a quitosana permitem a obtenção de filmes híbridos que apresentam-se como um grande avanço clínico e tecnológico, para melhorar a qualidade de vida do ser humano por meio do surgimento de novas aplicações biotecnológicas.

Neste contexto, este trabalho visa a obtenção de filmes híbridos de quitosana/ZnAl₂O₄ (Qs/NPs) nas concentrações de 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 e 1:5 e investigar suas propriedades fotoluminescentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas (NPs) de $ZnAl_2O_4$ foram sintetizadas por reação de combustão 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 após modificação de superfície nas NPs com o 3-aminopropiltrimetoxisilano [$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$] com grau de pureza de 99 % de acordo com a metodologia, proposta por Feng, et al. (2003) ⁽¹⁶⁾.

Para obtenção dos filmes de quitosana/ $ZnAl_2O_4$ (Qs/NPs) utilizou-se o método de evaporação de solvente. Para tanto, a quitosana (Qs) adquirida da empresa Polymar foi dissolvida em uma solução de ácido acético (1% v/v), concentração final da solução polimérica 1% (m/v), sob agitação magnética por 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 modificada a superfície das NPs, estas foram adicionadas na solução de Qs, a qual foi submetida novamente à agitação magnética por 24 horas.

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 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 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 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.

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 CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com voltagem e corrente de 35 kV e 15 mA, respectivamente. 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. 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 um espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1 m.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, encontram-se ilustrados a transparência, flexibilidade e medidas físicas dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1 e 1:5, menor e maior concentrações respectivamente.

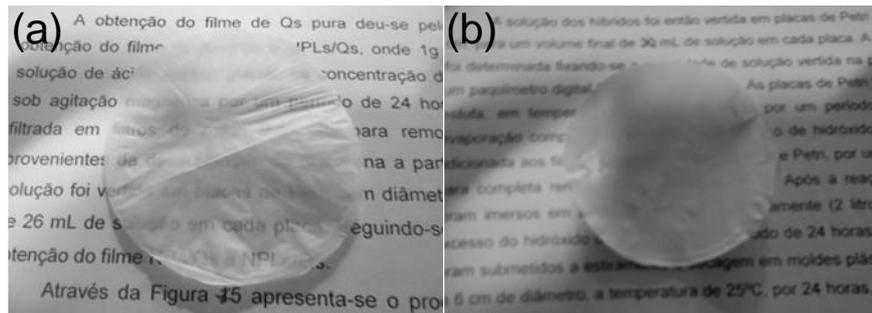


Figura 1- Visualização macroscópica apresentando: (a) translucidez do filme Qs/NPs na concentração de 1:1 e, (b) opacidade do filme Qs/NPs na concentração de 1:5.

A espessura dos filmes foi na faixa de 0,04 mm. Além disso, macroscopicamente o filme de concentração 1:5 apresentou-se mais frágil, devido ao maior teor de NPs. Por meio das Figuras 1a e 1b, percebe-se que, as características de transparência foram reduzidas proporcionalmente com o aumento da concentração NPs, pois o filme híbrido de concentração 1:1 ficou translúcido e o filme de concentração 1:5 ficou opaco.

Nas Figuras 2 e 3 pode-se visualizar a flexibilidade dos filmes Qs/NPs nas concentrações de 1:1 e 1:5, respectivamente. Observa-se que estes

apresentam certa flexibilidade ao serem dobrados. Entretanto, a flexibilidade foi reduzida proporcionalmente, com o aumento da concentração de NPs, que ocasionou uma diminuição na fragilidade. Após a retirada do clipe, os filmes não se romperam e não apresentaram falhas atribuídas ao fato de ter sido dobrado.

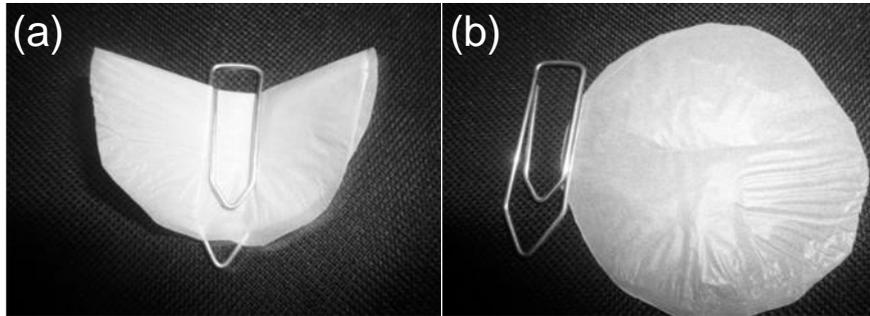


Figura 2- (a) Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs/NPs na concentração de 1:1 preso com o clipe, (b) filme de Qs/NPs na concentração de 1:1 após a retirada do clipe.

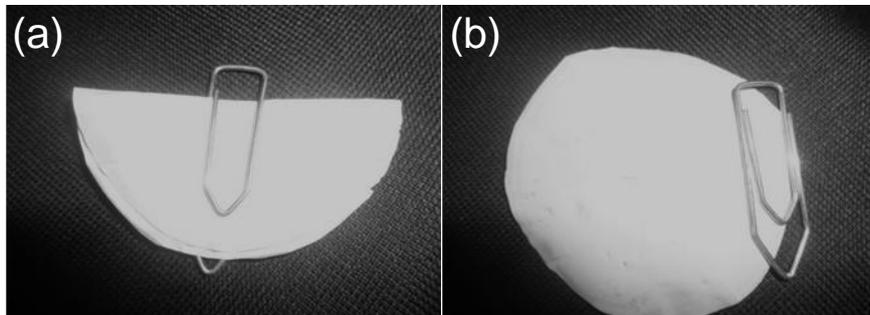


Figura 3- Visualização macroscópica apresentando: (a) flexibilidade do filme de Qs/NPLs na concentração de 1:5 preso com o clipe, (b) filme de Qs/NPs na concentração de 1:5 após a retirada do clipe.

Na Figura 4, encontram-se ilustrados os DRX da ficha padrão do $ZnAl_2O_4$ e dos filmes híbridos Qs/NPs sem e após a modificação da superfície das NPs nas concentrações de 1:1; 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5.

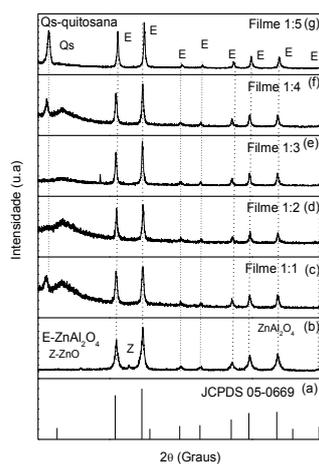


Figura 4– DRX para: ficha padrão do ZnAl₂O₄ (a) filme híbrido de Qs/NPs após a modificação da superfície nas concentrações de: (b)1:1; (c)1:2; (d) 1:3; (e) 1:4; (f) 1:5.

Comparando-se os difratogramas de raios X referentes às NPs de ZnAl₂O₄ Figura 4b, com o padrão Figura 4a, observa-se a presença da fase majoritária cristalina cúbica do espinélio normal ZnAl₂O₄ 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° foi observado para as NPs de ZnAl₂O₄ (Figura 4b).

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)⁽¹⁷⁾ quando sintetizaram o ZnAl₂O₄ por reação de combustão usando a anilina, carbohidrazida e glicina como combustíveis e observaram que, independente do combustível utilizado todas as amostras apresentaram o espinélio ZnAl₂O₄ como fase majoritária e, ZnO como fase segregada.

Mediante os difratogramas dos filmes (Figuras 4c à 4g), verifica-se em todas as concentrações estudadas a presença dos picos referentes à fase majoritária do ZnAl₂O₄ e de picos relacionadas à Qs entre 10 e 20°, condizente com a ficha JCPDS 40-1518 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 ZnAl₂O₄. Ao compararem-se os difratogramas de raios X dos filmes nas

concentrações de 1:1, 1:2; 1:3; 1:4 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 1:1; 1:4 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 nestas concentrações. A Figura 5 apresenta os espectros de FTIR na faixa de 4000 – 650 cm^{-1} para as NPs de $ZnAl_2O_4$ e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1, 1:2; 1:3; 1:4 e 1:5.

O espectro de FTIR apresentado na Figura 5a referente às NPs como recebidas, evidencia a presença de 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.

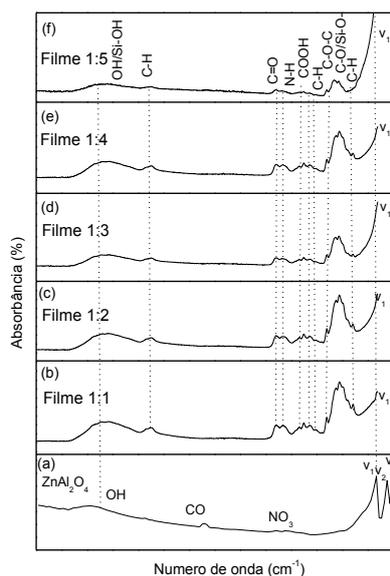


Figura 5- FTIR: (a) NPs de $ZnAl_2O_4$; filme híbrido Qs/NPs nas concentrações de (b) 1:1; (c) 1:2; (d) 1:3; (e) 1:4 e (f) 1:5 respectivamente.

As bandas existentes em 665, 564 e 506 cm^{-1} , confirmam a formação do espinélio $ZnAl_2O_4$. Estas bandas foram representadas por v_1 , v_2 e v_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) ⁽¹⁸⁾, 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) ⁽¹⁹⁾ 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+} .

Por meio dos espectros de FTIR das Figuras 5b a 5f observa-se a presença da banda de O-H em torno de 3304 -3325 cm^{-1} , que são atribuídas tanto 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 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 todos 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 5, e detalhado na Tabela 1, refere-se ao grupo (C-H) em 897 e 2882 cm^{-1} , assimétrico e simétrico dos grupos metila da Qs. 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.

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos fixando-se a emissão em 614 nm na faixa de 210 a 550 nm e de emissão das NPs de $ZnAl_2O_4$, e dos filmes híbridos preparados nas concentrações de 1:1; 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5, respectivamente, podem ser observados na Figuras 6.

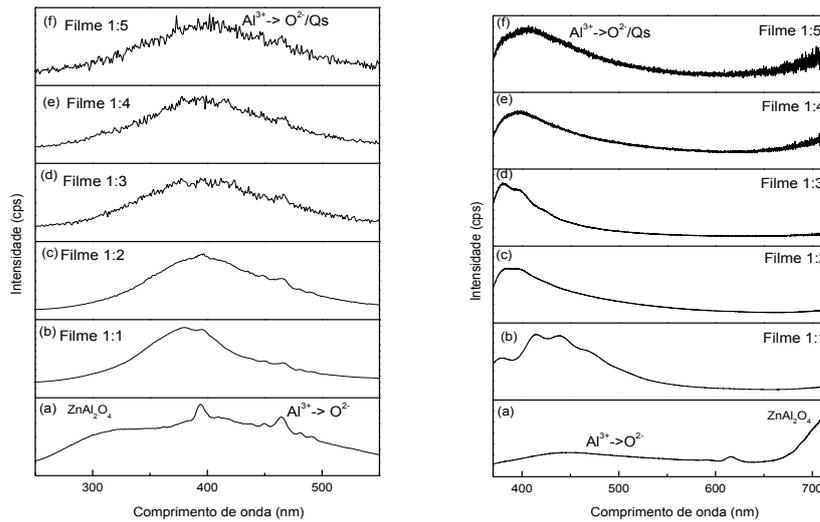


Figura 1 - Espectros de excitação e espectros de emissão: (a) NPs de $ZnAl_2O_4$, filmes híbridos Qs/NPs; nas concentrações de (b) 1:1; (c) 1:2, (d) 1:3, (e) 1:4 e (f) 1:5, respectivamente.

Para as NPs de $ZnAl_2O_4$ foi observado nos espectros de excitação 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 se podem associar as bandas largas às transições da Qs bem como, a defeitos presentes na estrutura do espinélio $ZnAl_2O_4$.

Por meio da Tabela 2 apresentam-se detalhadamente o comprimento de onda e a máxima intensidade das bandas do espectro de excitação para as NPs de $ZnAl_2O_4$ e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 respectivamente.

Tabela 1- 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; 1:2, 1:3, 1:4 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 (1:2)	396	$5,82 \times 10^5$
Filme híbrido Qs/NPs (1:3)	376 e 412	$1,93 \times 10^4$
Filme híbrido Qs/NPs (1:4)	398	$2,10 \times 10^4$
Filme híbrido Qs/NPs (1:5)	401	$8,28 \times 10^3$

Por meio da Tabela 2, observa-se que, a maior intensidade do espectro de excitação deu-se para o filme híbrido Qs/NPs de concentração 1:1 e 1:2.

As Figuras entre 7a e 7f ilustram os espectros de emissão das NPs de $ZnAl_2O_4$ como recebidas e dos filmes híbridos Qs/NPs nas concentrações de 1:1; 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 respectivamente.

Mediante a Tabela 3, 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; 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5.

Tabela 2- 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; 1:2, 1:3, 1:4 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)	414	$2,92 \times 10^7$
Filme híbrido Qs/NPs (1:2)	398	$1,22 \times 10^6$
Filme híbrido Qs/NPs (1:3)	379 e 395	$1,52 \times 10^5$ e $1,34 \times 10^5$
Filme híbrido Qs/NPs (1:4)	397	$3,53 \times 10^4$
Filme híbrido Qs/NPs (1:5)	404	$1,24 \times 10^4$

Nas Tabelas 2 e 3, 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 $ZnAl_2O_4$, favorecendo melhores propriedades de fotoluminescência.

CONCLUSÕES

O método de evaporação do solvente possibilitou a obtenção de filmes de Qs/NPs flexíveis, opacos, de espessura de 0,04 mm. A modificação da superfície das NPs usadas como carga na obtenção dos filmes híbridos Qs/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. Os espectros de emissão e excitação evidenciaram propriedades fotoluminescentes para todos os filmes híbridos avaliados, sendo que as melhores propriedades fotoluminescentes foram observadas para os filmes de concentrações de 1:1 e 1:2, resultante da maior concentração de Qs, que atuou

como um ligante, transferindo energia para as NPs de ZnAl_2O_4 . Assim, os filmes apresentam-se promissores para aplicações como dispositivos fotoeletrônicos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERENCIAS

[1] [CHEN](#), X. Y.; [MA](#), C.; [ZHANG](#), Z. J.; [WANG](#), B.N. Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties. [Materials Science and Engineering: B](#), v 151, p. 224–230, 2008.

[1] [CHEN](#), X. Y.; [MA](#), C.; [ZHANG](#), Z. J.; [WANG](#), B.N. Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties. [Materials Science and Engineering: B](#), v 151, p. 224–230, 2008.

[2] [HUANG](#), I-B.; [CHANG](#), Y-S.; [CHEN](#), H-L.; [HWANG](#), C. C.; [JIAN](#), C-J.; [CHEN](#), Y-S.; [TSAI](#), M-T. Preparation and luminescence of green-emitting $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ phosphor thin films. [Thin Solid Films](#), v. xxx, pp. xxx–xxx, 2014.

[3] OKAL, JANINA.; ZAWADZKI. MIROSŁAW. Combustion of propane over novel zinc aluminate-supported ruthenium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.105, pp. 182–190, 2011.

[4] 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, pp.1510-1517, 2004.

[5] 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, pp.2810–2816, 2012.

[6] [Li](#), X.; [Zhu](#), Z.; [Zhao](#), Q.; [Wang](#), L. Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl_2O_4 prepared by different methods: A comparative study. [Journal of Hazardous Materials](#), v. 186, p. 2089–2096, 2011.

[7] [MA](#), C.; [CHEN](#), X. Y.; [BAO](#), S. P. Generalized synthesis of 1-D nanoporous aluminates by using a sacrificial template especially evidenced in case of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors. [Microporous and Mesoporous Materials](#), v. 129, p. 37–41, 2010.

- [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] VASILE,B, S.; OPREA, O.; VOICU, G.; FICAI, A.; ANDRONESCU, E.; TEODORESCU, A.; HOLBAN, A. Synthesis and characterization of a novel controlled release zinc oxide/gentamicin–chitosan composite with potential applications in wounds care. **International Journal of Pharmaceutics**, v.463, p. 161–169, 2014.
- [12] WANG, K.; YUAN, X.; GUO, Z.; XU, J.; CHEN, Y. Red emissive cross linked chitosan and their nanoparticles for imaging the nucleoli of living cells **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 699-707, 2014
- [13] ZHANG, D.; YIN, Y.; LIU, Y.; CHAO, W.; ZHAI, Y. The photoluminescence and magnetic properties of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ nanocrystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.74, p. 1131–1135, 2013.
- [14] KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNA, J; HABIBI, Y.; KUMAR, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38 p.1232– 1261, 2013
- [15] PARK, D-H.; HWANG, S-J.; OH, J-M.; YANG, J-H.; CHOY, J-H. Polymer–inorganic supramolecular nanohybrids for red, white, green, and blue applications. [Progress in Polymer Science](#), v. 38, p. 1442–1486, 2013.
- [16] FENG, J.; HAMMOCK, B. D.; KENNEDY, I. M.; GOUMIN, S.; MAQUIEIRA, A. United States Patent Application Publication, US 2003/0180780 A1, 2003.
- [17] LEAL, E.; DANTAS, B.B.; NEIVA, L. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis of ZnAl_2O_4 Catalytic Support by Combustion Reaction Using Different Fuels. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p 1260-1265, 2012.
- [18] 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.
- [19] 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.

PHOTOLUMINESCENCE OF QUITOSANA/ $ZnAl_2O_4$ HYBRID FILM

ABSTRACT

This work reports the photoluminescence chitosan / $ZnAl_2O_4$ films in mass ratios 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 and 1:5, respectively. The films were presented flexible, opaque, with a thickness of 0.04 mm and were characterized by XRD, FTIR, emission and excitation. The results show the presence of characteristic peaks of chitosan and $ZnAl_2O_4$, and bands related to the presence of chitosan, silanol and siloxane groups and silane agent used in surface modification $ZnAl_2O_4$, which acts as a binding agent with the chitosan all movie reviews. The excitation and emission spectra showed the presence of broadband processes associated with charge transfer from Al^{+3} the O^{-2} in all the films, and that the highest photoluminescence intensities were observed for the films 1:1 and 1: 2, which showed higher concentrations than the concentrations Qs 1:3, 1:4 and 1:5. Thus, Qs acted as a binder, transferring energy to Al^{+3} the O^{-2} .