

Avaliação dos parâmetros de formação de materiais híbridos pela modificação de nanocristais de ZrO₂ com biopolímero alginato

Walter S. Sampaio^{a,*}(PG), Anna Trubetskaya^b(PQ), Cleocir J. Dalmaschio^a(PQ)

*Walter.sampaio@edu.ufes.br

^a Espírito Santo Federal University, Department of Chemistry, Vitória, Brazil.

^b Nord Universitet, Department of Biosciences and Aquaculture, Nord University, Steinkjer, Norway.

Palavras Chave: Nanopartículas, Zircônia, biopolímeros, Ligantes, Funcionalização, cross-linking.

Introdução

Materiais híbridos são uma classe de materiais utilizados em aplicações biomédicas para o desenvolvimento de soluções. Suas propriedades e características resultam da composição da estrutura molecular e das interações intermoleculares com o meio circundante.¹ A combinação de efeitos de interface de nanocristais (NC) e estruturas de géis poliméricos via ligações cruzadas químicas pode melhorar suas propriedades ou conferir funcionalidades adicionais, como alterações nas propriedades reológicas e de filtração.² Este trabalho investigou reações de ligações cruzadas utilizando pelo EDC/NHS, além de interações eletrostáticas entre o biopolímero e os NC de ZrO₂ modificados, avaliando sua estabilidade coloidal em diferentes faixas de pH.

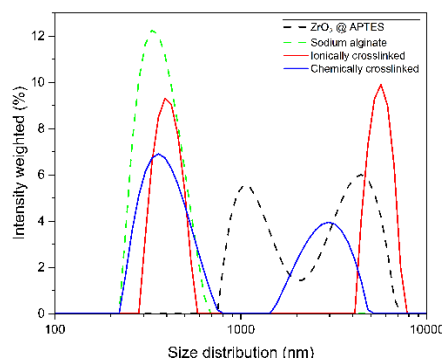
Resultados e Discussão

A partir da química sol-gel não aquosa, os NC de ZrO₂ foram sintetizados com controle rigoroso do tamanho, distribuição de tamanho, fase cristalina e morfologia. O procedimento de troca de ligantes foi aplicado para modificar os NCs de ZrO₂ (~4 nm) com grupos amino, por meio do agente APTES. Isso os tornou estáveis coloidalmente em meio ácido aquoso, eletricamente carregados e quimicamente reativos. Os NCs modificados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia RAMAN e microscopia eletrônica (MET), conforme resumido na Tabela 1. A composição dos ligantes superficiais foi analisada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido, que confirmaram o sucesso do procedimento de troca de ligantes. Para determinar a quantidade de grupos amino presentes nos NCs modificados de ZrO₂, foi realizada análise elementar, permitindo racionalizar as condições de reação com os grupos carboxila do alginato. Foram realizadas medidas de espalhamento de luz (DLS) que indicou a faixa de pH entre 4,5 e 6,5 resulta em maior estabilidade das partículas no meio reacional e a reação com EDC/NHS apresentaram distribuição de tamanho semelhante em pH 6, conforme Figura 1.

Tabela 1: Resumo das propriedades dos NC de ZrO₂

Parâmetro	Característica
Fase cristalina	Majoritariamente cúbica (>85 %)
Comprimento	3,7 (±0,6 nm)
Largura	3,0 (±0,7 nm)
Diâmetro médio	3,4 nm (esférica)
Morfologia	Elíptica (0,85 esfericidade)
Ligantes nativos (provenientes da síntese)	Benzoato (0,68 mmol/g)
	Butanoato (0,49 mmol/g)
Troca de ligante (APTES)	Amino (1,10 mmol/g)

Figura 1: Distribuição de tamanhos por DLS



Conclusões

Concluimos que a faixa de pH ideal para a reação de ligação cruzada química está entre 4,5 e 6,5. O tamanho hidrodinâmico do nanocompósito é semelhante nas reações de ligação cruzada química e iônica em pH 6. Este trabalho possibilita o desenvolvimento de novos materiais avançados que exigem o controle de cargas superficiais e estruturas poliméricas híbridas orgânico-inorgânico.

Agradecimentos

Apoio financeiro do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, gerido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2025/02613-7

¹ La Mesa, C. Appl. Sci., 14, 5135, 2024

² López, D. et al., Nanomaterials, 13, 3, 2023