



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
UNESP

**Preparação e Caracterização de Novos
Híbridos Orgânico-Inorgânicos Baseados em
Carboximetilcelulose/Polifosfato de Sódio
Dopados com EuCl_3 .**

Felipe Costa Claro Reis

Araraquara

2011

Felipe Costa Claro Reis

**Preparação e Caracterização de Novos
Híbridos Orgânico-Inorgânicos Baseados em
Carboximetilcelulose/Polifosfato de Sódio
Dopados com EuCl_3 .**

Monografia apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

Dedico este trabalho a todos que colaboraram para o meu crescimento pessoal e profissional.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais, Fernando e Marley pelo amor, incentivo e preocupação durante todos os anos de minha vida. Ao meu irmão Enzo, por me fazer esquecer os problemas e me aturar nos dias difíceis. Minha tia Magda por me ajudar nas dificuldades, a minha tia Zezé por saber dar conselhos nas horas mais certas e minha tia Márcia por sempre querer meu bem. Aos meus primos, André, Livia, Marcos e Mateus por deixarem meus dias mais animados e leves. Enfim, agradeço a toda minha família por compreender muitas vezes a minha ausência.

Ao meu orientador, Sidney José Lima Ribeiro, pela oportunidade de executar este trabalho, conhecimento compartilhado e incentivo aos estudos.

A Anne Jacqueline Barbosa, por me inserir nesse trabalho, paciência, explicações e conhecimentos passados a mim.

Ao Hernane Silva Barud, pelas inúmeras explicações, discussões e aprendizados.

A todos do laboratório de Inorgânica, em especial Daniele, Denise, Molíria, Elaine e Silvia, obrigado pela paciência.

Aos meus amigos por compartilharem momentos bons e ruins e por alegrarem meus dias.

A todos que tornaram esse trabalho e etapa de minha vida possível.

Resumo

Híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) são materiais preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos. As propriedades de um material híbrido são únicas, não sendo apenas a soma das contribuições individuais dos componentes. Isto ocorre porque existe um sinergismo que depende da natureza química dos componentes orgânicos e inorgânicos, do tamanho e morfologia de seus domínios. A carboximetilcelulose de sódio (CMC) é um polímero aniônico derivado da celulose, muito solúvel em água na qual forma tanto soluções propriamente ditas quanto géis. O polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, conhecido comercialmente como sal de Graham é o único polifosfato solúvel em água, e é o polifosfato de cadeia mais longa. No presente trabalho foram preparados e caracterizados novos filmes híbridos orgânico-inorgânicos de carboximetilcelulose/fosfato de sódio e filmes luminescentes de CMC/ NaPO_3 dopados com cloreto de európio (EuCl_3). Os filmes foram preparados em diversas concentrações. Primeiramente, fixou-se a quantidade de água a ser utilizada e também a quantidade de carboximetilcelulose, variando-se as concentrações de polifosfato de sódio e cloreto de európio. Após essas concentrações já pré-estabelecidas, para cada filme, os componentes foram submetidos à agitação constante e posterior secagem. Os filmes híbridos orgânico-inorgânicos foram caracterizados por MEV, TG, DR-X, DMA, FT-IR, UV-Vis-NIR, RMN ^{31}P e ^{13}C e por fim foi feito o estudo da luminescência. Os filmes híbridos obtidos são transparentes e macroscopicamente homogêneos, entretanto, as medidas de MEV mostraram a formação de micro-ilhas de polifosfato ao longo do material, essa característica indica uma maior fragmentação dos filmes e isso é comprovado pela análise do DMA que mostra uma menor resistência dos filmes com o aumento da concentração de fosfato. Tanto os espectros de FT-IR como o de RMN não mostram o surgimento de bandas novas em relação a seus precursores, CMC e NaPO_3 , nos filmes, confirmando a formação de um material híbrido. Os difratogramas de Raio-X mostram que os filmes são materiais predominantemente amorfos. Através da Análise Termogravimétrica notou-se que para todos os filmes híbridos a perda de água ocorre, aproximadamente, na mesma temperatura, porém a degradação do filme ocorre em temperaturas mais altas para os filmes com maior concentração de NaPO_3 . Observa-se também que conforme aumentamos a quantidade de NaPO_3 aumentamos a porcentagem de massa final, isso deve-se ao fato do NaPO_3 se degradar com menor facilidade que a CMC. O estudo da luminescência mostra um aumento da intensidade da luminescência em função do aumento da concentração de cloreto de európio (EuCl_3).

Palavras chaves: Carboximetilcelulose, polifosfato de sódio, híbridos, cloreto de európio.

Abstract

Organic- inorganic hybrid (HOI) are materials prepared with the combination of inorganic and organic components. The properties of a hybrid material are unique, not being the sum of each individual component added. This occurs because there is a synergism that depends of the chemical nature of organic and inorganic components, of the size and morphology of their domains. The sodium carboxymethylcellulose (CMC) it's an anionic polymer obtained of the cellulose, very soluble in water in which forms both solutions themselves and gels. The sodium polyphosphate (NaPO_3)_n, known commercially as Graham Salt is the only polyphosphate soluble in water, and it's the polyphosphate with the longest chain. At the present work it was prepared and characterized new phosphate organic-inorganic hybrids films of carboxymethylcellulose / sodium phosphate and luminescent films of CMC/ NaPO_3 doped with europium chloride (EuCl_3). The films where prepared in several proportions. At first, it was set the amount of water to be used and the amount of carboxymethylcellulose, changing the concentrations of sodium polyphosphate and europium chloride. After pre-establishing concentrations, for each film, the components were submitted to constant agitation and subsequent drying. The inorganic-organic hybrid films were characterized by, TG, DR-X, DMA, FT-IR, UV-Vis-NIR, RMN ^{31}P e ^{13}C and at last, a study of luminescence was made. The hybrid films obtained are transparent and macroscopically homogeneous, however, the MET measures showed the formation of micro-islands of polyphosphate along the material, this fact indicates a bigger fragmentation of the films and this is verified by DMA analysis which shows a smaller resistance of the film with the increase of the concentration of phosphate. Both spectrum FT-IR and RMN analysis of the films, don't show the formation of new bands of their precursors, CMC e NaPO_3 , confirming the formation of a hybrid material. The X- Ray diffractograms shows that the films are amorphous materials, without crystal characteristic. Through thermo gravimetric analysis it was noted that for every hybrid film the loss of water occurs, approximately, at the same temperature, however the degradation of the film occurs at higher temperatures when there's bigger concentrations of NaPO_3 . It is also observed that as we increase the amount of NaPO_3 , it increases the percentage of the final mass, this occurs due to the fact that NaPO_3 degrades less easily than the CMC. The luminescence study shows an increase of intensity of the luminescence due to the increase of concentration of europium chloride.

Key words: carboxymethylcellulose, sodium polyphosphate, hybrids, Europium Chloride.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura da unidade dimérica da carboximetilcelulose (sal de sódio) (SZORCSIK et al., 2006).....	14
Figura 2: Classificação dos fosfatos condensados (CORBRIDGE, 1995).....	16
Figura 3: Distribuição linear de cadeias de polifosfato de sódio. Cada tetraedro refere-se a um grupamento fosfato PO_4^{3-} (DIAS FILHO, 2003).	16
Figura 4: Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} (GONÇALVES, 2001). As setas azul e vermelha indicam esquematicamente processos de absorção e emissão de luz respectivamente.	19
Figura 5: Representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico e um íon lantanídeo emissor. TE: Transferência de energia.	22
Figura 6: Comparação da estrutura da quitina e quitosana.....	23
Figura 7: Gelatinização da quitosana com TPP. Fonte: Mattoso.....	26
Figura 8: Amostra de CMC/ NaPO_3 sendo preparada.....	32
Figura 9: Filme híbrido sendo preparado. Detalhe para a formação do EuPO_4 ainda não solubilizada.....	33
Figura 10: Solução contendo nanopartículas de quitosana não liofilizadas.	34
Figura 11: Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes híbridos.....	35
Figura 12: Microscopia Eletrônica de Varredura, com aumento de 2.000 vezes, do filme híbrido de CMC com 1% NaPO_3	36
Figura 13: MEV dos filmes híbridos para realização do EDS.	37
Figura 14: EDS do filme híbrido de CMC com 1% NaPO_3	37
Figura 15: EDS do filme híbrido de CMC com 70% NaPO_3	38
Figura 16: MEV de corte transversal dos filmes híbridos com 1%, 15% e 50% de NaPO_3	39
Figura 17: Difractogramas de Raio-X.....	40
Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho dos filmes híbridos.....	43
Figura 19: Curvas Termogravimétricas dos filmes híbridos de CMC/ NaPO_3 , variando-se a concentração de NaPO_3	46

Figura 20: Ressonância Magnética Nuclear ^{31}P do $(\text{NaPO}_3)_n$ em pó e dos filmes híbridos sintetizados com diferentes porcentagens de $(\text{NaPO}_3)_n$.	48
Figura 21: Diferentes espécies de fosfatos segundo a notação Q^n . Fonte: Hernane Barud.	49
Figura 22: Estrutura da unidade de CMC evidenciando os diferentes tipos de carbono.	50
Figura 23: Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C do filme de CMC e dos filmes híbridos sintetizados com diferentes porcentagens de $(\text{NaPO}_3)_n$.	50
Figura 24: Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes de CMC dopados com diferentes concentrações de EuCl_3 .	53
Figura 25: Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes híbridos dopados com 1,0% de EuCl_3 , com diferentes concentrações de polifosfato de sódio.	53
Figura 26: Gelatinização da quitosana com sal de Graham.	56
Figura 27: MEV das partículas de quitosana.	56
Figura 28: MET das nano-partículas de quitosana. Fonte: Mattoso	57

Lista de Tabelas

Tabela 1: Aplicações da CMC.	15
Tabela 2: Freqüência das vibrações características da CMC.....	43
Tabela 3: Freqüências das vibrações características para diferentes espécies de fosfatos.....	44
Tabela 4: Resultados obtidos das curvas termogravimétricas.....	45
Tabela 5: Dados obtidos pelo ensaio de tração dos filmes híbridos e da cmc pura.	47
Tabela 6: Valores dos deslocamentos químicos para o filme de CMC e para os filmes híbridos.	51

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO</u>	<u>11</u>
1.1	HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS (HOI)	11
1.2	CARBOXIMETILCELULOSE DE SÓDIO (CMC)	13
1.3	POLIFOSFATO DE SÓDIO (SAL DE GRAHAM)	15
1.4	LANTANÍDEOS	17
1.5	QUITOSANA	22
1.5.1	NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA	25
<u>2</u>	<u>OBJETIVO</u>	<u>27</u>
<u>3</u>	<u>JUSTIFICATIVA</u>	<u>28</u>
<u>4</u>	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>29</u>
4.1	REAGENTES	29
4.2	DIFRATOMETRIA DE RAIO-X	29
4.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)	29
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	30
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	30
4.6	ENSAIO DE TRAÇÃO	30
4.7	ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA	31
4.8	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR: ^{31}P E ^{13}C	31
<u>5</u>	<u>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u>	<u>32</u>
5.1	PREPARAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS	32
5.2	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE EURÓPIO (EuCl_3)	33
5.3	PREPARAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS DOPADOS COM EuCl_3	33
5.4	PREPARAÇÃO DAS NANOPARTICULAS DE QUITOSANA	34
<u>6</u>	<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>35</u>
6.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	35
6.2	DIFRATOMETRIA DE RAIO-X	40
6.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)	40
6.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	44

6.5	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	46
6.6	RMN ³¹P E ¹³C.....	48
6.6.1	RMN ³¹ P.....	48
6.6.2	RMN ¹³ C.....	50
6.7	ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA.....	52
6.7.1	EMISSÃO.....	52
6.7.2	EXCITAÇÃO.....	54
6.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: NANOPARTICULAS DE QUITOSANA	55
<u>7</u>	<u>CONCLUSÕES.....</u>	<u>58</u>
<u>8</u>	<u>BIBLIOGRAFIA.....</u>	<u>59</u>

1 Introdução

1.1 Híbridos orgânico-inorgânicos (HOI)

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos. As propriedades de um material híbrido são únicas, não sendo apenas a soma das contribuições individuais dos componentes. Isto ocorre porque existe um sinergismo que depende da natureza química dos componentes orgânicos e inorgânicos, do tamanho e morfologia de seus domínios. A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material com propriedades únicas e performances específicas é um velho desafio que teve início com o começo da era industrial. Alguns dos mais velhos e famosos materiais HOI são oriundos da indústria de tintas, onde os pigmentos inorgânicos, com o TiO_2 , são suspensos em misturas orgânicas como solventes e surfactantes (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996). Estes materiais possuem uma ampla aplicação, podendo ser usados na preparação de lentes de contato, extração de cátions metálicos, construção de biossensores, em materiais coloridos, como vidro dopado com pequenas partículas metálicas, para processos de adsorção, síntese de polímeros interpenetrantes para poliuretanas, para imobilização enzimática e proteção contra a corrosão. (BECHI,2009).

O conceito de materiais híbridos é relativamente recente, surgido em 1994 para atender às exigências encontradas no desenvolvimento de materiais mais sofisticados, tais como os chamados compósitos (SAEGUSA,1995). Usualmente os compósitos são constituídos de uma ou mais fases descontínuas, embebidas ou dispersas em uma fase contínua (matriz), como por exemplo, a dispersão na forma particulada de um material inorgânico como sílica em uma matriz de um polímero orgânico (MENEZES,2007).

O termo compósito ou material compósito é bastante abrangente e complexo, tendo sua origem na expressão inglesa “*composite materials*”, que foi usada para definir a conjunção de materiais para alcançar as propriedades desejadas no produto final, sendo, portanto, utilizada como sinônimo de material

conjugado. Embora existam várias definições na literatura com diferentes interpretações, pode-se defini-lo como sendo todo o material obtido por dispersão, mistura física ou reação química entre dois ou mais materiais distintos e com propriedades físicas diferentes, para a obtenção de um novo material que apresente propriedades únicas e notadamente diferentes daquelas dos materiais constituintes, e que, por ser um material multifásico, exibe uma proporção significativa das propriedades das fases constituintes (MATHEWS; RAWLINGS, 1994). Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado *nanocompósito*. (Nano)compósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou ainda orgânico-inorgânico (sendo, neste último caso, também chamados de materiais híbridos).

Desta forma, a classificação de um material como compósito é muitas vezes baseada em algumas características como a forma de uma das fases (se fibrosa ou lamelar), na fração de volume de uma das fases, ou quando alguma propriedade (como elasticidade, por exemplo) de um dos constituintes é significativamente maior em relação à do outro (AGARWAL; BROUTMAN, 1994).

Nos materiais híbridos, a dispersão ou mistura dos componentes ocorre em nível molecular, com tamanhos de fases variando de nanômetros a micrometros, resultando em um material com um tamanho reduzido das fases, o que justifica o interesse na obtenção de materiais híbridos com alto grau de dispersão e homogeneidade (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996). As propriedades finais de um material híbrido são determinadas predominantemente em função da natureza da interface interna entre as fases orgânica e inorgânica, a qual tem sido empregada para classificar estes materiais em duas classes distintas: **Classe 1**-aquele em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão homogeneamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles, como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações hidrofílicas e hidrofóbicas; **Classe 2**- aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão fortemente ligados através de interações químicas covalentes ou iônicas (SCHMIDT, 1985; SANCHEZ; RIBOT, 1994). Porém, além da natureza das interações químicas na interface do material híbrido, variações nas suas propriedades também são determinadas em função das contribuições individuais de cada componente, expressas pela natureza química das fases orgânicas e inorgânicas e pelo tamanho ou dimensões destas

mesmas fases, como consequente alteração do comportamento térmico, na reologia, na estabilidade e na morfologia do material híbrido. Sendo assim, a escolha dos componentes torna-se essencial para a definição das propriedades do material híbrido final (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996).

Os materiais híbridos OI apresentam inúmeras vantagens: são flexíveis, apresentam uma pureza controlada, uma vez que são obtidos a partir de precursores puros; facilmente moldados, apresentam boas propriedades mecânicas, excelentes qualidades ópticas e permitem encapsular quantidades consideráveis de centros emissores (corantes orgânicos ou cromóforos inorgânicos), os quais são protegidos pela matriz hospedeira OI (NUNES, 2008).

Nesse trabalho foram preparados e caracterizados novos híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) de carboximetilcelulose/fosfato de sódio (CMC/NaPO₃), que poderão apresentar aplicação na optoeletrônica, indústria de alimentos, entre outras.

1.2 Carboximetilcelulose de sódio (CMC)

A carboximetilcelulose de sódio (CMC) é um polímero aniônico derivado da celulose, muito solúvel em água, tanto a frio quanto a quente, na qual forma tanto soluções propriamente ditas quanto géis. Possui muitas aplicações em indústrias alimentícias e farmacêuticas por ser fisiologicamente inerte, não tóxica e não agente sensibilizante (EMBRAFARMA).

A CMC consiste em um éter de celulose que possui a estrutura baseada no polímero de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glucopiranosose da celulose. (MERLE et al., 1999). Resulta do tratamento da celulose, via reação de Williamson, à pressão atmosférica (diferentemente dos outros ésteres da celulose), que se dá através de solução de hidróxido de sódio (NaOH) e monocloroacetato de sódio (ClCH₂-COONa). Após a reação, pode-se obter a CMC com grau farmacêutico ou para utilização em indústrias de alimentos, através da lavagem com uma mistura de água e álcool, que remove o excesso de sal. Neste processo pode-se regular o grau de substituição (G. S.) e a uniformidade da substituição ao se utilizar excesso de monocloroacetato de

sódio, permitindo que uma quantidade maior de grupamentos carboximetílicos esteja presente no produto final (FUJIMOTO et.al.,2002).

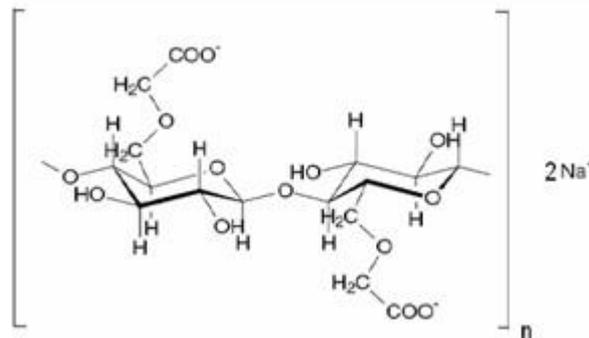


Figura 1: Estrutura da unidade dimérica da carboximetilcelulose (sal de sódio) (SZORCSIK et al., 2006).

A estrutura primária da CMC (Figura 1) não é afetada pelo aquecimento de suas soluções aquosas. Entretanto, podem ocorrer modificações da viscosidade de suas soluções e influenciar na solubilidade do sólido (mais solúvel em meio básico) pela variação do pH, uma vez que, na forma protonada (pH ácido), a CMC é menos solúvel do que na forma de sal sódico (PIGMAN e HORTON, 1970).

As propriedades e aplicações da CMC dependem, essencialmente, da viscosidade de suas soluções aquosas, do grau médio de substituição (GS), definido com o número médio de grupos hidroxila substituído por unidade D-glicopiranosil da cadeia polimérica, e da distribuição dos grupos carboximetila ao longo das cadeias. Este último influencia fortemente suas propriedades, o comportamento reológico de suas soluções e a abrangência de suas aplicações. (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999).

Além disso, a CMC pode formar filmes por “casting”, esses biofilmes são flexíveis, transparentes, sem odor; têm resistência moderada à ruptura, são resistentes a óleos e à migração de gorduras; solúveis em água e funcionam como barreira moderada à umidade ao oxigênio. Já as propriedades mecânicas e de barreira são dependentes do seu peso molecular, sendo que quanto maior o peso molecular melhor tais propriedades. (KESTER; FENNEMA, 1986; KROCHTA; MULDER-JOHNSTON,1997).

A tabela abaixo exemplifica as diversas áreas e aplicações em que a CMC é utilizada:

Tabela 1: Aplicações da CMC.

Setor	Aplicação específica
Cerâmica	Esmaltes; Refratários.
Fluídos de Perfuração	Espessamento; Redução do filtrado.
Cosmético e Higiene Pessoal	Creme dental; Base líquida; Cremes; Loções; Géis; Banho de espuma; Xampu; Adesivo para dentadura.
Alimentos	Sorvetes, Congelados; Achocolatados; Pudins; Recheios; Bebidas em pó; Condimentos; Salsicha; Alimentos dietéticos; Alimentos desidratados; Cereais; Xaropes; Queijos fundidos; Ração animal.
Detergente	Detergente em pó e detergente líquido.
Mineração	Flotação; Pelotização.
Farmacêutico	Cremes; Loções e pomadas; Xaropes; Suspensões; Laxantes; Comprimidos.
Tintas	Tintas imobiliárias, base aquosa; Massa corrida, grafiato, textura e quartzo.
Têxtil	Engomagem de fios e tecidos; Suspensões, pastas e tintas.

Fonte: Adaptado da Denver especialidades, 2009.

Enfim, a CMC é um claro exemplo de vasta aplicabilidade que um material polimérico pode ter. É um material muito versátil devido a todas as suas características e capacidade de substituições que lhe garante maior ou menor desempenho das suas propriedades. Por ser inodoro e não tóxico, sendo um dos materiais poliméricos mais importantes no ramo da tecnologia de alimentos, atuando em diversos produtos com as mais variadas funções (ALVES, 2009).

É um material promissor por apresentar características que o confere grande versatilidade química, grande aplicabilidade no dia-a-dia, ainda há uma gama grande de estudos que podem ser feitos em cima dessa matriz.

1.3 Polifosfato de sódio (sal de Graham)

Os fosfatos de uma maneira geral são classificados em duas grandes categorias: ortofosfatos e fosfatos condensados (CORBRIDGE, 1995). Os fosfatos que apresentam apenas o íon PO_4^{3-} são chamados de ortofosfatos. Os fosfatos condensados são, por sua vez, divididos em três categorias: polifosfatos lineares, metafosfatos (cíclicos) e ultrafosfatos (estruturas em forma de gaiolas, placas ou

estruturas tridimensionais). A classificação e algumas propriedades dos fosfatos condensados são apresentadas na Figura 2. Além dessa divisão mais geral dos fosfatos condensados os polifosfatos lineares são subdivididos em três grupos: a) polifosfatos de cadeia curta ($n < 10$), b) polifosfatos de cadeia intermediária também chamados de oligofosfatos ($n = 10-50$) e c) polifosfatos altamente poliméricos ($n > 50$). Dentro do grupo dos fosfatos de tamanho intermediário destaca-se o polifosfato de sódio $[(\text{NaPO}_3)_n]$, onde n refere-se ao número de unidades de fósforo que constituem a cadeia (BARBOSA, 2009).

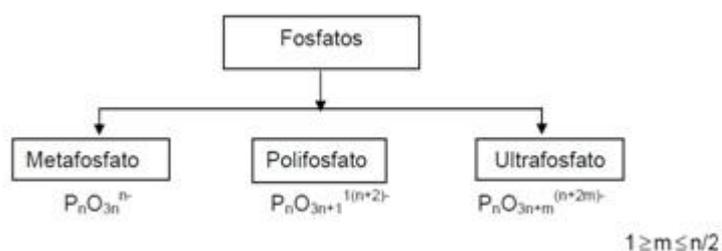


Figura 2: Classificação dos fosfatos condensados (CORBRIDGE, 1995).

Três compostos com estruturas e solubilidades diferentes são representados com a notação acima: sal de Kurrol, sal de Madrell e sal de Graham. Os dois primeiros são insolúveis em água e o terceiro é o único polifosfato solúvel em água (DIAS FILHO, 2003) (RASHCHI; FINCH, 2000).

O NaPO_3 , conhecido comercialmente como sal de Graham é o único polifosfato solúvel em água, como já citado anteriormente, e é talvez o polifosfato de cadeia mais longa conhecida. Industrialmente ele é produzido pelo choque térmico de NaPO_3 fundido, processo que leva, portanto a obtenção do vidro (RASHCHI; FINCH, 2000). O polifosfato de sódio é constituído por uma distribuição principalmente de cadeias lineares de fosfatos (e é, portanto um “polifosfato”). Dependendo da origem ele pode conter de fato pequena quantidade de fosfatos cíclicos (DIAS FILHO, 2003). A Figura 3 ilustra a forma como os tetraedros de fosfato se ligam para formar a estrutura linear.

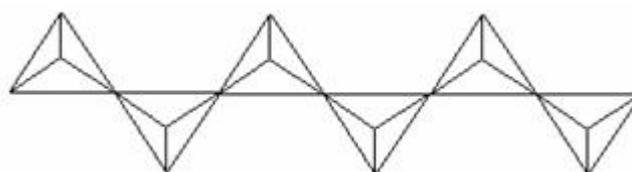


Figura 3: Distribuição linear de cadeias de polifosfato de sódio. Cada tetraedro refere-se a um grupamento fosfato PO_4^{3-} (DIAS FILHO, 2003).

Os fosfatos só podem fazer três ligações via oxigênios dos vértices do tetraedro (NALIN, 1998). Isso porque existe uma dupla ligação ($P=O$) que impede a quarta ligação e uma completa condensação do fosfato. A maneira como estão ligados os oxigênios dos tetraedros pode também ser usada como uma maneira de classificar os fosfatos. Os únicos fosfatos que se ligam pelos três oxigênios são chamados de ultrafosfatos. O sal de Graham, por se tratar de um fosfato condensado linear, apresenta em sua estrutura no máximo duas ligações por tetraedro. É importante ter em mente que fosfatos condensados cíclicos também apresentam no máximo duas ligações por tetraedro e, portanto, o grau de condensação dos fosfatos não pode ser usado isoladamente como um critério de classificação (DIAS FILHO, 2003).

Os híbridos orgânico-inorgânicos de fosfato estão inseridos em uma classe nova de materiais HOI. Esses materiais, frente às outras classes de híbridos, possuem a vantagem de não necessitarem de precursores químicos caros e tóxicos, além disso, não apresentam uma morfologia fixa da fase inorgânica, ou seja, as propriedades do material podem ser facilmente ajustadas para atender as especificações desejadas. Apresentam também maior estabilidade térmica, maior resistência à chama e há uma melhora de suas propriedades de barreira. (URMAN; OTAIGBE, 2007).

1.4 Lantanídeos

A família dos elementos denominada lantanídeos refere-se aos elementos de números atômicos 57 a 71; iniciando a série com o lantânio e finalizando com o lutécio. O termo terras raras vem do fato da sua descoberta ter ocorrido apenas no final do século XVIII (MOELER, 1963), portanto, não se tratam de elementos escassos quanto à abundância na crosta terrestre.

Os elementos lantanídicos apresentam o preenchimento progressivo da camada interna 4f, variando de 0 a 14 o número de elétrons f ao passar do lantânio ao lutécio. O preenchimento da camada 4f resulta numa contração progressiva dos raios iônicos, denominada contração lantanídica. A presença de camadas mais externas 5s e 5p propicia a blindagem dos elétrons da camada interna 4f, fazendo

com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino e conseqüentemente faz com que o íon terra rara trivalente tenha um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos (GONÇALVES, 2001).

Os lantanídeos se apresentam, mais comumente, no estado de oxidação três, dando origem a íons trivalentes relativamente grandes. As coordenações mais frequentes envolvem sete, oito e nove ligantes e, números de coordenação abaixo de sete e acima de nove existem, mas não são comuns (THOMPSON, 1978). As ligações nos lantanídeos são de caráter iônico.

Neste trabalho utilizamos o Eu^{3+} íon lantanídeo que além de apresentar emissão eficiente no visível pode também ser utilizado como sonda estrutural. A maior parte dos compostos de Eu^{3+} exibem forte luminescência na região do visível (vermelha) que é explorada em suas aplicações. O íon Eu^{3+} possui configuração $[\text{Xe}]4f^6$. Essa configuração possui um total de 3003 microestados distribuídos em 119 multipletes que por força de interações spin-órbita originam 295 níveis de energia diferentes. O termo de menor energia é um septeto ($2S+1 = 7$) e o momento orbital total de menor energia será $L = 3$ que é representado pela letra F. Logo, temos 7F_J onde J assume valores no intervalo de $|L + S|$ e $|L - S|$ ou seja, $0 < J < 6$. Como o número de elétrons f é menor que 7, o fundamental será o 7F_0 . A figura 4 ilustra os níveis de energia para o íon Eu^{3+} . Em geral, seguida a excitação no UV, os níveis energéticos superiores relaxam não radiativamente populando o estado 5D_0 . A emissão observada é atribuída a transições a partir do estado excitado 5D_0 para os estados mais baixos em energia. Dependendo da energia dos modos vibracionais do meio, a relaxação não radiativa pode não ser tão eficiente e observa-se emissão a partir de estados de maior energia em toda região do espectro eletromagnético (RIBEIRO, 1987).

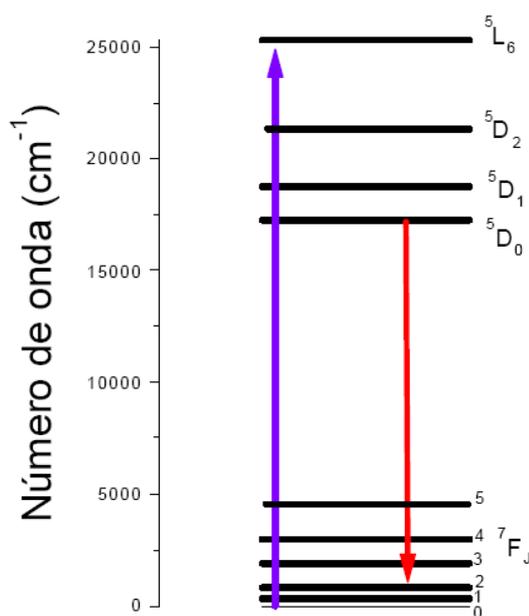


Figura 4: Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} (GONÇALVES, 2001). As setas azul e vermelha indicam esquematicamente processos de absorção e emissão de luz respectivamente.

Dentre as bandas de emissão do Eu^{3+} , a banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (aproximadamente 592 nm) ocorre por mecanismo de dipolo magnético e, portanto sua intensidade não depende do campo cristalino. O coeficiente de emissão espontânea de Einstein para esta transição (A_{01}) é então determinado a partir do valor deste coeficiente no vácuo ($A_{01'}$) e o índice de refração do meio n ($A_{01} = A_{01'} n^3$). O valor encontrado para A_{01} é $34,4 \text{ s}^{-1}$ em água ($n = 1,3$). As demais bandas ocorrem por mecanismos de dipolo elétrico forçado e dependem do campo cristalino. O cálculo do coeficiente de emissão espontânea total ($A_{\text{total}} = \sum A_{0J}$ onde $J=0,1,2,3,4,5$ e 6) para o estado ${}^5\text{D}_0$ é realizado a partir das intensidades relativas nos espectros de emissão (CARLOS, et al., 2009). O tempo de vida radiativo será dado pelo inverso do coeficiente de emissão espontânea ($\tau_{\text{rad}} = 1/A_{\text{total}}$).

O tempo de vida medido experimentalmente (τ_{EXP}) por sua vez engloba todos os mecanismos possíveis, radiativos e não-radiativos para a desativação de um determinado estado excitado.

A diminuição da população de um determinado estado excitado ($-dn/dt$) pode então ser representada por (equação 1):

$$(-dn/dt) = (A_{\text{total}} + k_{\text{n-rad}})n \quad (\text{equação 1})$$

onde k_{n-rad} se refere a constantes de velocidade dos processos não-radiativos.

Considerando-se que intensidade de emissão (I) é proporcional a população do estado (n), a integração da expressão acima leva a (equação 2).

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{equação 2})$$

onde $k = A_{total} + k_{n-rad}$. O tempo de vida do estado excitado (τ_{EXP}) é dado pelo inverso da constante k .

A eficiência quântica de emissão (η) de um determinado nível é dada pela razão entre as constantes de velocidade A_{total} e k e, portanto $\eta = \tau_{EXP} / \tau_{RAD}$.

Em soluções aquosas diluídas ($pH \approx 5$) e na ausência de íons de coordenação a primeira esfera de coordenação do Eu_{3+} é composta por moléculas de água. Considerando a série dos lantanídeos, o Eu_{3+} encontra-se numa região onde o número de coordenação muda de 9 para elementos mais leves, para 8 para elementos mais pesados. Podemos considerar o equilíbrio entre espécies com número de coordenação 8 e 9. De fato a partir de estudos de difração de raios X determina-se o valor de 8,3 moléculas de água em soluções aquosas de Eu_{3+} (HABENSHUSS; SPEDDING, 1980).

O tempo de vida obtido experimentalmente para o nível 5D_0 em H_2O é de $0,12 \pm 0,01$ ms que é um valor muito menor que o calculado para o tempo de vida radiativo. Esta diferença importante se deve a eficiência do decaimento não-radiativo devido ao acoplamento com modos vibracionais de alta energia como os OH.

Em D_2O , no entanto o valor observado experimentalmente (3,2 ms) se aproxima do valor radiativo e a comparação dos valores obtidos para o tempo de vida em H_2O e D_2O é a base do conhecido método de Horrocks para a determinação do número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} (HORROCKS, et al., 1977) (HORROCKS; SUDNICK, 1979)(SUPKOWSKI; HORROCKS, 2002).

A fórmula empírica de Horrock's é válida para íons Eu^{3+} em solução e complexos (HORROCKS; SUDNICK, 1979) e é dada por

$$q = 1,05 \left[\frac{1}{\tau(H_2O)} - \frac{1}{\tau(D_2O)} \right] \quad (\text{equação 3})$$

Onde q é o número de moléculas de água, $\tau (H_2O)$ é o tempo de vida (ms) em água, e $\tau (D_2O)$ é o tempo de vida em D_2O .

Mais recentemente Horrocks propôs uma correção para a sua fórmula

$$q = 1,11 \left[\frac{1}{\tau(H_2O)} - \frac{1}{\tau(D_2O)} - 0,31 \right] \quad (\text{equação 4})$$

Considerando esta segunda fórmula e os valores dos tempos de decaimento, $8,5 \pm 1,0$ moléculas de água são obtidas para Eu^{3+} em água sendo que este valor está em excelente concordância com os valores experimentais.

Entretanto, há um inconveniente encontrado por aqueles que trabalham com íons Eu^{3+} como sondas estruturais que é a dificuldade de obtenção dos valores de tempo de vida em D_2O . Muitos laboratórios não possuem D_2O , pois se trata de um solvente caro e higroscópico que sofre trocas $\text{D}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ quando em atmosfera contendo água.

Este problema pode ser superado se considerarmos que o tempo de vida observado para a D_2O trata-se de um processo com contribuições puramente radiativas. Procedendo desta forma o termo $1/\tau(\text{D}_2\text{O})$ da equação de Horrocks pode ser substituído por A_{total} calculado a partir do espectro de emissão.

Fica claro da discussão acima que a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} é indesejável quando se prepara materiais luminescentes. Somado a este fato as transições de absorção dos íons terras raras trivalentes apresentam coeficientes de absorção bastante reduzidos.

Uma alternativa encontrada para minimizar estes problemas é a utilização de ligantes orgânicos que formam complexos altamente luminescentes com os íons lantanídeos. Esses ligantes atuam portanto como sensibilizadores da emissão.

Ligantes orgânicos apresentando elevado coeficiente de absorção no UV e níveis de energia excitados que possam transferir energia de maneira eficiente para o íon lantanídeo podem cumprir este papel de "antena" para a radiação de excitação (CARLOS, et al., 2009).

Em geral o mecanismo envolve os seguintes passos: O ligante orgânico absorve radiação promove uma transição eletrônica do seu estado singleto fundamental para um estado singleto excitado, seguido de uma transferência de energia para um estado tripleto excitado. Esta energia pode ser transferida para o íon metálico, ou perdida através de decaimentos não radiativos via modos vibracionais da matriz, onde o íon está contido. Podem ocorrer ainda, transições eletrônicas entre estados energéticos do ligante, resultando na emissão de radiação

eletromagnética, conhecida como fluorescência ou fosforescência do ligante (MOLINA, 2003).

A presença de ligantes orgânicos, além de poder levar ao aumento na intensidade luminosa de emissão, pode ainda impedir a interação indesejável entre os íons lantanídeos e as moléculas de água que leva a perda de energia dos estados excitados via modos vibracionais não radiativos a supressão da luminescência. A figura 5 mostra uma representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico e um íon metálico emissor.

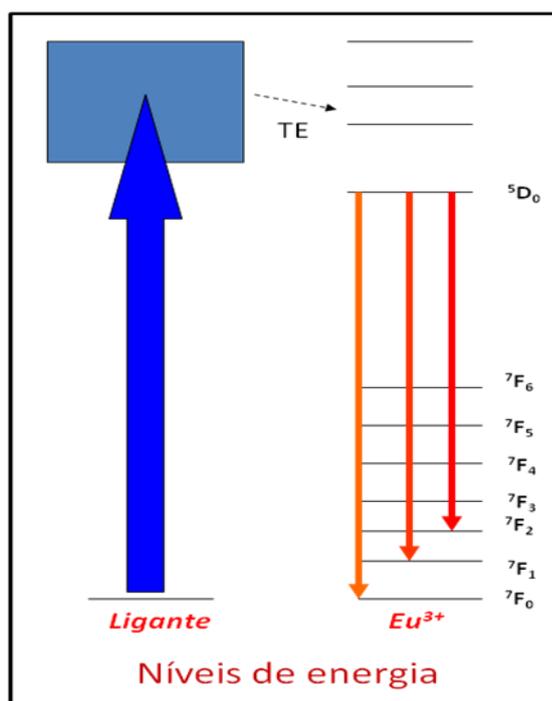


Figura 5: Representação esquemática do efeito antena de um ligante orgânico e um íon lantanídeo emissor. TE: Transferência de energia.

A sensibilização de íons lantanídeos com ligantes orgânicos tem sido amplamente utilizada para obtenção de emissão eficiente no visível nas últimas décadas.

1.5 Quitosana

A quitina (Figura 6), poli (β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina), é o segundo polímero natural mais abundante no mundo, sendo encontrado em crustáceos, fungos, e insetos (MOURYA et al.,2008; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

Segundo RINUDO (2006) a quitina é extraída industrialmente das conchas de crustáceos por tratamento ácido, para dissolver o carbonato de cálcio(II), seguida pela extração alcalina para solubilizar proteínas. No entanto, a quitina possui baixa solubilidade em meio aquoso, sendo necessária à utilização de seus derivados. O derivado mais importante da quitina é a quitosana.

A quitosana (Figura 6) é um poliaminossacarídeo, obtido por vias químicas ou por hidrólise enzimática na presença da enzima quitina desacetilase. Quimicamente, este composto é obtido pela desacetilação parcial do polímero 2-N-acetilglucosamina (quitina), quando este é dissolvido em ácido acético diluído, sendo a quitosana precipitada na forma de sal, por soluções aquosas de NaOH ou NH₄OH. A quitosana também é naturalmente encontrada nas paredes das células de alguns fungos e no exoesqueleto de crustáceos (MOURYA et al., 2008; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

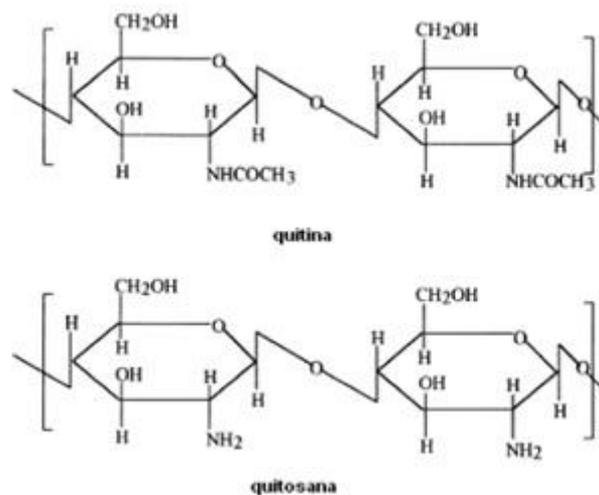


Figura 6: Comparação da estrutura da quitina e quitosana.

As propriedades da quitosana têm grande importância para entender os mecanismos de adsorção de íons metálicos e sua utilização para diferentes aplicações. O grau de desacetilação (DA) e a cristalinidade são as características mais importantes da quitosana, porque regulam a dilatação e a difusibilidade (capacidade de permeação) e influenciam nas propriedades físico-químicas deste biopolímero, tais como a solubilidade em meio aquoso e na capacidade de formar complexos metálicos através dos grupos amino e hidroxila (CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

A quitosana é caracterizada pelo elevado índice de nitrogênio (em torno de 7 %) e pela baixa porosidade, o que acarreta limitações difusionais nos mecanismos de adsorção, podendo apresentar redução na capacidade de adsorção com o aumento do tamanho da partícula. Isto faz com que a quitosana em pó seja capaz de adsorver maior quantidade de íons (420 mg/g de íons Cr III) do que na sua forma fibrosa (92 mg/g de íons Cr III). Para aumentar a capacidade de adsorção da quitosana pode-se modificar a estrutura do biopolímero por substituições químicas (tais como, os derivados de reações intercadeia ou das interações com outros polímeros) ou via modificações físicas, tais como a formação de gel ou pulverização (KARTAL e IMAMUR, 2007; CRINI e BADOT, 2006; BAILEY et al., 1999).

O pH tem uma importância decisiva no mecanismo de adsorção de íons pela quitosana. Este biopolímero é solúvel em meio ácido ($\text{pH} < 5$), sendo que sua dissolução neste meio ocorre através da protonação do grupamento amina, um dos possíveis sítios de coordenação presentes na estrutura da quitosana. Uma vez que o íon solúvel (R-NH^{3+}), formado durante a adição de ácido na solubilização da quitosana, é neutralizado em soluções com valores de pH superiores a 6, a partir deste valor de pH, pode-se encontrar em solução maior quantidade de complexos quitosana-íons metálicos (PAULINO et al., 2008; CRINI e BADOT, 2006; RAMANI e SABHARWAL, 2006; RINUDO, 2006).

Além dos fatores já citados acima, a capacidade de adsorção dos biopolímeros é dependente de outros parâmetros. Em especial para a quitosana, os fatores mais importantes são: i) a origem e a natureza da quitosana, tais como: sua natureza química e grupos funcionais; ii) as condições de ativação do biopolímero (tratamento físico, modificações químicas); iii) a influência das variáveis do processo, tais como: tempo de contato, concentração inicial do íon metálico, dosagem do biopolímero e velocidade de agitação; e finalmente, iv) as condições da solução, força iônica, temperatura e a presença de impurezas, além do pH (CRINI e BADOT, 2006).

As aplicações da quitosana e de seus derivados estão embasadas na habilidade de coordenar fortemente com íons metálicos, devido à: a) altamente hidrofílico em decorrência ao seu grande número de hidroxilas, b) um grande número de grupos -NH_2 quimicamente ativos e c) flexibilidade da cadeia polimérica. Estas características, ao lado da facilidade de aquisição a partir de fontes naturais e

renováveis, têm sido estudadas em vários trabalhos (MOURYA et al., 2008; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

1.5.1 Nanopartículas de Quitosana

A preparação de nanopartículas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que as nanopartículas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior que a quitosana em flocos. Além disso, as nanopartículas apresentam cinéticas de adsorção mais rápidas e maior facilidade de manuseio e operação. Diversos estudos recentes mostram que a quitosana pode ser utilizada para preparar nanopartículas para diferentes propósitos. A versatilidade deste polímero permite a preparação de microesferas de diferentes formas e tamanhos, envolvendo diversos produtos e derivados. O uso de quitosana porosa em partículas apresenta inúmeras vantagens no processo de imobilização de enzimas. Entre as principais vantagens, podemos destacar: a) o fato de a quitosana ser um material de origem natural (biopolímero), sendo desta maneira seguro para o uso e bio-compatível. b) Quando comparada com outras resinas sintéticas, sua grande quantidade de poros se apresenta de maneira uniforme desde a superfície até seu interior, provendo desta maneira uma grande difusão do substrato. c) A presença abundante de grupos amina altamente reativos disponíveis para imobilizar enzimas via ligação covalente e pelo fato de que a quitosana, por si mesma, possui uma grande afinidade com enzimas, permitindo, desta maneira, que uma grande quantidade de enzimas possa ser imobilizada na quitosana (DENKBAS, et al., 2002).

Além destas vantagens citadas anteriormente, podemos destacar ainda o fato de que, sendo a quitosana um polissacarídeo, apresenta ainda a vantagem de ter alta estabilidade em solventes orgânicos em adição a hidrofiliabilidade e a porosidade dos produtos formados (DENKBAS, et al., 2002).

Nesse trabalho preparamos nanopartículas de quitosana através de um método chamado de Gelatinização Ionotrópica. (CALVO et al., 1997; GAN et al., 2005).

A quitosana apresenta uma propriedade muito interessante que é a habilidade de gelatinizar em contato com poliânions específicos. Esse processo de

gelatinização se deve à formação de reticulação inter e intramolecular mediada por esses poliânions. O método de gelatinização ionotrópica (Figura 7) é um dos métodos mais utilizados na obtenção de nanopartículas de quitosana (CALVO et al., 1997; GAN et al., 2005). Essa técnica envolve a adição, à temperatura ambiente, de uma fase alcalina (pH 7-9) contendo tripolifosfato (TPP) em uma fase ácida (pH 4-6) contendo quitosana. As nanopartículas são formadas imediatamente após a mistura das duas fases através de ligações inter e intramoleculares formadas entre os fosfatos do TPP e os grupos amino da quitosana (AOUADA, 2009).

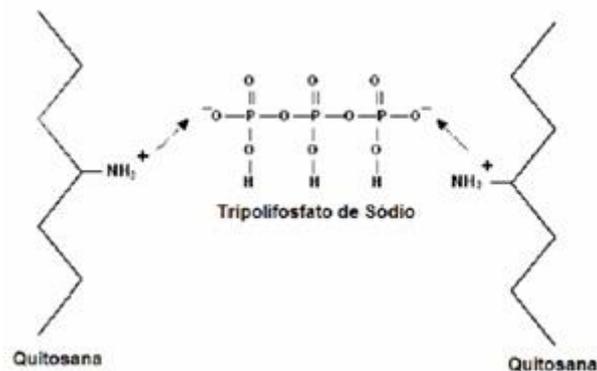


Figura 7: Gelatinização da quitosana com TPP. Fonte: Mattoso.

A formação de nanopartículas de quitosana-TPP de alto rendimento com tamanho nanométrico e densidade de carga predeterminada, pode ser simplesmente manipulada e controlada variando-se as condições de processo como concentração de quitosana, razão em massa de quitosana e TPP e valores de pH (AOUADA, 2009).

2 *Objetivo*

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar filmes híbridos baseados em carboximetilcelulose e polifosfato de sódio. Para isso algumas metas intermediárias devem ser alcançadas:

- preparo dos filmes híbridos variando as razões CMC-polifosfato;
- caracterização do material obtido segundo suas propriedades químicas e mecânicas;
- dopagem do material obtido com íons lantanídeos e nano-partículas de quitosana;
- caracterização dos filmes quanto as suas propriedades luminescentes.

3 *Justificativa*

O uso da carboximetilcelulose está cada dia mais difundido nas indústrias, sendo utilizada em diversas áreas, como: alimentos, tintas, detergentes, cosméticos, têxtil, cerâmica, farmacêutica, adesivos, etc.

Sua vasta empregabilidade pode ser explicada devido a seu baixo custo (pode ser obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar, provenientes de usinas de açúcar e álcool), sua não toxicidade, ser inodoro e não causa danos ao meio ambiente.

Além disso, é um material incolor, o que possibilita a confecção de filmes transparentes, essa característica é extremamente importante quando se deseja produzir produtos com aplicação na indústria optoeletrônica, indústria de alimentos, entre outras.

A síntese de híbridos baseados em polifosfato de sódio é realizada sob temperatura ambiente, com precursores baratos e não tóxicos, como a água, por exemplo. Além disso, suas propriedades, morfologia, viscosidade e composição são facilmente controladas, uma vez que podemos variar sua concentração no híbrido sintetizado.

No presente trabalho, além do baixo custo de produção os filmes foram sintetizados via reação úmida, ou seja, utilizou-se apenas água como solvente, não se utilizou de reagentes tóxicos que gerassem produtos ou sub-produtos tóxicos que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente, podendo assim ser tratado como um produto da “Química Verde”.

4 Materiais e Métodos

4.1 Reagentes

Utilizou-se polifosfato de sódio (sal de Graham), fornecido pela empresa MERCK KGaA e a carboximetilcelulose de sódio de massa molar $700.00 \text{ g.mol}^{-1}$ e grau de substituição igual a 0,9 (GS=0,9), produzido pela ACROS ORGANICAS, ambos foram usados como recebidos.

As nanopartículas de quitosana foram preparadas pelo método de Gelatinização Ionotrópica, descrito anteriormente. Para a realização do método de Gelatinização Ionotrópica foi utilizado o Ácido acético Glacial da marca Synth, o Tripolifosfato de grau técnico 85% fornecido pela empresa Sigma-Aldrich e quitosana, também, da marca Sigma-Aldrich.

4.2 Difractometria de Raio-X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex, com filtro de níquel e radiação $\text{CuK}\alpha$, entre os ângulos 2θ de 4 a 70° , tempo de contagem de 2s e porta-amostra de vidro. As amostras foram colocadas sobre um suporte de vidro.

4.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros, vibracionais na região do infravermelho, para os filmes híbridos orgânico-inorgânicos foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer. As amostras dos híbridos orgânico-inorgânicos foram preparadas utilizando-se pastilhas de KBr. Tanto os espectros dos HOI quanto da carboximetilcelulose e do polifosfato de sódio foram realizados sob as seguintes

condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 2cm^{-1} , na faixa de absorção de $4000\text{-}350\text{cm}^{-1}$.

4.4 Análise Termogravimétrica

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments equipado com uma célula SDT. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 50 mL, e taxa de aquecimento de 10°C por minuto. A temperatura inicial foi de 20°C e a temperatura final de 600°C . Utilizou-se cadinho de alumina como referência.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de Varredura foi realizada em um equipamento JEOL, modelo JSM-7500F - Field Emission Scanning Electron Microscope, no Instituto de Química de Araraquara. As amostras foram depositadas em um porta amostras de alumínio recoberto por carbono.

4.6 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em um DMA 2980 V 1.7B da TA Instruments, nas seguintes condições:

- ✓ Método: 1 Newton/ min até 18 Newton (rampa de força);
- ✓ Módulo - DMA Controlador de força
- ✓ Garra – Tração para filme e fibras;
- ✓ Força estática - 0,01N;
- ✓ Atmosfera – ar estático.

Como padrão de medida para as amostras utilizou-se o próprio padrão do equipamento (30,50 mm de comprimento, 6,20 mm de largura e 0,15 mm de espessura).

4.7 Estudo da Luminescência

Espectros de emissão, excitação e tempo de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG3 ISA/Joben-Yvon, 450W com lâmpada de Xenônio livre de ozônio, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. O tempo de vida (t) do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} foi obtido utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog2 450W com uma lâmpada pulsada de Xenônio.

4.8 Ressonância Magnética Nuclear: ^{31}P e ^{13}C

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido com polarização cruzada, ^{13}C CP/MAS (75,43179 MHz), foram obtidas em um aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. O tempo de relaxação foi de 7 segundos, e rotação 4,5 KHZ.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (^{31}P) para a solução de polifosfato de sódio 4M foi realizado em um espectrofotômetro (Bruker, AC 2000) operando a 81,02MHz. Os espectros foram obtidos com uma largura espectral de 13889Hz, com pulso de 11 μ s. Como referência usou-se H_3PO_4 85%.

As análises qualitativas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo no estado sólido com polarização cruzada, ^{31}P -MAS (125,6166855 MHz), foram obtidas em um aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. O tempo de relaxação foi de 110 segundos, com rotação 6,0 KHz e pulso de 90 graus.

5 Procedimento Experimental

5.1 Preparação dos filmes híbridos

Os filmes de carboximetilcelulose/ NaPO_3 foram preparados variando-se a porcentagem de NaPO_3 , em relação a massa de CMC.

Os filmes híbridos orgânico-inorgânicos foram preparados da seguinte maneira: primeiramente pesou-se a CMC e o polifosfato de sódio. Em seguida, sob agitação constante adicionou-se aos pós, a água até um volume de 45 mL. Deixou-se em agitação constante durante quatro dias. Transcorrido esse tempo, o resultado foi um gel, com coloração levemente amarelada.

Em seguida depositou-se o gel formado sob as placas de petri de poliestireno até a secagem completa do mesmo. A secagem foi feita em temperatura ambiente, e levou cerca de 10 dias.

Foram preparados filmes com diferentes concentrações de NaPO_3 : 1% NaPO_3/CMC ; 5% NaPO_3/CMC ; 15% NaPO_3/CMC ; 30% NaPO_3/CMC ; 50% NaPO_3/CMC ; 70% NaPO_3/CMC .

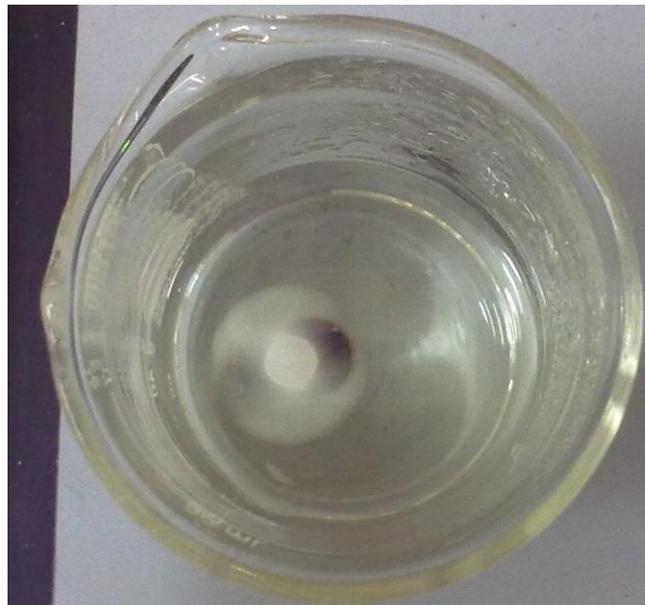


Figura 8: Amostra de CMC/ NaPO_3 sendo preparada.

5.2 Preparação da solução de Cloreto de Európio (EuCl_3)

A solução de cloreto de európio foi preparada a partir do óxido de európio(III), Eu_2O_3 , que foi calcinado por 3 horas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas (para eliminação de água e carbonatos possivelmente presentes).

O óxido calcinado foi transferido para um béquer, ao qual foram adicionados 2,00mL de ácido clorídrico (HCl , 1 mol. L^{-1}). A solução foi aquecida se ebulição até que o volume fosse reduzido quase a secura para a eliminação do excesso de HCl e, subsequentemente, adicionou-se água. O procedimento foi repetido 3-4 vezes até que o pH final da solução ficasse entre 5 e 6. A concentração final da solução estoque foi $0,11\text{ mol. L}^{-1}$.

5.3 Preparação dos filmes híbridos dopados com EuCl_3

Foram dopados com o cloreto de európio filmes de CMC pura e três diferentes filmes híbridos: 1% NaPO_3/CMC ; 5% NaPO_3/CMC e 15% NaPO_3/CMC .

O preparo desses filmes foi semelhante ao descrito anteriormente. Primeiramente pesou-se a CMC e o polifosfato de sódio. Em seguida, sob agitação constante adicionou-se aos pós, a água até um volume de 45 mL. Em seguida adicionou-se três diferentes quantidades da solução de EuCl_3 .

Após adicionarmos o cloreto de európio os filmes ficaram sob agitação constante durante quatro dias. Transcorridos esse tempo, o resultado foi um gel, com coloração levemente amarelada.

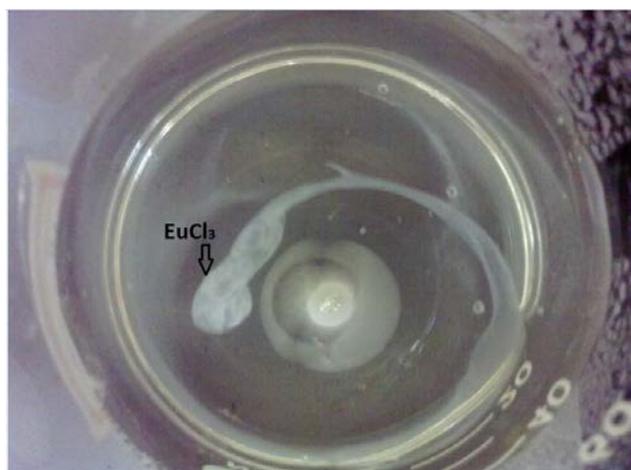


Figura 9: Filme híbrido sendo preparado. Detalhe para a formação do EuPO_4 ainda não solubilizada.

5.4 Preparação das nanopartículas de quitosana

O preparo das nanopartículas de quitosana foi feito seguindo-se o processo Gelatinização Ionotrópica descrito por CALVO et al. Primeiramente foi pesado 140 mg de quitosana, para que em 70 mL de solução, pudéssemos ter uma concentração de quitosana de $2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Sabendo-se que a concentração de ácido acético glacial deve ser 1,5 vezes maior que a concentração de quitosana, adicionou-se 3 mL de ácido, e completou-se com água até um volume final de 70 mL. A solução foi deixada em repouso por 6 horas.

Sob agitação constante, adicionou-se 28 mL de uma solução de polifosfato de sódio de concentração de $1,2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A solução de polifosfato de sódio foi adicionada há uma taxa de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Transcorridos 28 minutos, observou-se a formação de uma suspensão opalescente que foi atribuída à formação das nanopartículas de quitosana.

Após 24 horas em repouso, a suspensão foi submetida à centrifugação de 6.000 rpm por 40 minutos. Em seguida descartou-se o sobrenadante, e congelou-se as nanopartículas para que posteriormente fossem submetidas ao processo de liofilização. O processo de liofilização ocorreu durante três dias e ao término, obtivemos as nanopartículas de quitosana.

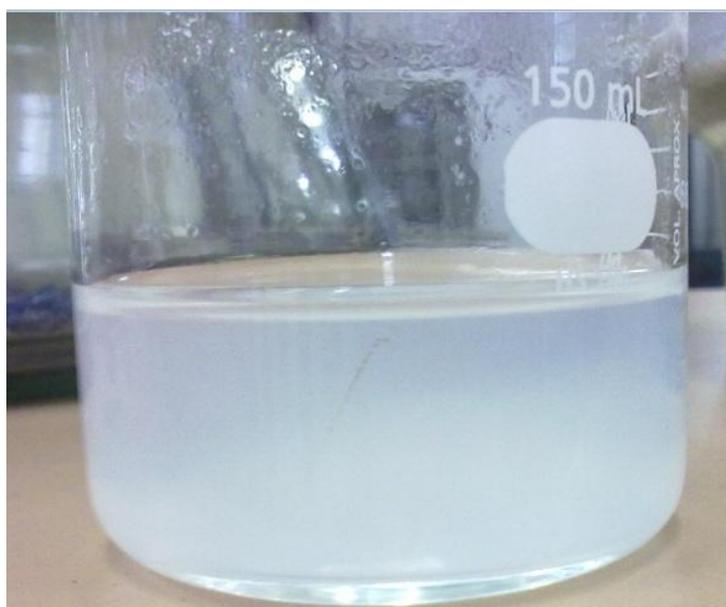


Figura 10: Solução contendo nanopartículas de quitosana não liofilizadas.

6 Resultados e Discussões

6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

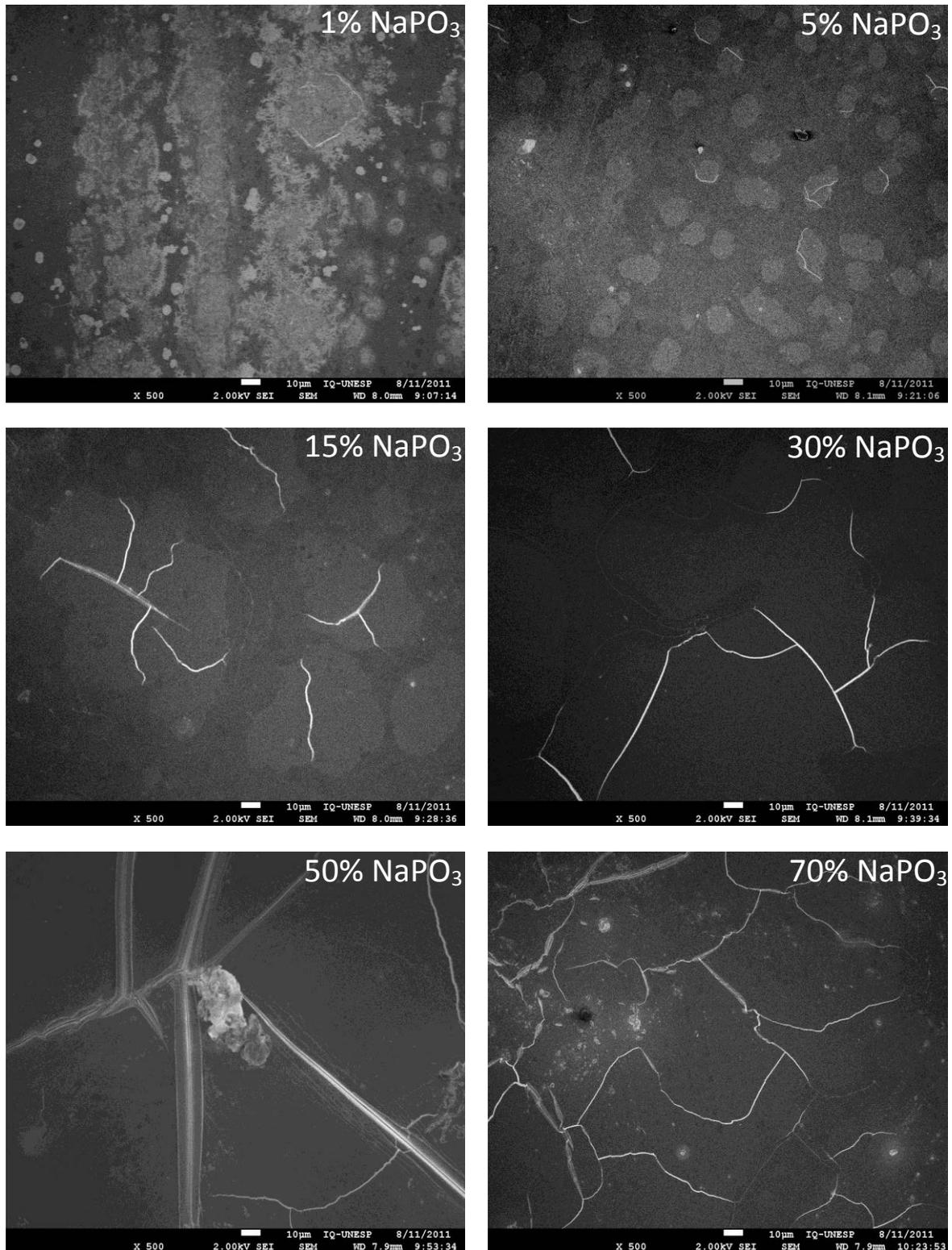


Figura 11: Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes híbridos.

A figura 11 apresenta as micrografias dos filmes híbridos, nota-se que os filmes se apresentam heterogêneos, uma vez que podemos ver claramente duas fases distintas, uma mais clara (“micro-ilhas” de NaPO_3) e outra mais escura (a matriz de CMC). Porém macroscopicamente, os filmes se apresentam homogêneos.

Podemos notar ainda, analisando-se a figura 11, o aparecimento de microfissuras, e a quantidade dessas microfissuras é proporcional a quantidade de $(\text{NaPO}_3)_n$, ou seja, notamos que o filme de CMC com 70% NaPO_3 que possui maior quantidade de polifosfato de sódio apresenta maior quantidade de microfissuras que o filme de CMC com 1% NaPO_3 , por exemplo. Uma característica interessante dessas microfissuras é que elas se observam apenas nas partes “mais claras” dos filmes, que correspondem a cadeias de polifosfato de sódio, na matriz CMC não se observam microfissuras. Olhando-se atentamente a imagem III da figura 11, vê-se com bastante clareza, que essas microfissuras são totalmente delimitadas pelas áreas claras.

Continuando a análise da figura 11, notamos que conforme aumentamos a quantidade polifosfato de sódio diminuimos a quantidade de “micro-ilhas” de polifosfato de sódio (parte clara do filme), porém o tamanho dessas “micro-ilhas” aumenta. Isso pode ser visto claramente, quando comparamos a micrografia do filme de CMC com 5% NaPO_3 juntamente com a micrografia do filme de CMC com 70% NaPO_3 .

Analisando-se ainda a micrografia do filme com 1% NaPO_3 da figura 11 juntamente com a figura 12, nota-se que no filme com menor concentração de polifosfato de sódio, observam-se muitas ramificações, ramificações do polifosfato de sódio sob a matriz de carboximetilcelulose.

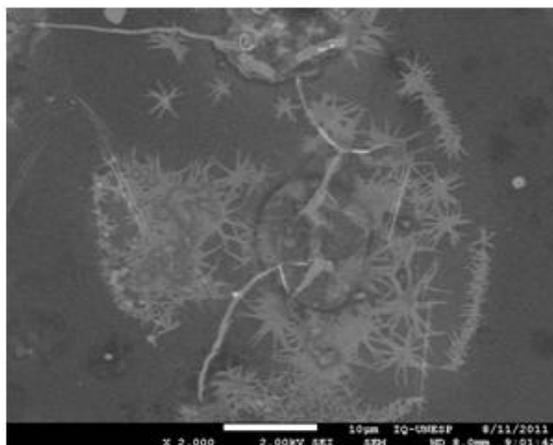


Figura 12: Microscopia Eletrônica de Varredura, com aumento de 2.000 vezes, do filme híbrido de CMC com 1% NaPO_3 .

A figura 14 nos mostra o EDS do filme híbrido de CMC com 1% de NaPO_3 , e a figura 15 nos mostra o EDS do filme híbrido de CMC com 70% de NaPO_3 . Para o HOI com 1% de polifosfato de sódio, não se detectou a presença de átomos de fósforo. Apesar do aspecto heterogêneo observado na micrografia do filme híbrido com 1% de NaPO_3 , quando analisamos o EDS nos dois pontos em destaque, notamos que esses pontos apresentam a mesma composição, podemos então concluir, que apesar da aparente heterogeneidade o filme híbrido se apresenta homogêneo. A partir do EDS do filme com 70% de NaPO_3 , notamos a presença de fósforo, e a partir dos três pontos marcados na micrografia, notamos que temos a mesma composição, com intensidades bem parecidas para cada átomo.

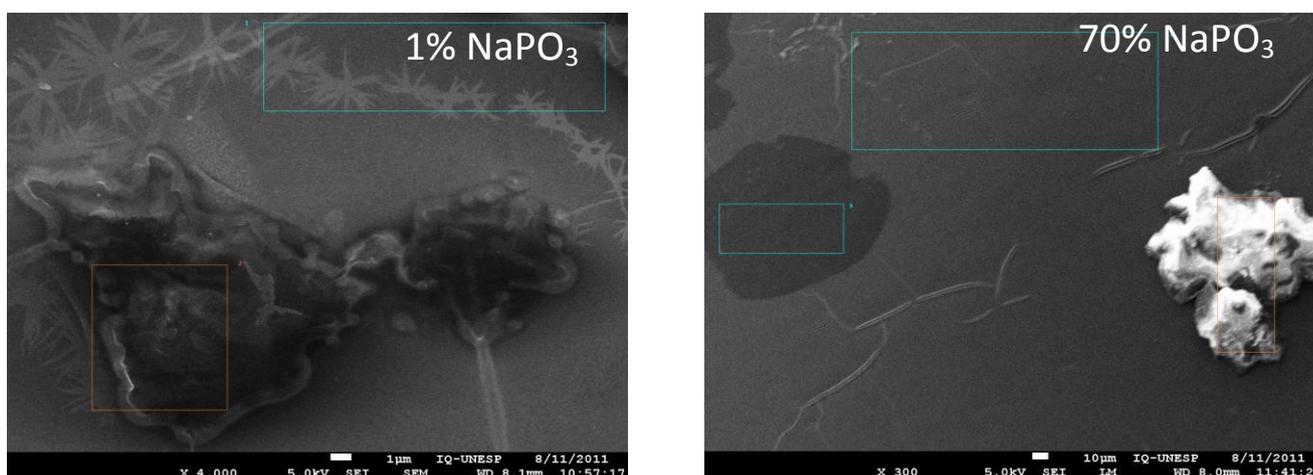


Figura 13: MEV dos filmes híbridos para realização do EDS.

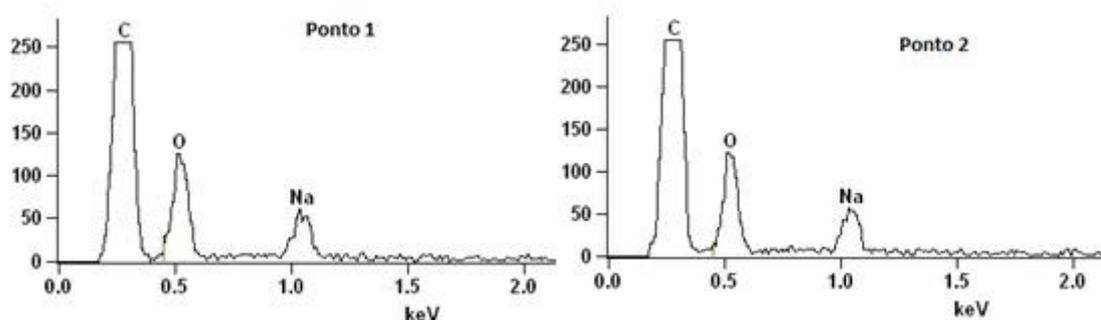


Figura 14: EDS do filme híbrido de CMC com 1% NaPO_3 .

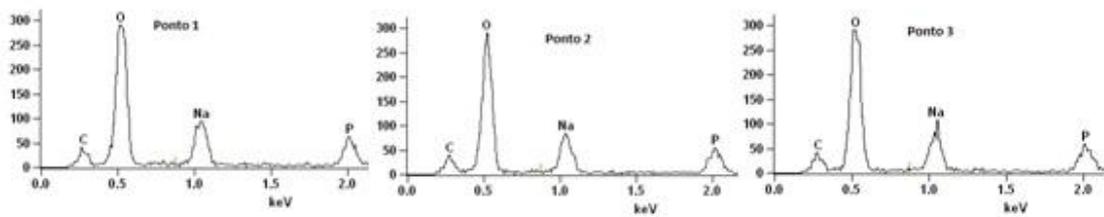


Figura 15: EDS do filme híbrido de CMC com 70% NaPO_3 .

A figura 16 nos mostra micrografias de corte transversal do filme com 1% NaPO_3 , 15% NaPO_3 e 50% NaPO_3 . Notam-se duas diferenças principais em relação aos três filmes analisados: notamos que o filme híbrido com 1% NaPO_3 é mais compacto em relação aos outros dois filmes, e que o filme com 50% NaPO_3 , que possui maior concentração de fosfato entre o três evidenciados abaixo, é mais fragmentado em relação ao filme com 1% NaPO_3 . O filme com 1% NaPO_3 se apresenta mais uniforme em toda sua extensão em relação ao filme com 50% NaPO_3 .

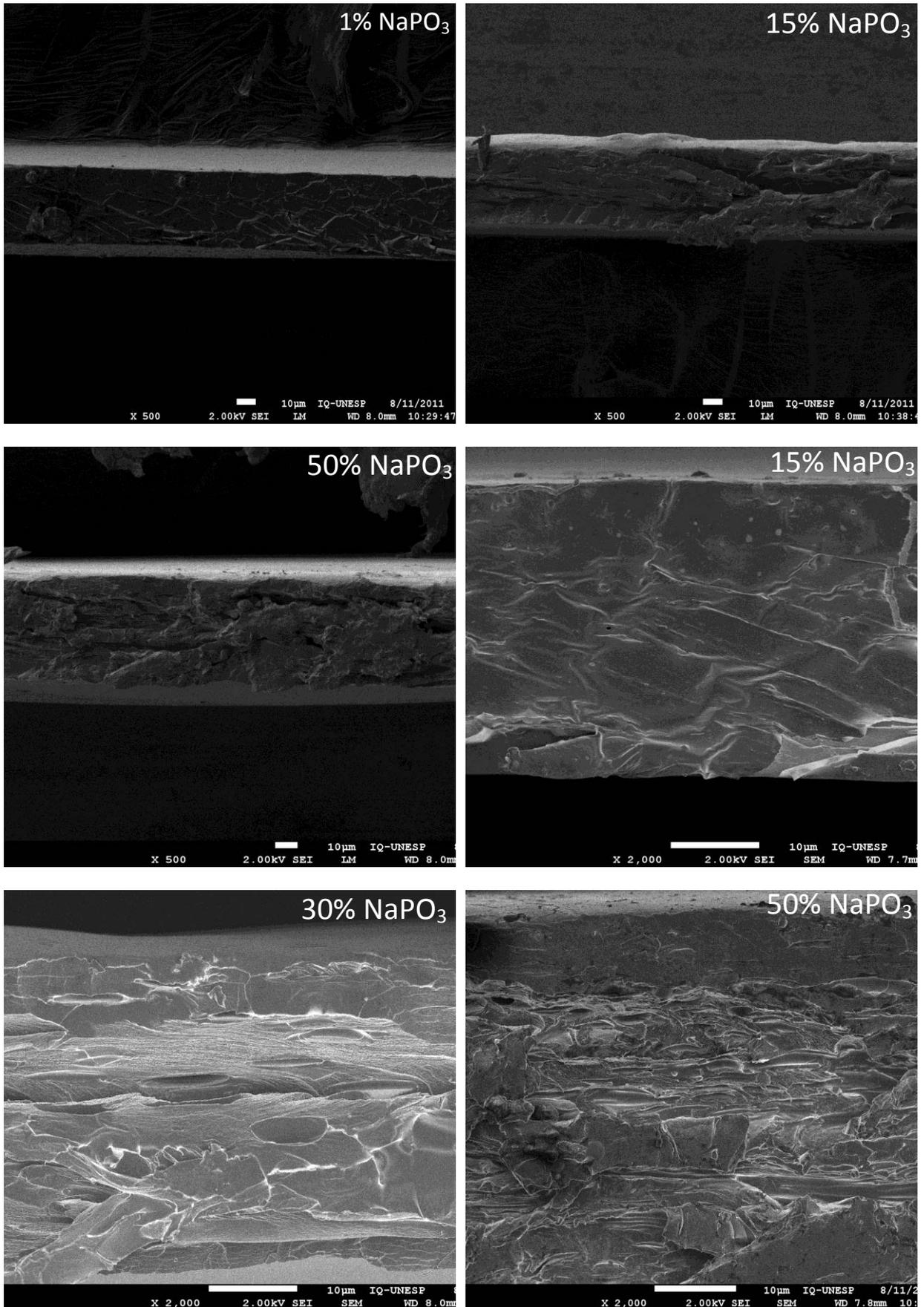


Figura 16: MEV de corte transversal dos filmes híbridos com 1%, 15% e 50% de NaPO₃.

6.2 Difractometria de Raio-X

A figura 17 mostra os difratogramas de raios-X da CMC em pó e NaPO_3 também em pó e dos filmes híbridos sintetizados. Pode-se observar que a CMC e o NaPO_3 , possuem estruturas amorfas. Nota-se ainda, que para todos os HOI analisados essa estrutura amorfa se mantém, permitindo-nos dizer que os filmes mantêm características da matriz (CMC) e do NaPO_3 .

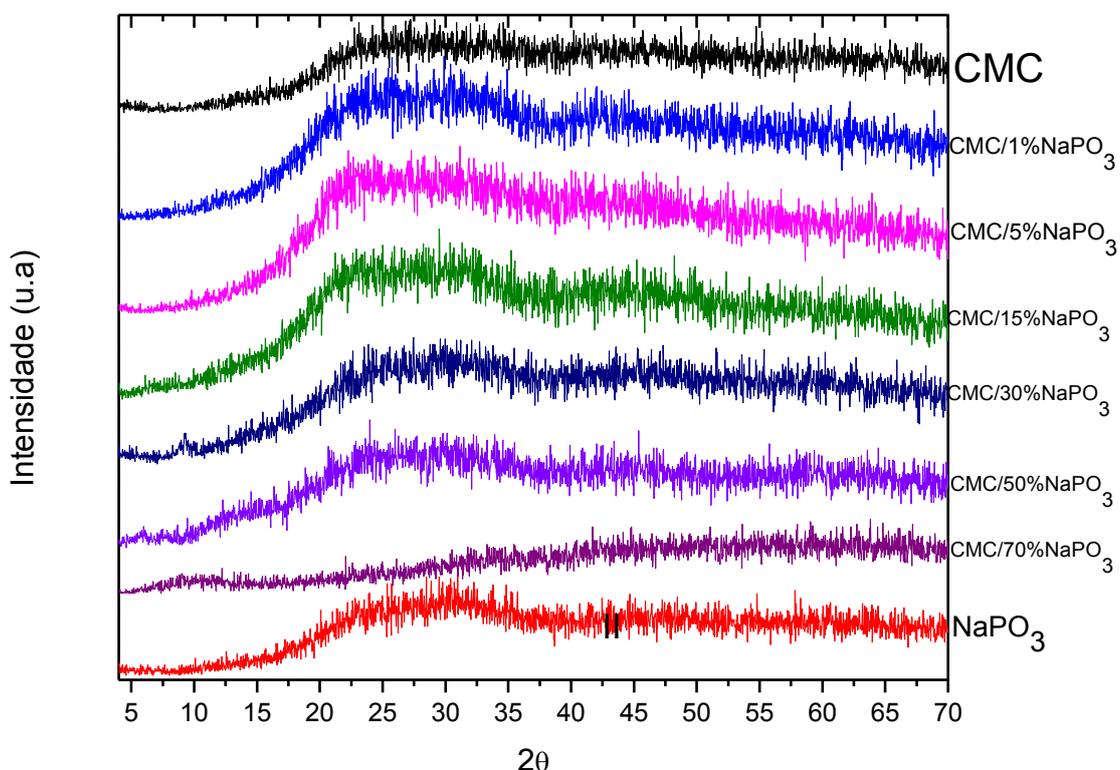


Figura 17: Difrátogramas de Raio-X.

6.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

A figura 18 apresenta o espectro de infravermelho para a CMC e NaPO_3 puros, e também para os filmes híbridos. Para a CMC pura temos a seguinte análise: a banda existente no intervalo de 3645 a 3200 cm^{-1} , aproximadamente, envolve muitos modos vibracionais e os principais são: 3645 a 3620 cm^{-1} OH livres; 3560 cm^{-1} água adsorvida fracamente ligada; 3460 a 3412 cm^{-1} ao estiramento $\nu(\text{O-}$

H); 3570 a 3450 cm^{-1} estiramentos de grupos OH intramolecular; 3400 a 3200 cm^{-1} de grupos O-H. A banda que surge entre 3000 e 2842 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ de grupos metílicos e metilénicos; 2981 a 2835 cm^{-1} vibração de valência assimétrica do grupo CH_2 e CH_2OH ; 2940 a 2850 cm^{-1} vibração de valência simétrica do grupo CH_2 ; 2840 a 2835 cm^{-1} estiramento $\nu(\text{C-H})$ de metoxila. Em 1610 cm^{-1} forte vibração de estiramento COO^- . 1470 a 1455 cm^{-1} deformação $\delta(\text{CH}_2)$ do anel pirano; $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ deformação $\delta(\text{C-H})$ assimétrico dos grupos metoxilas; 1435 cm^{-1} deformação da ligação $\delta(\text{C-O-H})$; 1430 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-O-H})$ de alcoóis no plano; 1430 a 1418 cm^{-1} deformação $\delta(\text{CH}_2)$; $\sim 1374 \text{ cm}^{-1}$ deformação $\delta(\text{C-H})$ por vibração; 1350 a 1330 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-OH})$ no plano; $\sim 1282 \text{ cm}^{-1}$ deformação $\delta(\text{C-H})$; $\sim 1235 \text{ cm}^{-1}$ $\delta(\text{C-OH})$ no plano; $\sim 1205 \text{ cm}^{-1}$ $\delta(\text{C-OH})$ no plano; 1162 cm^{-1} (C-O-C) vibração de valência assimétrica; 1120 a 1103 cm^{-1} estiramentos $\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$ assimétrica do anel pirano; 1086 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-O})$ em alcoóis secundários; 1056 cm^{-1} estiramento do grupo CH-O-CH_2 ; $\sim 1035 \text{ cm}^{-1}$ deformação (CO) deformação de alcoóis primários e estiramento $\nu(\text{C=O})$ conjugado; 930 a 925 cm^{-1} vibrações do anel pirano; $\sim 892 \text{ cm}^{-1}$ grupos-C anoméricos e deformação $\delta(\text{C-H})$; 715 cm^{-1} deformação (CH_2); 670 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-OH})$ fora do plano (MELO, 2007).

Pela análise do espectro de $(\text{NaPO}_3)_n$, temos a seguinte análise: as bandas em 1271 cm^{-1} e em 1161 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às unidades $(\text{PO}_2)_{\text{as}}$ referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos oxigênio não ligados de um fósforo do meio da cadeia. A banda em 1091 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento do grupo (P-O-) do término da cadeia do polifosfato e também chamada de frequência de estiramento iônico. A banda em 1028 cm^{-1} é atribuída aos grupos PO_3 terminais da cadeia de fosfato. A banda em 903 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico dos modos P-O-P do meio da cadeia. A posição dessa banda é fortemente influenciada pelo grau de condensação do fosfato. As bandas na região de 723 e 783 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento simétrico dos grupos P-O-P. E finalmente a banda em torno de 523 cm^{-1} é atribuída à deformação dos modos P-O no PO_4^{-3} (BARUD, 2006).

A banda em 3432 cm^{-1} se observa maior para CMC pura, e nota-se uma diminuição na intensidade dessa banda nos híbridos conforme a concentração de NaPO_3 está aumentando. Esta banda larga está relacionada ao estiramento da ligação O-H. A diminuição e quase extinção da intensidade dessa banda nos filmes

deve-se ao fato de átomos de Na^+ rodearem os OH da CMC interferindo assim na vibração desse grupo (BISWAL;SINGH, 2004).

A banda em 2842 cm^{-1} é observada na CMC pura e vai diminuindo gradativamente nos filmes. Essa banda é relativa à vibração do estiramento assimétrico da ligação C-H (BISWAL;SINGH, 2004).

Em 1610 cm^{-1} , observa-se para a CMC pura, uma forte vibração de estiramento do grupo COO^- . Nota-se que essa banda sofre um descolamento para a direita nos HOI conforme aumentamos a porcentagem de NaPO_3 . (BISWAL;SINGH, 2004).

Observa-se uma banda em 1271 cm^{-1} que é atribuída ao movimento de estiramento assimétrico dos grupos (PO_2) localizados no meio das cadeias de polifosfato. Nota-se que para CMC pura não observamos essa banda, porém conforme adicionamos NaPO_3 pode-se ver que essa banda volta a aparecer, porém com baixa intensidade (SILVA, et al., 2010).

A banda em 1106 cm^{-1} é observada em todos os filmes e no NaPO_3 puro. Essa banda está relacionada ao grupo NaPO_3 ao grupo $(\text{P-O})^-$ terminal. Nota-se que os filmes híbridos apresentam também essa banda característica (SILVA, et al., 2010). Para a CMC temos uma banda muito próxima desse valor, em 1056 cm^{-1} , devido ao estiramento assimétrico do grupo CH-O-CH_2 , nota-se que para os filmes híbridos formados, temos uma sobreposição dessas bandas, pois estas têm números de ondas muito próximos (BISWAL;SINGH, 2004).

A banda em 723 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico de grupos P-O-P. Observa-se que sua intensidade é maior para o NaPO_3 puro, e aumenta conforme aumenta-se a concentração de NaPO_3 (SILVA, et al., 2010).

Portando, a partir da análise acima, vemos que não há surgimento de novas bandas no filmes híbridos sintetizados, isso comprova a formação de um material híbrido uma vez que temos a contribuição dos dois precursores na estrutura do novo material sintetizado.

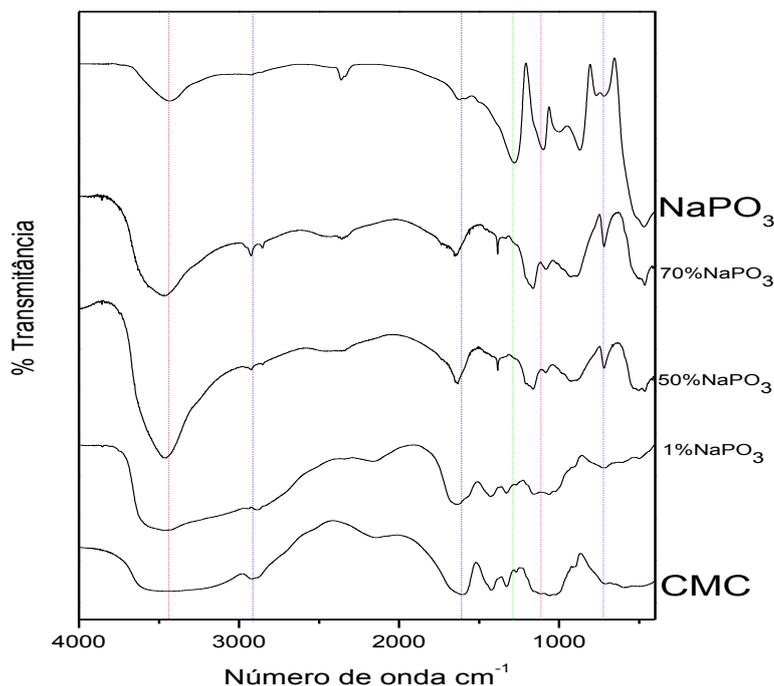


Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho dos filmes híbridos.

Tabela 2: Freqüência das vibrações características da CMC

Vibração	Faixa de Freqüência (cm ⁻¹)
OH livres	3645-3620
água adsorvida fracamente	3560
v(O-H)	3460-3412
OH intramolecular	3570-3450
grupos OH	3200
estiramento v(C-H) de metoxila	2840-2835
vibração de estiramento COO ⁻	1610
deformação δ(CH ₂) do anel pirano	1470-1455
δ(C-OH) no plano	1350-1330
deformação δ(C-H);	1282
δ(C-OH) no plano	1235
estiramento do grupo CH-O-CH ₂	1056
estiramento v(C=O) conjugado	1035
vibrações do anel pirano	930-925
δ(C-H)	892
deformação (CH ₂)	715
c(C-OH) fora do plano	670

Tabela 3: Frequências das vibrações características para diferentes espécies de fosfatos

Grupo estrutural	Faixa de frequência (cm ⁻¹)
$\delta_s(\text{PO}_4^{3-})$	~523
vas(P-O-P) linear	903
vas(P-O-P) linear	700
v s(P-O-P)	723 e 783
v as(PO_2^-) espécies do meio da cadeia	~1271
v s(PO_2^-) espécies do meio da cadeia	~1161
(PO_3^-) terminal	~1028
(P-O) terminal	~1091
P-O-H	~2700

6.4 Análise Termogravimétrica

A figura 19 apresenta as curvas termogravimétricas para os filmes híbridos e em todas se observa perda de água entre 20-200°C, essa água se desprende com maior facilidade, pois está fracamente ligada a carboximetilcelulose (BISWAL;SINGH, 2004).

A Tabela 4 reporta as temperaturas de perda de massa e a porcentagem de resíduo para os filmes híbridos a 500°C.

Para o filme com 1% NaPO_3 notamos uma maior perda de água, isso porque as moléculas de água estão em sua maioria fracamente ligadas a CMC. Com o aumento da concentração de polifosfato de sódio a perda d'água vai sendo dificultada, pois as ligações da água com o polifosfato é mais forte do que com a CMC. Vê-se que para o filme com 70% de NaPO_3 a perda de água é mais baixa, cerca de 13% contra 21,5% do filme contendo 1% NaPO_3 .

Nota-se uma variação da estabilidade térmica da carboximetilcelulose com acréscimo de polifosfato de sódio. As partículas inorgânicas depositadas sobre a CMC levam a formação de híbridos termicamente mais estáveis.

A segunda perda de massa deve-se a eliminação do CO_2 a partir do polissacarídeo. Como há grupos COO^- , ocorre a descarboxilação nesta faixa de

temperatura, que vai de 270°C até aproximadamente 305°C (BISWAL;SINGH, 2004).

A descarboxilação se encerra em uma temperatura maior, cerca de 359°C, para o filme com 70% de NaPO₃, já para o filme com 1% de NaPO₃ essa temperatura é de 316°C, isso prova que com o acréscimo da quantidade de polifosfato estamos aumentando a estabilidade térmica do filme.

A partir de 305°C há a degradação da carboximetilcelulose, onde podem haver processos tais como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguido pela formação de resíduos carbonáceos (BISWAL;SINGH, 2004).

Nota-se que para todos os filmes híbridos a perda de água ocorre, aproximadamente, na mesma temperatura (20-200°C), porém a degradação do filme ocorre em temperaturas mais altas conforme aumentamos a quantidade de NaPO₃, aumentamos então a sua resistência térmica. Observa-se também que conforme aumentamos a quantidade de NaPO₃ também aumentamos a porcentagem de massa final, isso deve-se ao fato do NaPO₃ não se degradar com tanta facilidade como a CMC.

Tabela 4: Resultados obtidos das curvas termogravimétricas

% NaPO ₃	1º estágio de perda	Perda de massa (%)	2º estágio de perda	Perda de massa (%)	Resíduo em 500°C (%)
1	20°C-265 °C	21,5	265°C-316°C	54,2	36,1
5	20°C-258 °C	17,6	258°C-320°C	50,6	37,6
15	20°C-248 °C	16,1	248°C-339°C	46,7	43,2
30	20°C-239 °C	17,4	239°C-341°C	42,6	44,9
50	20°C-220 °C	14,5	220°C-359°C	41,5	50,7
70	20°C-209 °C	13,0	209°C-359°C	38,5	55,1

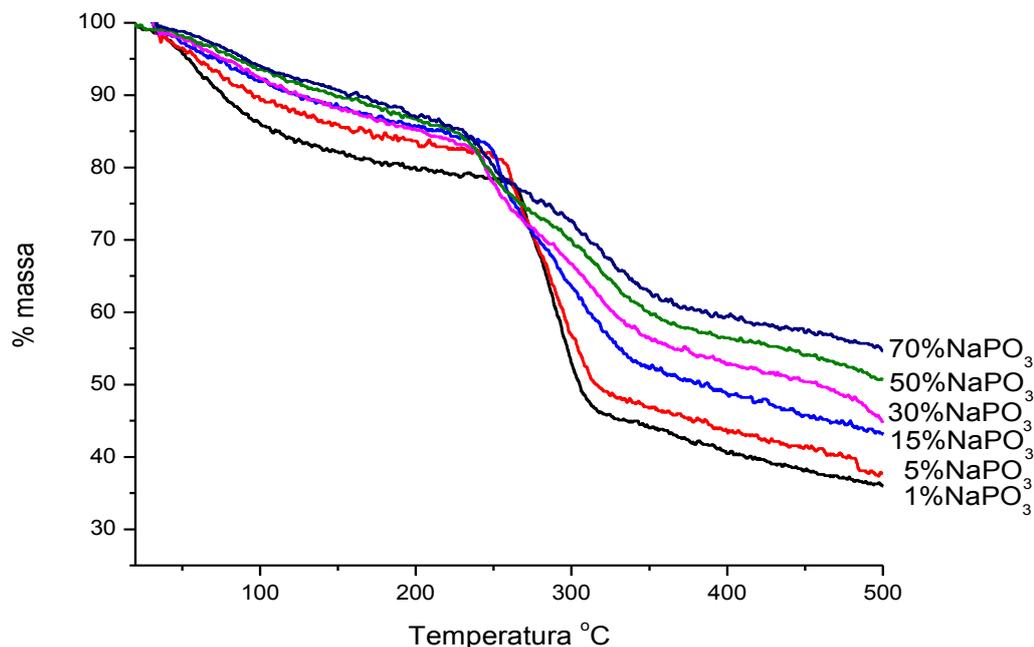


Figura 19: Curvas Termogravimétricas dos filmes híbridos de CMC/NaPO₃, variando-se a concentração de NaPO₃.

6.5 Ensaio de Tração

A tabela 5 nos mostra a tensão (MPa), deformação (%) e o Módulo de Young (GPa) na quebra dos filmes.

Pela tabela abaixo, podemos notar que o filme de CMC é o que suporta uma maior tensão, $123,2 \pm 6,4$ MPa, antes de romper. Com o acréscimo de polifosfato de sódio essa tensão necessária para romper o filme diminui. O filme com 70% de NaPO₃ aguenta apenas $44,4 \pm 6,3$ MPa antes de romper, cerca de 3 vezes menos que o filme de CMC pura.

Isso ocorre porque quanto maior a quantidade de polifosfato de sódio maior também a quantidade de microfissuras nos filmes como mostrado no MEV (figura 11) analisado anteriormente. As microfissuras tornam o filme fragmentado e fazem com que os filmes híbridos necessitem de uma menor quantidade de força para se romperem. A tensão necessária para o rompimento dos filmes é inversamente proporcional a quantidade de polifosfato de sódio.

Logo o filme de CMC pura é o que aguenta uma maior quantidade de tensão antes sofrer a ruptura. Essa conclusão é mostrada na tabela abaixo.

Nota-se também que o filme de CMC pura é o que sofre maior deformação, e isso pode ser explicado levando-se em conta a ausência de microfissuras no filme de CMC e a um gradativo aumento da quantidade dessas microfissuras com a inserção de $(\text{NaPO}_3)_n$.

O Módulo de Young corrobora com que foi dito anteriormente, uma vez que com o acréscimo de NaPO_3 temos uma diminuição na intensidade do Módulo de Young.

Tabela 5: Dados obtidos pelo ensaio de tração dos filmes híbridos e da cmc pura.

Amostra	Tensão (Mpa)	Deformação (%)	Módulo de Young (GPa)
CMC pura	123,2±6,4	4,8±0,4	5,5
1%	115,7±8,9	3,9±0,7	4,1
5%	112,8±4,7	4,5±0,6	3,7
15%	97,9±5,1	4,2±0,4	3,9
30%	87,6±5,7	4,7±0,6	3,5
50%	62,1±5,4	3,7±0,4	2,9
70%	44,4±6,3	2,5±0,9	2,9

*porcentagem de NaPO_3 nos filmes de carboximetilcelulose

6.6 RMN ^{31}P e ^{13}C

6.6.1 RMN ^{31}P

A figura abaixo mostra o espectro de RMN ^{31}P para o polifosfato de sódio em pó e os filmes híbridos.

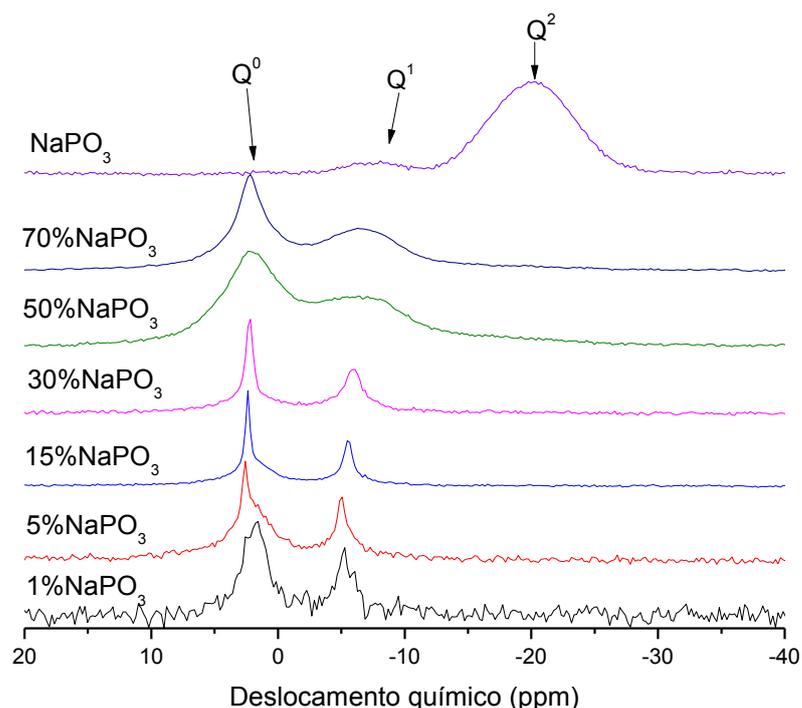


Figura 20: Ressonância Magnética Nuclear ^{31}P do $(\text{NaPO}_3)_n$ em pó e dos filmes híbridos sintetizados com diferentes porcentagens de $(\text{NaPO}_3)_n$.

A presença de fósforo nos híbridos pode ser confirmada através do espectro de RMN ^{31}P .

O fósforo pode aparecer em diferentes espécies, em dependência do ambiente químico.

As espécies de fosfatos existentes em diferentes ambientes químicos, onde Q^n implica no número de oxigênios utilizados em ponte por um tetraedro de fosfato, estão ilustradas abaixo (MOUSTAFA, 1998).

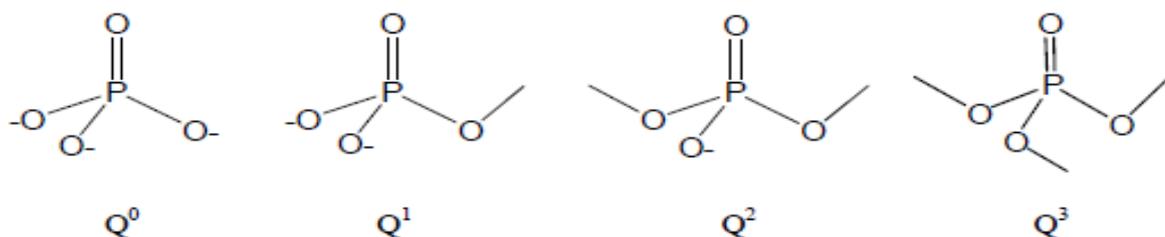


Figura 21: Diferentes espécies de fosfatos segundo a notação Q^n . Fonte: Hernane Barud.

Para o espectro de $(\text{NaPO}_3)_n$, notamos 3 deslocamentos químicos diferentes: em 2,0 ppm, com uma intensidade baixa, temos pico característico de espécies Q^0 (PO_4^{-3}), unidades de grupos fosfatos isolados onde não se observa ligações em ponte oxigênio-fosfato; em torno de -6,0 ppm, com uma intensidade ainda baixa temos pico característico de espécies Q^1 ($\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$), chamados de pirofosfato, essa espécie faz uma ligação em ponte oxigênio-fosfato, e é característica de grupos terminais; em aproximadamente -21 ppm, temos picos de alta intensidade e largos, característico de grupos Q^2 (PO_4^{-1}), grupos encontrados no meio da cadeia que fazem duas ligações em ponte oxigênio-fosfato (BARUD, 2009).

A presença de espécies Q^2 demonstra que o sal de Graham é um fosfato polimérico, formado por fosfatos condensados, unidos por repetidas unidades de fosfato tetraédricas $[\text{PO}_4]$.

Porém foram encontradas também espécies do tipo Q^0 e Q^1 , caracterizando-se assim o sal de Graham como um polímero com espécies de fosfato de diferentes tamanhos, assim como encontrado na literatura (MOUSTAFA, 1998).

Podemos notar, que para os filmes híbridos não há presença de espécies Q^2 , nos remetendo a idéia de que o sal de Graham foi totalmente hidrolisado devido ao excesso de água adicionada no preparo do filme híbrido. Houve a formação de espécies de fosfato de tamanhos menores.

Os espectros para os HOI CMC/ $(\text{NaPO}_3)_n$ mostram a presença de apenas duas espécies de fosfatos. A espécie Q^0 com deslocamento químico em 2,0 ppm e a espécie Q^1 com deslocamento químico em -6,0 ppm.

Com o aumento da concentração de polifosfato de sódio há também um aumento da intensidade de espécies Q^0 e uma diminuição das espécies Q^1 , ou seja, há favorecimento de espécies menos polimerizadas.

6.6.2 RMN ^{13}C

A figura abaixo apresenta a estrutura da unidade de CMC com denominação dos diferentes tipos de carbono.

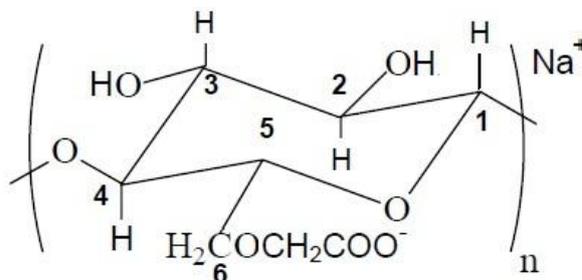


Figura 22: Estrutura da unidade de CMC evidenciando os diferentes tipos de carbono.

A figura 24 mostra o espectro de RMN ^{13}C para a carboximetilcelulose em pó e os filmes híbridos.

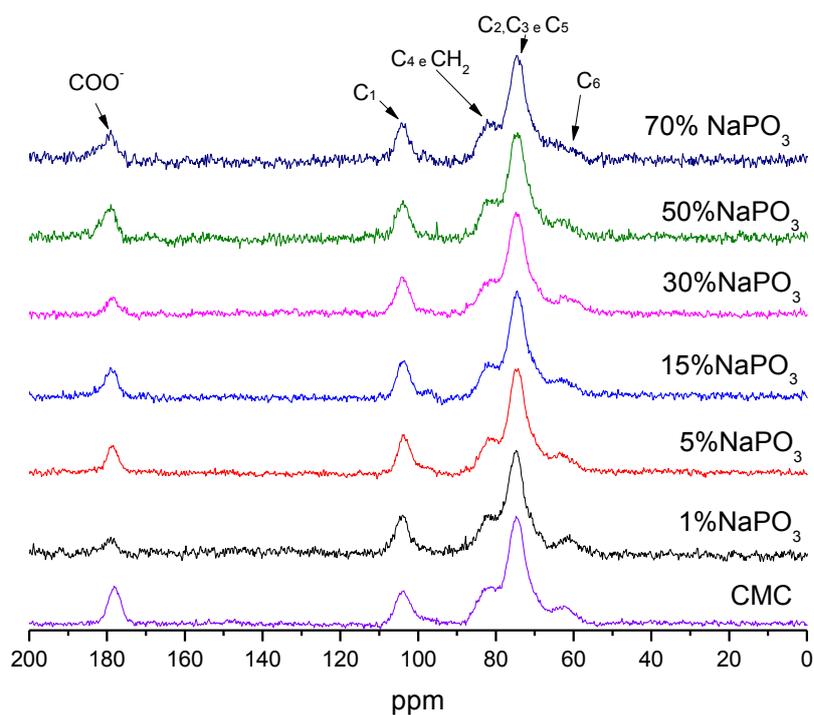


Figura 23: Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C do filme de CMC e dos filmes híbridos sintetizados com diferentes porcentagens de $(\text{NaPO}_3)_n$.

A análise dos espectros de RMN nos permite concluir que há interações químicas fracas entre a CMC e o $(\text{NaPO}_3)_n$ pois para todos os filmes sintetizados,

não importando a concentração de polifosfato de sódio, não se observa variação significativa nos deslocamentos químicos.

A tabela 6 mostra os valores dos deslocamentos químicos para o filme de CMC e para os filmes híbridos sintetizados.

Tabela 6: Valores dos deslocamentos químicos para o filme de CMC e para os filmes híbridos.

Carbono	Deslocamento Químico(ppm)						
	CMC	1%	5%	15%	30%	50%	70%
C1	104,0	104,0	103,7	103,9	103,9	103,9	103,9
C2	74,7	74,6	74,4	74,2	74,3	74,3	74,2
C3	74,7	74,6	74,4	74,2	74,3	74,3	74,2
C4	81,5	81,5	80,8	80,8	80,8	80,8	81,5
C5	74,7	74,6	74,4	74,2	74,3	74,3	74,2
C6	62,2	61,5	62,2	62,2	61,9	62,4	61,9
COO⁻	178	179	179	179	178	179	179
CH₂	81,5	81,5	80,8	80,8	80,8	80,8	81,5

Observamos que o carbono do COO⁻ é o que se encontra com deslocamento químico maior (~179ppm), ou seja, está sob efeito de um campo magnético baixo. Isso ocorre devido ao fato do núcleo deste carbono estar menos blindado que os demais. Essa menor blindagem ocorre porque o carbono está ligado a dois oxigênios que, possuem alta eletronegatividade, deslocam a densidade eletrônica para si deixando o núcleo do carbono mais exposto tornando-o mais facilmente excitável.

Em seguida notamos o deslocamento químico do C1 que também está ligado a dois oxigênios, porém um desses oxigênios está ligado a um outro carbono de uma outra unidade polimérica da CMC, com isso esse oxigênio não consegue deslocar tanta densidade eletrônica como o caso anterior, diminuindo assim a desblindagem no núcleo desse carbono em relação ao carbono da carbonila.

Os carbonos C2,C3,C4,C5 e CH₂ estão em um ambiente químico muito parecido. Isso faz com que o pico tenha sua base alargada e tenha uma alta intensidade.

O C6 é o carbono está mais blindado em relação aos outros carbonos, pois sofre efeito indutivo retirados de elétrons, fraco, dos hidrogênios adjacentes a ele.

6.7 Estudo da Luminescência

6.7.1 Emissão

As figuras abaixo mostram os espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente com comprimento de onda de 394 nm que corresponde à transição de absorção do Eu^{3+} ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. A partir do nível ${}^5\text{L}_6$ decaimentos não radiativos populam o nível ${}^5\text{D}_0$ de onde a emissão é observada para os níveis de menor energia ${}^7\text{F}_{0-4}$ (BARBOSA, 2009).

Utilizou-se cloreto de európio nesse trabalho, pois o íon európio apresenta propriedades de luminescência que incluem grandes deslocamentos *Stokes*, linhas de emissão nítidas e longo tempo de vida de luminescência (ARAKAWA; AKAMINE, 2003).

As linhas de emissão em 592, 613 e 697 nm, observadas nos espectros de emissão das figuras 25 e 26, se originam das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ do Eu^{3+} .

A emissão em 592 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) ocorre por mecanismo de dipolo magnético. Podemos observar outras duas bandas com menores intensidades que são observadas para transições de dipolo elétrico em 613 e 697 nm e são atribuídas a transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectivamente (BARBOSA, 2009).

Observa-se no espectro de emissão dos filmes dopados exclusivamente com cloreto de európio, figura 24, um aumento das intensidades luminescentes em função do aumento da dopagem, ou seja, não ocorre supressão de luminescência induzida por concentração no sistema.

Quando adicionamos $(\text{NaPO}_3)_n$, figura 25, observa-se o encapsulamento dos íons Eu^{3+} pelas cadeias de polifosfato (DIAS FILHO, et. al, 2005). Por isso notamos uma maior intensidade luminescente em 613 nm para o filme de CMC pura em relação aos filmes contendo polifosfato de sódio. Depois notamos que com o aumento da concentração de polifosfato de sódio há um aumento pequeno na intensidade luminescente.

Não observamos alteração na intensidade luminescente da matriz com a adição de EuCl_3 , diferente do trabalho de FLORES, 1999 onde foi observado uma diminuição da luminescência em função da concentração de EuCl_3 . Esse fato foi

explicado devido ao fato dos íons Eu^{3+} se coordenarem com os ânions carboxilados resultando numa neutralização parcial do polímero PAA.

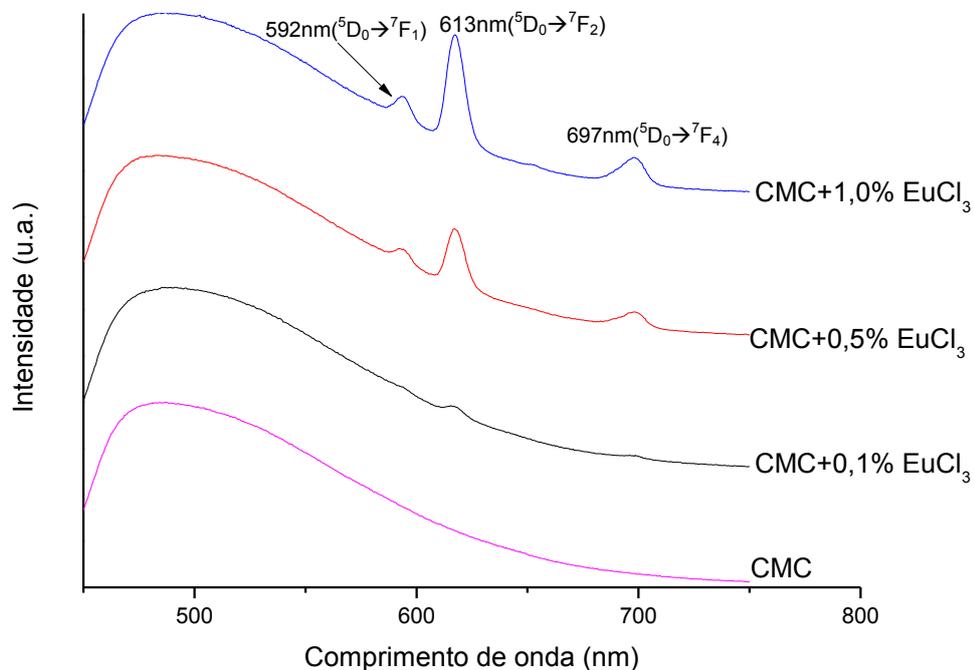


Figura 24: Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes de CMC dopados com diferentes concentrações de EuCl_3 .

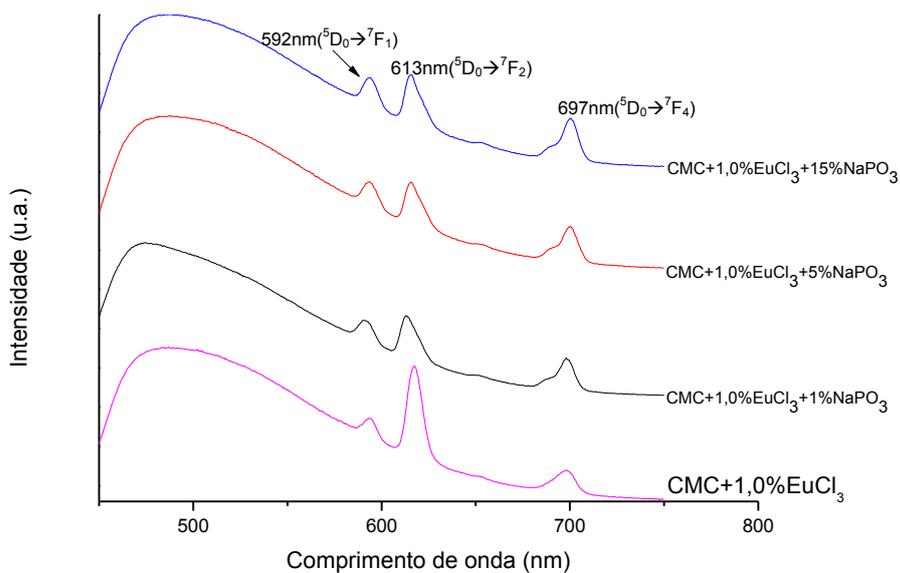


Figura 25: Espectros de emissão a temperatura ambiente dos filmes híbridos dopados com 1,0% de EuCl_3 , com diferentes concentrações de polifosfato de sódio.

6.7.2 Excitação

As figuras abaixo mostram os espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente com comprimento de onda de 613 nm que corresponde à transição de absorção do $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$.

A partir da figura 26 vemos que o polímero, CMC, é excitado em torno de 350 nm, e com a adição de EuCl_3 vê-se uma mudança de comportamento na excitação característica da CMC pura e também o surgimento de bandas características do íon Eu^{3+} , em 394 nm $\ ^7\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{L}_6$ e em 466 nm $\ ^7\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{D}_2$. Essa mudança de comportamento ocorre devido a coordenação dos íons Eu^{3+} com ânions carboxilato que resulta numa neutralização parcial da intensidade luminescente da carboximetilcelulose.

Quando adicionamos NaPO_3 ao nosso filme híbrido nota-se aumento na intensidade das bandas do íon Eu^{3+} . Além disso, percebe-se que a adição de NaPO_3 altera a interação entre a CMC e os íons Eu^{3+} .

O surgimento de bandas características do íon Eu^{3+} , no lugar da banda da CMC nos sugere que a interação do fosfato é bem mais intensa com Eu^{3+} do que com a CMC.

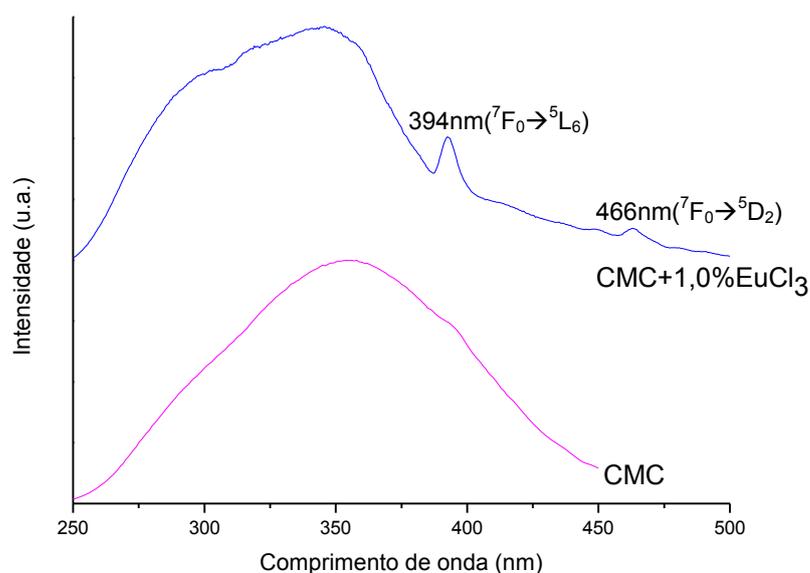


Figura 26: Espectros de excitação a temperatura ambiente dos filmes de CMC dopados com diferentes concentrações de EuCl_3 .

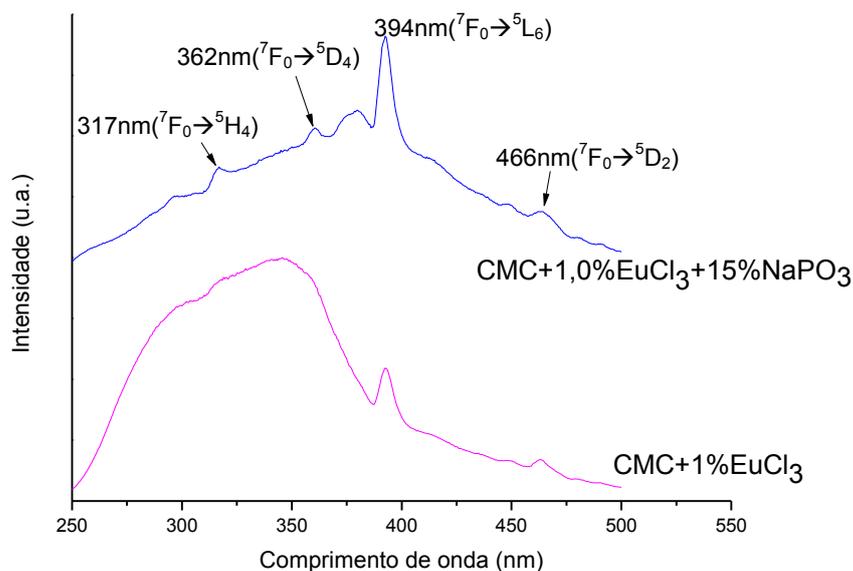


Figura 27: Espectros de excitação a temperatura ambiente dos filmes híbridos dopados com 1,0% de EuCl_3 , com diferentes concentrações de polifosfato de sódio.

6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura: Nanopartículas de Quitosana

Com o intuito de melhorar a interface do filme de CMC, foi proposto o preparo de nanopartículas de quitosana que aumentaria a área superficial do filme e consequentemente aumentaria a interação deste com o polifosfato de sódio.

A partir das micrografias das partículas de quitosana já liofilizadas, notou-se que as partículas encontram-se em tamanho micro e não nano, como queríamos obter a princípio. Isso pode ser explicado, pelo fato de termos usado um fosfato de cadeia mais longa, no caso o sal de Graham que possui de 18 a 25 fosfatos na cadeia, contra apenas 3 fosfatos da cadeia do tripolifosfato.

Observando-se a figura abaixo e resgatando a idéia da figura 7, mostrada anteriormente, percebemos claramente porque obtemos micropartículas de quitosana a partir do sal de Graham e nanopartículas de quitosana a partir do tripolifosfato de sódio, o tamanho da partícula de quitosana formada está intimamente ligado ao tamanho da cadeia de fosfato.

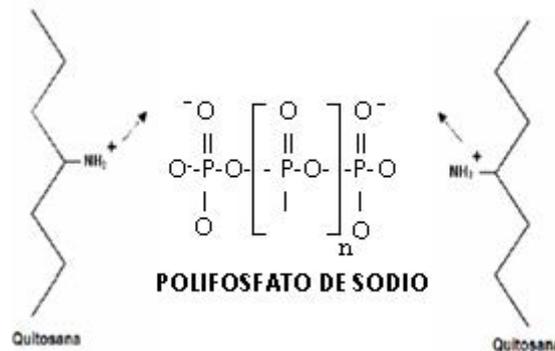


Figura 28: Gelatinização da quitosana com sal de Graham.

A obtenção de micropartículas de quitosana a partir do sal de Graham foi muito importante, uma vez que não se encontra nada na literatura sobre partículas de quitosana com sal de Graham, encontra-se apenas como se obter nanopartículas a partir do tripolifosfato de sódio. Uma vez conseguindo-se controlar o número de fosfatos na cadeia do sal de Graham poderemos obter partículas de quitosana de diversos tamanhos, que poderão ser utilizadas como peneiras moleculares e muito mais.

A figura 29 nos mostra que as partículas de quitosana sintetizadas com polifosfato de sódio apresentam tamanho na escala micrométrica (entre 3 e 4 micras), já as partículas de quitosana sintetizadas com tripolifosfato de sódio, figura 30, apresentam tamanho na escala nanométrica.

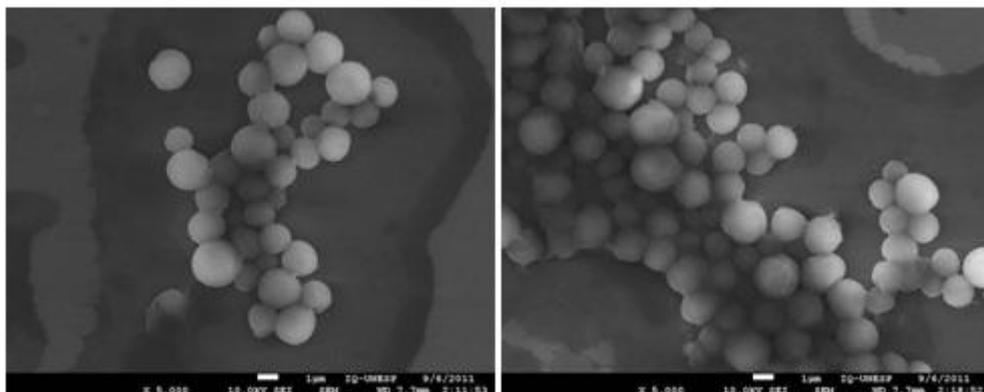


Figura 29: MEV das partículas de quitosana.

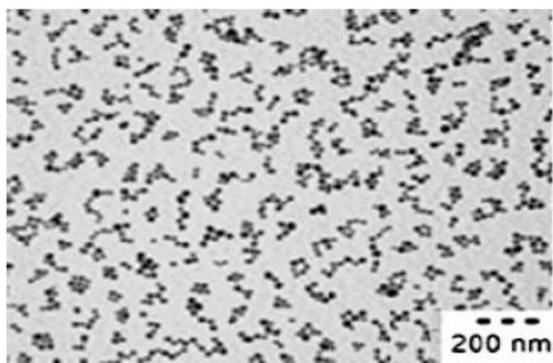


Figura 30: MET das nano-partículas de quitosana. Fonte: Mattoso

7 Conclusões

Novos híbridos orgânico-inorgânicos foram sintetizados e caracterizados por MEV, TG, EDS, UV-Vis-NIR, Raio-X, FT-IR, Ensaio de Tração, RMN ^{31}P e ^{13}C e estudo da Luminescência. Os filmes híbridos obtidos são transparentes e macroscopicamente homogêneos, entretanto, as medidas de MEV mostraram a formação de micro-ilhas de polifosfato ao longo do material, essa característica indica uma maior fragmentação dos filmes e isso é comprovado pela análise do DMA que mostra uma menor resistência do filme com o aumento da concentração de fosfato. Tanto os espectros de FT-IR como o de RMN não mostram o surgimento de bandas novas em relação a seus precursores, CMC e NaPO_3 , nos filmes, confirmando a formação de um material híbrido. O filme de CMC pura tem uma porcentagem muito maior de transmitância em relação aos outros filmes. Os difratogramas de Raio-X mostram que os filmes são materiais amorfos, sem nenhuma característica cristalina. Através da Análise Termogravimétrica notou-se que para todos os filmes híbridos a perda de água ocorre, aproximadamente, na mesma temperatura, porém a degradação do filme ocorre em temperaturas mais altas para os filmes com maior concentração de NaPO_3 . Observa-se também que conforme aumentamos a quantidade de NaPO_3 aumentamos a porcentagem de massa final, isso deve-se ao fato do NaPO_3 se degradar com menor facilidade que a CMC. O estudo da luminescência mostra um aumento da intensidade da luminescência em função do aumento da dopagem.

A obtenção de micropartículas de quitosana teve um resultado muito animador, uma vez que se obteve partículas de quitosana usando-se um outro precursor, o sal de Graham, e não há nada na literatura mostrando a síntese com polifosfato de sódio. Conseguindo-se controlar o número de fosfato na cadeia, poderemos controlar o tamanho das partículas conforme a utilização que desejamos, aumentando em muita a empregabilidade das partículas a partir de quitosana. O estudo dessa síntese ainda é relativamente pequeno, tornando-se assim um ótimo objeto de estudo.

8 Bibliografia

AGARWAL, B. D., BROUTMAN, L. J., **Analysis and performance of fiber composite**, John & Sons Inc., New York, p. 1, 1994.

ALVES, M. **A Aplicabilidade do Polímero Carboximetilcelulose (CMC)**. 2009. 50 f. Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo 2009.

AOUADA, M.R.M.; **Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos**. 2009. 138f. Tese (Doutorado em Ciências)- Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

ARAKAWA, T., AKAMINE, M.; **Determination of transition metal Ions based quenching of the rare earth luminescence**. Sensor and Actuators B, p. 252-255, 2003.

BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, R.M., ADRIAN, D.D. **A Review of Potentially Low Cost Sorbents for Heavy Metals**. Water Res. v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BAPTISTA, M.A.S.A. **Estudo de reações de óxido-redução em vidros fosfatos com altas concentrações de óxido de tungstênio**. 2008. 101 f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

BARBOSA, A.J.; **Luminescência em sistemas coloidais polifosfato-polioxometalatos**. 2009. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

BARUD, H.S.; **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana**. 2006. 114f. Tese (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BECHI, D.M.; **Filmes híbridos orgânico-inorgânicos baseados em óleo de mamona funcionalizado**. 2009. 128f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BISWAL, D.R.; SINGH, R.P. **Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer**. Material Science Centre, Indian Institute of Technology Kharagpur, India. 2004.

CALVO, P.; REMUNAN-LOPEZ, C.; VILA-JATO, J. L. & ALONSO, M. J. **Development of positively charged colloidal drug carriers: Chitosan coated polyester nanocapsules and submicron-emulsions**. Colloid Polym. Sci., 275: 46, 1997.

CALVO, P.; REMUNÁN-LÓPEZ, C.; VILA-JATO, J.L. & ALONSO, M.J. **Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers**. J. Appl. Polym. Sci., 63: 125, 1997.

CARASCHI, J.C.; CAMPANA FILHO, S.P. **Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v.9, n.2, p.70-77, 1999.

CORBRIDGE, D. E. C. **Phosphorus: an outline of its chemistry, biochemistry and uses.** 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 1995.

CRINI, G. and BADOT, P.M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** *Prog. Polym. Sci.*, 33, p. 399-447, 2006.

DENKBAS E. B.; KILIC E.; BIRLIKSEVEN C.; OZTURK E. **Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization.** *Reactive & Functional Polymers* 50, 225–232, 2002.

DIAS FILHO, F. A. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio.** 2003. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

FLORES, M., RODRÍGUEZ, R., ARROYO, R.; **Synthesis and spectroscopic characterization of Eu³⁺-doped poly(acrylic acid).** *Materials Letters*, p. 329-334, 1999.

FUJIMOTO, J.; REIS, E.A.O.; PETRI, D.F.S.; CAMPANA FILHO, S.P. **Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína.** *Química Nova*, São Paulo, v25, n.5, p.757-761, 2002.

JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C., **Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity,** *Journal of Material Chemistry*, v. 6, p. 511, 1996.

KARTAL, S. N and IMAMYRA, Y. **Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan.** *Bioresource Technology*, 96, p. 389–392, 2005.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. **Edible films and coatings: a review.** *Food Technology*, Chicago, v.40, n.12, p.47-59, 1986.

KROCHTA, J.M.; MULDER-JOHNSTON, C. **Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities.** *Food Technology*, Chicago, v.51, n.2, p.61-74, 1997.

MATHEWS, F. L., RAWLINGS, R. D., **Composites materials: engineering and science,** Chapman & Hall, London, p. 1, 1994.

MELO, J.C.P.; **Síntese e caracterização de derivados de celulose modificada com anidros orgânicos – Adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos.** 2007. 95f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

MENEZES, W.G.; **Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre polianilina e óxidos de vanádio obtidos pelo processo Sol-Gel.** 2007. 120f. Tese (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MERLE, L.; CHARPENTIER, D.; MOCANU, G.; CHAPELLE, S. **Comparison of the distribution pattern of associative carboxymethylcellulose derivatives.** European Polymer Journal, Oxford, v.35, n.1, p.1-7, 1999.

MOURYA, V.K. and INAMDAR, N. N. **Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore (Review).** Reactive & Functional Polymers, 68, p. 1013–1051, 2008.

MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. **Infrared spectra of sodium phosphate glass.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 240, p. 144-153, 1998.

NALIN, M. **Preparação e caracterização de vidros à base de compostos de escândio (fluoretos e fosfatos).** 1998. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

NUNES, S.C.C.; **Síntese e caracterização de materiais nanohíbridos orgânicos/inorgânicos multifuncionais obtidos pelo processo Sol-Gel.** 2008. 324f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal, 2008.

PAULINO, A. T., SANTOS, L. B. and NOZAKI, J. **Removal of PbII, CuII, and FeIII from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent.** Reactive & Functional Polymers, 68, p. 634–642, 2008.

PIGMAN, W. and HORTON, D. **The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry.** Second Edition, Vol. IIA. N.Y.: Academic Press, 1970. p. 385-433.

RAMMANI, S. P. and SABHARWAL, S. **Adsorption behavior of CrVI onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI).** Reactive & Functional Polymers, 66, p. 902–909, 2006.

RASHCHI, F.; FINCH, J. A. **Polyphosphates: a review their chemistry and application with particular reference to mineral processing.** Minerals Engineering, v. 13, n. 10-11,p. 1019-1035, 2000.

RINUDO, M. **Chitin and chitosan: Properties and applications.** Prog. Polym. Sci., 31, p.603–632, 2006.

SAEGUSA, T., **Organic-inorganic polymers hybrids,** Pure and Applied Chemistry, v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995.

SANCHEZ, C., RIBOT, F., **Desing of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry,** New Journal of Chememistry, v. 18, n. 10, p. 1007-1047, 1994.

SCHMIDT, H., New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 681-691, 1985.

SILVA, Mauricio A.P. et al. **Spectroscopic studies on glassy Ni (II) and Co (II) polyphosphate coacervates**. Material Chemistry and Physics. Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário Martelos, Juiz de Fora, MG, Brazil; Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, C.P. 355, 14801-970 Araraquara, SP, Brazil; Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, C.P. 12200, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil, 2010.

SZORCSIK, A., NAGY, L., SCOPELLITI, M., PELLERITO, L. and SIPOS, P. **Characterization of complexes formed between [Me₂SnVI]²⁺ and Carboxymethylcelluloses**. Carbohydrate Research, 341, p. 2083–2089, 2006.

URMAN, K.; OTAIGBE, J.U.; **New phosphate glass/polymer hybrids—Current status and future prospects**. School of Polymers and High Performance Materials, The University of Southern Mississippi, 2007.