



SILVIANA CORRÊA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL
E PROPRIEDADES TÉRMICAS DO
MATERIAL HÍBRIDO
POLI (METILMETACRILATO)/FERROXITA:
UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO**

LAVRAS – MG

2016

SILVIANA CORRÊA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES
TÉRMICAS DO MATERIAL HÍBRIDO
POLI(METILMETACRILATO)/FERROXITA: UM ESTUDO
EXPERIMENTAL E TEÓRICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Elaine Fontes Ferreira da Cunha

Coorientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Corrêa, Silviana.

Síntese, caracterização estrutural e propriedades térmicas do material híbrido poli(metilmetacrilato)/ferroxita: um estudo experimental e teórico / Silviana Corrêa. – Lavras : UFLA, 2016.
85 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientadora: Elaine Fontes Ferreira da Cunha.
Bibliografia.

1. Material Híbrido. 2. Ferroxita. 3. PMMA. 4.
Nanocompósitos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

SILVIANA CORRÊA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES
TÉRMICAS DO MATERIAL HÍBRIDO
POLI(METILMETACRILATO)/FERROXITA: UM ESTUDO
EXPERIMENTAL E TEÓRICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 23 de fevereiro de 2016.

Dra. Angela Dayana Barrera de Brito	UFLA
Dra. Daiana Teixeira Mancini	UFLA
Dr. Hudson Wallace Pereire de Carvalho	USP
Dr. Teodorico de Castro Ramalho	UFLA

Dra. Elaine Fontes Ferreira da Cunha
Orientadora

LAVRAS – MG

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me amparar nos momentos difíceis, por me dar forças para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha mãe Rosilene, ao meu pai Avelino e irmã Silvana, aos quais amo muito. O meu coração vibra de gratidão pelo carinho, apoio, confiança, por me incentivarem e acreditarem em mim, por todo suporte em todos os momentos da minha vida, pelo dia a dia único com vocês, por serem tão especiais.

Minha sincera gratidão, aos meus orientadores Professora Elaine e Professor Teodorico, por toda atenção, paciência, cuidado e créditos concedidos a mim. Mas, principalmente, pela convivência enriquecedora, pela amizade, pela orientação, pelos conselhos, e por me fazerem mergulhar em um novo mundo de conhecimentos e descobertas. Foram pessoas essenciais para que esse trabalho pudesse ser realizado. À professora Ângela Barrera, pela ajuda em momentos difíceis.

Aos meus amigos do Grupo de Química Computacional, a “Era do Gelo” que sempre me encorajavam a seguir adiante. À Maíra, Livia e Telles pelas companhias e parceira em todos os momentos. À Letícia Assis que sempre esteve presente com palavras amigas.

Em especial ao meu grande amigo professor Alex Magalhães de Almeida e sua família, pelo principal incentivo em minha vida, pois sem eles não poderia estar onde cheguei.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudos e à Universidade Federal de Lavras pela oportunidade de realização deste trabalho.

*If I have seen further it is by standing on
the shoulders of Giants. "Isaac Newton"*

RESUMO GERAL

Os nanocompósitos de ferroxita e poli(metilmetacrilato), foram preparados pelo enxerto de 3- (Trimetoxisililpropil) metacrilato na superfície das partículas de óxido de ferro, dois híbridos com 0,5 e 2,5% em massa de nanopartículas de ferroxita foram estudadas. Os espectros de infravermelho mostraram bandas correspondentes às ligações covalentes entre monômeros silano e a superfície da ferroxita, o que confirma a funcionalização do material. A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PMMA e ferroxita é maior do que a do PMMA puro e alterada para as diferentes concentrações de ferroxita. As análises por microscopia eletrônica de varredura apontaram o tamanho dos aglomerados considerando a morfologia das amostras. O estudo teórico permitiu uma melhor compreensão sobre a interação do polímero com o óxido de ferro. Os cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade-DFT, reforçam o mecanismo de retenção de radicais de estabilização de nanocompósitos, os íons Fe^{3+} podem ser capazes de aceitar elétrons provenientes da fase orgânica que se decompõe através de descompactação radical. O efeito de eliminação de radicais retarda a perda de massa de polímero.

Palavras-chave: Material Híbrido. Ferroxita. PMMA. Nanocompósitos.

GENERAL ABSTRACT

Feroxyhyte and polymethylmethacrylate - PMMA nanocomposites were prepared by grafting 3-(trimethoxy-silyl)propyl methacrylate onto the surface of iron oxide particles. We studied two hybrids with 0.5 and 2.5 wt% of feroxyhyte nanoparticles. The FTIR spectrum showed the band that corresponds to covalent bonding between silane monomers and feroxyhyte atoms. The thermal stability of polymethylmethacrylate and feroxyhyte nanocomposites is higher than that of pure PMMA, and it seems to differ from feroxyhyte content. The SEM analysis determine the size of the particle agglomerate considering the morphology of the samples. The theoretical study enabled a better understanding regarding the polymer/iron oxide interaction. The Density Functional Theory-DFT based calculations reinforces the radical trapping mechanism of nanocomposite stabilization, i.e., Fe^{3+} species might be able to accept electrons from the organic phase, which decomposes via radical unzipping. The radical scavenge effect delays the weight loss of the polymer.

Keywords: Hybrid Material. Feroxyhyte. PMMA. DFT. Radical trapping. Nanocomposites

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1	Representação de classes dos materiais híbridos	16
Figura 2	Representação dos tipos de híbridos da Classe II	17
Figura 3	Representação esquemática do método de direcionamento magnético de drogas a tumores. As nanopartículas ultrapassam os poros nas paredes dos vasos sanguíneo que passam pelo tumor.....	27
Figura 4	Monômero de PMMA (polimetilmetacrilato).....	28
Figura 5	Várias aplicações de diferentes biomateriais compósitos de polímeros	29
Figura 6	Magnetita Bruta	32
Figura 7	Maghemita retirada da natureza.....	32
Figura 8	Microesferas ferrimagnéticas de maghemita	33
Figura 9	Estrutura cristalina da Hematita.....	34
Figura 10	Hematita Bruta.....	34
Figura 11	Goetita bruta	35
Figura 12	Pequenas partículas de ferroxita	36
Figura 13	Rota de síntese do PMMA-Fe ₃ O ₄	37
Figura 14	Representação da síntese do híbrido γ -Fe ₂ O ₃ /PMMA	38
Figura 15	Difração de raios X, interferência construtiva e interferência destrutiva	41
Figura 16	Representação da densidade eletrônica da molécula de água. (a) mapa de relevo que mostra valores de ρ (r) projetada no plano, contém o núcleo (valores grandes próximo do átomo de oxigênio); (b) forma molecular tridimensional representada por um envolvimento da densidade eletrônica.....	49

Figura 17 Uma cela unitária tem dimensões $a \times b \times c$. Os ângulos entre os eixos a , b e c são α , β e γ . A cela unitária é a unidade que, repetida por translação nas três direções, gera o cristal 3D53

SEGUNDA PARTE-ARTIGO

Figure 1:	FTIR spectra of feroxyhyte and grafted feroxyhyte.	72
Figure 2:	Atomic model of a feroxyhyte nanocrystal embedded in PMMA. Grafting mechanism.	72
Figure 3:	Powder X ray diffraction pattern of grafted δ -FeOOH 0,5 wt% (part A) and 2,5 wt% (part B) sample.	74
Figure 4:	SEM micrographs of PMMA/ δ -FeOOH hybrid with (a) 0.5, and (b) 2.5 wt% of feroxyhyte nanoparticles content.	75
Figure 5:	Thermogravimetric curves of pure PMMA and PMMA with different feroxyhyte contents.	77
Figure 6:	The differential thermogravimetric (DTA) curves of δ -FeOOH, Polymer and δ -FeOOH/PMMA hybrid 0.5% and 2.5%.	77
Figure 7:	Densities of electron states (DOS) of octahedral Fe and O in bulk δ -FeOOH.	78
Figure 8:	Electrostatic surface contours of feroxyhyte bulk. Red and green indicate volumes of low electron density and high electron density, respectively. Red=oxygen, white=hydrogen and pink=iron.	79
Figure 9:	Surface potential energy of δ -FeOOH/PMMA as a function of the I – Si-C-C-C and II – C-O-C-C angles.	80

LISTA DE SIGLAS

DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
PMMA	Polimetilmetacrilato
TGA	Termogravimetric Analysis
THF	Tetrahidrofurano
TMA	Thermomechanical Analysis
TMSM	3-(trimethoxy-silyl)propyl methacrylate

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO 12
2	REFERENCIAL TEÓRICO 15
2.1	Definição e princípios dos materiais híbridos 15
2.2	Classificação dos materiais híbridos 16
2.3	Propriedades dos materiais híbridos 18
2.3.1	Propriedades ópticas 18
2.3.2	Propriedades mecânicas 19
2.3.3	Propriedades térmicas 20
2.4	Aplicações 21
2.4.1	Sensores químicos 21
2.4.2	Aplicações ópticas 22
2.4.3	Biomateriais 23
2.5	PMMA – Poli(Metil Metacrilato) 27
2.6	Óxidos de Ferro 30
2.6.1	Magnetita - Fe₃O₄ 31
2.6.2	Maghemita γ-Fe₂O₃ 32
2.6.3	Hematita α-Fe₂O₃ 34
2.6.4	Goetita α-FeOOH 35
2.6.5	Ferroxita δ-FeOOH 35
2.7	Híbridos PMMA-Óxido de ferro 36
2.8	Caracterização de materiais 39
2.8.1	Espectroscopia no Infravermelho (IV) 39
2.8.2	Difração de Raios X 40
2.8.3	Análises térmicas 42
2.9	Química computacional 44
2.10	DFT – Teoria do Funcional de Densidade 45
2.10.1	Sistemas Periódicos 52
2.11	Programa ADF 54
	REFERÊNCIAS 56
	SEGUNDA PARTE - ARTIGO 65
	ARTIGO 1 Synthesis, structural characterization and thermal properties of the poly(methylmetacrilate)/feroxyhyte hybrid material: an experimental and theoretical study 65

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

No início do século XXI, a química é marcada pelo desenvolvimento de métodos de síntese muito eficientes, com base em reagentes seletivos que permitem a produção de moléculas planejadas. No entanto, o desenvolvimento deste campo da química só teve lugar há um curto período de tempo, quando a produção de novos materiais funcionalizados com propriedades especificadas passou a ser realizada em larga escala (SCHROEDER; LESKA; KURCZEWSKA, 2012).

Algumas características específicas que são desejadas nos materiais, não são encontradas em um único constituinte, assim a combinação adequada com outros componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares significativas (JOSÉ; PRADO, 2005).

Devido às propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são de grande interesse nas aplicações comerciais, por combinarem a estabilidade térmica e química de um componente inorgânico, com a processabilidade e a flexibilidade de compostos orgânicos (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Essas propriedades não dependem apenas das propriedades das fases individuais dos componentes, mas também da sua interação, morfologia do polímero e propriedades interfaciais com o outro componente (ZULFIKAR et al., 2007).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos possuem componentes em fases nanométricas, sendo a fase orgânica um polímero e a fase inorgânica pode ser composta por uma variedade de materiais, como nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos, nanotubos ou argilas (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; HUSSAIN et al., 2006).

Devido à estabilidade, não toxicidade e ao baixo custo de produção, os óxidos de ferro se mostram como uma boa alternativa para a fase inorgânica, sendo também um dos elementos mais abundantes na Terra (PEREIRA et al., 2011).

O Polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero com boas propriedades mecânicas, o que o torna um dos mais estudados na obtenção de novos materiais híbridos. Por ser um termoplástico barato tem sido amplamente utilizado em muitos setores industriais e aplicações domésticas, como implantes dentários ou adesivos que fornecem uma ligação entre os materiais de enchimento (compósitos) e a estrutura do dente. Porém, sua habilidade para interagir com óxidos inorgânicos pode ser mais bem estudada (MENG et al., 2014).

Na obtenção de um material híbrido orgânico-inorgânico, um requisito básico é otimizar o equilíbrio entre a força/rigidez e a tenacidade. Para isso, é necessário caracterizar as propriedades mecânicas a partir de diferentes pontos de vista. Vários critérios, incluindo a resistência à tração, resistência ao impacto, resistência à flexão, dureza, tenacidade à fratura, e assim por diante, têm sido utilizados para avaliar esses materiais (ROCHA et al., 2014).

Estudos preliminares realizados por Rocha et al. (2014), indicaram propriedades de fragmentação do material híbrido formado por PMMA-maghemita, mostrando assim a importância de se estudar a estabilidade desse tipo de material. A técnica utilizada foi dessorção de íons estimulada por elétrons em que a fragmentação ocorre por meio da interação de elétrons e fótons com polímeros. Os resultados mostraram que determinados fragmentos podem ser formados a partir desta interação e que alguns fragmentos menores aparecem com maior intensidade.

As nanopartículas híbridas foram desenvolvidas recentemente como carreadores de medicamentos, que podem auxiliar bastante em tratamento de hipertérmicos em casos de câncer. Estes combinam as vantagens dos sistemas

existentes com propriedades bem características para formar nanopartículas de lípidos com polímero e nanopartículas sólidas de lipossomas. Em geral, são compostos por materiais metálicos e poliméricos, que formam um núcleo e são revestidos com camadas únicas ou múltiplas, formando uma membrana de proteção (coroa) semelhante a uma micela (ALEXIS et al., 2010).

O termo biomaterial é utilizado para denominar materiais que podem substituir tecidos vivos, eles devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos hospedeiros, de modo a estimular respostas adequadas, essas propriedades caracterizam a biocompatibilidade (TOSKAS et al., 2013).

Esses biomateriais são aplicados na regeneração de tecidos ósseos, como uma alternativa aos enxertos ósseos, pois eles não danificam tecidos saudáveis. Também, têm sido testados em tratamentos hipertérmicos contra o câncer, desde que esses materiais magnéticos possam gerar calor sob alteração de um campo magnético externo, pois são considerados como uma técnica menos invasiva (KAWASHITA; KAWAMURA; LI, 2010).

Neste contexto conduziu-se este trabalho com o objetivo de sintetizar e caracterizar o material híbrido a partir do PMMA (polimetilmetacrilato) e do óxido de ferro (δ -FeOOH), utilizando técnicas experimentais e cálculos teóricos para uma possível aplicação futura.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Definição e princípios dos materiais híbridos

Desde a antiguidade o homem, viu-se com o desafio de produzir materiais com a combinação das propriedades dos compostos orgânicos e inorgânicos. Como exemplo, tem-se as tintas egípcias ou as cerâmicas pré-históricas (HU; CHUNG; MACKENZIE, 1993).

A indústria de tintas foi pioneira nos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos. Essas tintas foram os primeiros produtos a apresentarem essa constituição, em que se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, lembrando que o termo “*híbrido orgânico-inorgânico*” ainda não havia sido mencionado. Esse termo só começou a ser usado recentemente, com o desenvolvimento de ORMOSILS, silicatos organicamente modificados. (JOSÉ; PRADO, 2005).

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são formados através da combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas de sua origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível nanométrico. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados (JOSÉ; PRADO, 2005).

Segundo Hu, Chung e Mackenzie (1993), a síntese desses materiais se dá através da incorporação de polímeros orgânicos em uma rede inorgânica, o que melhora as propriedades mecânicas como a ductilidade e dureza.

Assim como nos demais híbridos orgânico-inorgânicos, as fases são apresentadas em nível molecular ou nanométrico, enquanto nos

microcompósitos ou compósitos convencionais, as cargas inorgânicas são dispersas em escala micrométrica. Isso significa que, nos compósitos convencionais, as fases são imiscíveis.

A influência da interface é muito significativa, pois as fases possuem dimensões moleculares, e esta natureza é utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes.

2.2 Classificação dos materiais híbridos

Segundo Sanchez et al. (2011), a natureza química dos constituintes dos materiais híbridos, influencia diretamente no grau de organização e estrutura. Assim, propõem-se uma classificação baseada nas fases orgânica e inorgânica, o que foi reforçado também por Schroeder, Leska e Kurczewska (2012):

Classe I – aborda sistemas em que as duas fases se interagem através das ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals ou ligações iônicas, Figura 1 (a).

Classe II – as fases orgânicas e inorgânicas são unidas por ligações covalentes ou iônicas-covalentes, Figura 1 (b).

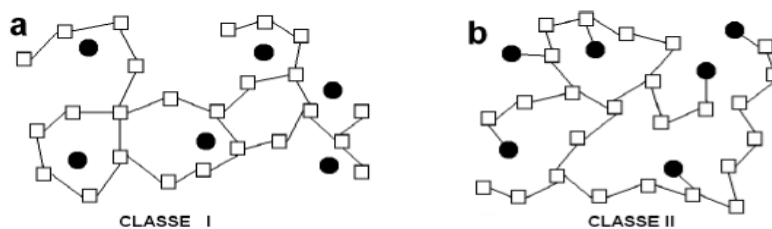


Figura 1 Representação de classes dos materiais híbridos

Fonte: Benvenuti et al. (2009).

Benvenuti et al. (2009) ainda acrescentam que os híbridos da classe II, podem se subdividir em duas áreas: a) os que são formados de precursores do componente orgânico apresentando apenas um ponto de polimerização, que resulta num híbrido com o componente orgânico ligado à matriz inorgânica de forma pendente, como mostrado na Figura 2(a), em que R representa o grupo orgânico; b) os híbridos formados a partir de precursores do componente orgânico que possuem dois ou mais pontos de polimerização. Assim, o híbrido resultante apresenta o componente orgânico ligado à rede inorgânica formando pontes, como apresenta a Figura 2(b).

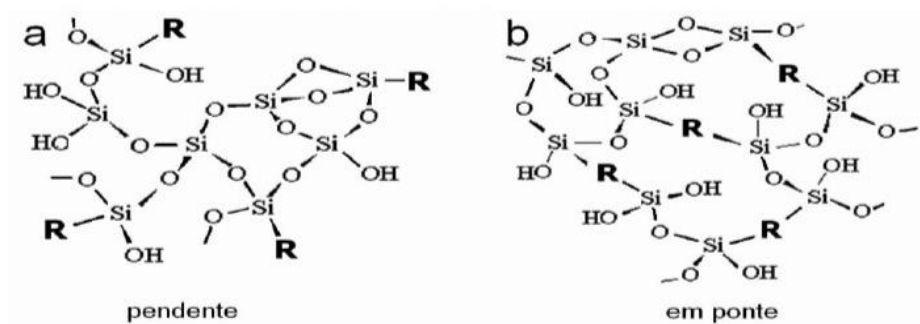


Figura 2 Representação dos tipos de híbridos da Classe II

Fonte: Benvenuti et al. (2009).

Nos estudos de Ballard et al. (2001), foi desenvolvido um material híbrido orgânico-inorgânicos da Classe II, a partir do óleo de soja como fase orgânica e diferentes misturas de óxidos de titânio e zircônio como fase inorgânica, que foram empregados no recobrimento de superfícies. As duas fases se ligaram por fortes ligações covalentes. Características físicas como dureza, adesão, flexibilidade, resistência ao impacto e à fratura apresentaram efeito sinérgico.

O material híbrido desenvolvido neste trabalho está na Classe II, pois apresenta ligações covalentes entre o componente orgânico, polímero PMMA, e o componente inorgânico, que é um óxido de ferro.

2.3 Propriedades dos materiais híbridos

As propriedades dos materiais híbridos dependem fortemente da sua composição, do tamanho das partículas, da interação interfacial etc. A interação entre o polímero e o componente inorgânico, afeta fortemente as propriedades mecânicas, térmicas dentre outras. A força interfacial entre os componentes orgânicos e inorgânicos depende das forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (WENG et al., 2004). As interfaces são de fundamental importância para determinar as propriedades dos materiais, uma vez que as nanopartículas possuem alta área superficial. Essa elevada área superficial e a proporção entre o volume mostra que, para transportar a mesma partícula, os nanocompósitos têm um papel muito maior na área interfacial que os microcompósitos. A área da interface leva a uma fração de volume significativo de polímero em torno da partícula, que é afetado pela superfície das partículas e apresenta propriedades diferentes dos polímeros isolados. Assim, essa área de interação é muito mais extensa nos nanocompósitos do que nos microcompósitos, e podem ter impacto significativo sobre as propriedades (ZOU; WU; CHEN, 2008).

2.3.1 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas mais importantes de um material se resumem na transparência e no índice de refração. A transparência é a propriedade física que permite a transmissão de luz através de um material. É um quesito importante para muitas aplicações práticas de materiais híbridos, principalmente aos que

possuem polímeros em sua constituição. Em alguns casos, a introdução de sílica ou outras partículas inorgânicas, mesmo em baixas concentrações nos polímeros transparentes, leva a compostos opacos, devido à dispersão da luz, provocada pelas partículas inorgânicas (ZOU; WU; SHEN, 2008).

Produtos com atividade óptica são, provavelmente, os exemplos mais comuns entre as aplicações de revestimento de híbridos (SANCHEZ et al., 2011). As propriedades ópticas dos materiais híbridos e de seus constituintes são largamente dependentes da constituição química de cada componente e da interação entre eles. Características como interface, tamanho, forma e estrutura influenciam diretamente na interação entre os componentes. Nos casos em que os componentes possuem pouca ou nenhuma interação, as propriedades ópticas do material se restringem à soma das propriedades individuais de cada componente. Por outro lado, nos casos com forte interação dos componentes, as propriedades ópticas do sistema se diferem substancialmente das propriedades individuais de seus componentes. Como um resultado de fortes interações, as características individuais desaparecem dando lugar a novos resultados. Por exemplo, novas bandas de absorção e emissão, podem aparecer no espectro de nanomateriais híbridos em comparação com os componentes individuais (LI; ZHANG; 2009).

2.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas, em muitos casos, dependem da fase polimérica, e as propriedades do material, contendo partículas inorgânicas, apresentam comportamentos sintonizáveis. Interações mais fortes e melhor miscibilidade entre as duas fases resultam em melhores propriedades mecânicas. Dependendo de sua composição, os materiais híbridos apresentam comportamentos mecânicos diferenciados, que foram investigados utilizando

técnicas específicas adaptadas para cada classe de materiais (MAMMERI et al., 2005).

Segundo Zou, Wu e Shen (2008), um dos requisitos principais que determina as propriedades mecânicas de materiais híbridos contendo polímeros, é a otimização do equilíbrio entre a força/rigidez e a tenacidade.

Sendo necessária uma caracterização considerando diferentes parâmetros que incluem a resistência à tração, resistência ao impacto, resistência à flexão, dureza, resistência à fratura, e assim por diante (LACH et al., 2006).

2.3.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas sofrem alterações com as mudanças na temperatura. Essas mudanças são estudadas por meio de técnicas de análise térmica (ZOU; WU; SHEN; 2008).

Geralmente, a incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica pode melhorar a estabilidade térmica, atuando como uma barreira isolante e de transporte de massa, para produtos voláteis gerados durante a decomposição (RAY; OKAMOTO; 2003).

O processo de estabilidade térmica dos materiais pode ser compreendido por alguns fenômenos químicos, como a reticulação do polímero, a recombinação e o sequestro de radicais. Tanto a reticulação quanto a restrição de mobilidade das cadeias poliméricas podem causar a recombinação dos radicais formados, o que retarda a degradação do polímero. A imobilidade de radicais, conhecida como *radical trapping* é a capacidade que a fase inorgânica tem de receber elétrons dos radicais formados durante a despolimerização. Se esse mecanismo acontecer, pode-se esperar a redução do metal de transição (CARVALHO et al., 2013; , ROCHA et al., 2014).

2.4 Aplicações

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termomecânica fazem com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, dentre outros (SANCHEZ et al., 2011; JOSÉ; PRADO, 2005).

2.4.1 Sensores químicos

O uso dos materiais híbridos na fabricação de sensores químicos se dá, principalmente, pela transparência, estabilidade fotoquímica e eletroquímica destes materiais. Os sensores que usam polímeros condutores podem ser ferramentas de baixo custo na qualificação ou quantificação de um grande número de substâncias químicas e biológicas em aplicações que variam desde o controle da qualidade de alimentos e bebidas em indústrias farmacêuticas, ao diagnóstico clínico e detecção de armas químicas e biológicas (MEDEIROS et al., 2012).

Os sensores podem ser preparados via polimerização de precursores organossilanos, contendo o reagente desejado, o qual é ligado covalentemente à estrutura do siloxano, impedindo assim sua saída da matriz. Materiais híbridos também são usados na fabricação de biosensores amperométricos, eletrodos indicadores e eletrodos potenciométricos (JOSÉ; PRADO, 2005).

A combinação de materiais poliméricos com sensores ópticos integrados permitiu melhorias para a detecção biológica e química, bem como o monitoramento ambiental. Uma razão para este efeito é seu poder de baixa perda óptica, materiais poliméricos, mas altamente reativos, que podem ser facilmente combinados com dispositivos ópticos. Um exemplo que pode ser tomado é o caso do poliestireno e polimetilmetacrilato (PMMA), que têm baixíssima perda óptica (transparência elevada) e a uma vasta gama de comprimentos de onda, sendo compostos de fácil sintetização e de simples depósitos sobre a sílica. Além disso, as baixas perdas ópticas dos polímeros garantem que o desempenho do sensor não é significativamente degradado pelos materiais poliméricos (MEHRABANI; MAKER; ARMANI; 2014).

Segundo Hasegawa (1991), a combinação entre baixa coercitividade, baixa anisotropia magnética e alta magnetostricção resulta em altos valores das constantes de acoplamento magnético-mecânica, para alguns ferrimagnéticos vítreos. Essas propriedades junto com a elevada resistência mecânica e ductilidade são ideais para esses dispositivos como sensores de pressão e binário.

2.4.2 Aplicações ópticas

A aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânico em óptica não linear (NLO) tem emergido como um dos campos mais interessantes da tecnologia. Diferentes tipos de dispositivos que possuem resposta óptica não linear foram desenvolvidos e testados. Em geral, a resposta óptica não linear de um material é induzida pelo deslocamento de carga gerada por um campo magnético aplicado externamente. Em um campo oscilatório aplicado, os elétrons oscilam na frequência aplicada (INNOCENZA; LEBEAU, 2005).

Os materiais ópticos à base de polímeros como, o polimetilmetacrilato (PMMA) ou poliestireno, podem superar algumas desvantagens dos vidros inorgânicos. Eles exibem uma baixa resistência ao calor (PMMA 80 °C), bem como baixa aderência sobre alguns substratos, mas pode ser processado relativamente a baixas temperaturas (HOUBERTZ et al., 2003).

Materiais fotorrefrativos (PR) são de grande interesse por apresentarem potenciais para aplicações no armazenamento óptico de dados, processamento de imagens programáveis e de interligação. Em particular, eles têm atraído muita atenção para a fabricação de exposições holográficas. O efeito fotorrefrativo se baseia em uma combinação de efeitos fotocondutores e eletro-ópticos (INNOCENZI; LEBEAU, 2005).

O efeito fotorrefrativo pode ser encontrado em materiais multifuncionais, que combinam a fotossensibilidade, fotocondutividade e propriedades electro-ópticos. Desde a descoberta desses efeitos, o uso de materiais orgânicos tem se difundido cada vez mais para aplicação em híbridos, que buscam essas propriedades (DARRACQ et al., 1998).

2.4.3 Biomateriais

Materiais com propriedades controláveis por campos externos tornam-se cada vez mais importantes para aplicações na área biomédica. O termo biomaterial é utilizado para denominar materiais que podem substituir tecidos vivos, eles devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos hospedeiros, de modo a estimular respostas adequadas, essas propriedades caracterizam a biocompatibilidade (TOSKAS et al., 2013).

Nanopartículas magnéticas podem ser incorporadas na remoção de contaminantes, separação de células, sistemas de carregamento de fármacos e

agente de contraste para ressonância magnética, dentre outros (BLANEY et al., 2007).

Um novo material híbrido foi sintetizado por Poologasundarampillai et al. (2010), utilizando como base poli(ácido γ -glutâmico) e sílica. Através dos resultados dos estudos, concluíram que a formação de ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica tornou impossível a dissolução, o que aumentou a resistência mecânica. Dessa forma, esse material mostra elevado potencial para uso em enxertos ósseos devido à sua flexibilidade. Os autores também relatam que os materiais usados atualmente para essa finalidade, como é o caso das cerâmicas, são frágeis para tratar defeitos ósseos resultantes de traumas ou doenças.

Os materiais híbridos também são aplicados na área farmacêutica, principalmente os que são compostos por argilominerais ou materiais bioinspirados, devido à sua toxicidade baixa ou nula, além de uma alta área superficial e boa capacidade de sorção. Aliados à solubilidade em pH ácido, se tornam atraentes na liberação controlada de fármacos (RUIZ-HITZKY et al., 2010).

Para evitar a super ou subdosagem de fármacos durante um tratamento, a liberação controlada de fármacos é necessária para se manter em níveis terapêuticos, agentes farmacologicamente ativos no local da ação e os manter constantes durante o tratamento. Com esse propósito, diferentes sólidos inorgânicos têm sido propostos como agentes carreadores da droga, que atuam de forma a carregar e proteger o fármaco (NAAHIDI et al., 2013).

Estudos relataram o quanto é importante o emprego desses materiais na liberação controlada de fármacos durante os procedimentos de regeneração óssea. O uso de materiais como cerâmica ou vidro, ou mesmo polímeros biodegradáveis, mostra-se de grande importância. De acordo com os pesquisadores, o material selecionado para o transporte da droga no osso deve

ser acessível, apresentar características de liberação, ser mecanicamente e biologicamente compatível com o tecido ósseo local e, bioativos, biorreabsorvíveis e osteocondutor/osteoadutor (SOUNDRAPANDIAN; SA; DATTA, 2009).

Um estudo envolvendo o PMMA – polimetilmetacrilato para liberação controlada de fármacos investigou a influência do campo magnético na liberação do isotiocianato de fluoresceína, utilizando a magnetita e as nanopartículas de cobalto. Através dos resultados, verificou-se que não houve influência do campo na liberação e que o material com magnetita apresentou taxas de liberação do isotiocianato de fluoresceína maiores do que o material contendo cobalto (URBINA et al., 2008).

Outro foco do estudo de biomateriais vem sendo desenvolvido por Kawashita, Kawamura e Li (2010), que utilizaram híbridos baseados em PMMA e magnetita na substituição de tecidos ósseos no fêmur, fíbula, úmero e na tíbia afetados por células cancerígenas.

A vertebroplastia percutânea tem sido usada como um novo tratamento de fraturas de vértebras por compressão, causadas por tumores ósseos metastáticos, em que um cimento ósseo feito a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) é injetado nas vértebras de pacientes com câncer ósseo, que, muitas vezes, diminuem a resistência óssea, resultando em fraturas por compressão e dores insuportáveis. Esse tipo de tratamento reduz o período de repouso no leito e, na maioria dos casos, os pacientes podem andar dentro de poucos dias (TANCIONI et al., 2011).

Matsumine et al. (2007) e Li et al. (2012) utilizaram híbridos baseados em PMMA e magnetita na substituição de tecidos ósseos afetados por células cancerígenas. Os resultados indicaram que esse material pode ser utilizado para a hipertermia em tumores ósseos devido à sua alta resistência mecânica, especialmente em vértebras.

Nos estudos reportados por Chertok et al. (2008), nanopartículas de óxido de ferro apresentaram bom comportamento no transporte de drogas em tumores de ratos, e o acúmulo dessas partículas nos tumores puderam ser monitoradas e quantificadas por ressonância magnética. Os animais receberam doses intravenosas contendo nanopartículas (12 mg Fe/Kg) sob aplicação de campo magnético. As imagens de ressonância foram adquiridas antes da administração das nanopartículas e imediatamente após o direcionamento das mesmas, num intervalo de 1 hora, durante 4 horas. A seletividade de acumulação de nanopartículas em gliosarcoma no cérebro foi significativamente aumentada cinco vezes por segmentação magnética.

Atualmente um dos maiores campos de pesquisas biomédicas em tratamento do câncer é o desenvolvimento de novos antitumorais, e neste contexto as nanopartículas magnéticas têm inúmeras aplicações (SEHERER; FIGUEIREDO NETO, 2005). A maior desvantagem dos tratamentos quimioterápicos do câncer é que eles não são específicos. As administrações intravenosas de drogas terapêuticas levam a uma distribuição geral, em todo o organismo. Por serem de natureza não específica, essas técnicas causam uma série de efeitos colaterais bem conhecidos durante a quimioterapia. Portanto, o uso de nanopartículas magnéticas para entrega das drogas nos tumores alvo, é visto como um meio potencial para aumentar a eficácia e reduzir os efeitos colaterais associados à quimioterapia. Podendo reduzir a distribuição sistêmica em combinação com a possibilidade de administrar doses inferiores, aproveitando de forma mais precisa as doses de compostos citotóxicos utilizados nestes tratamentos alvo (Figura 3) (ESTELRICH et al., 2015).

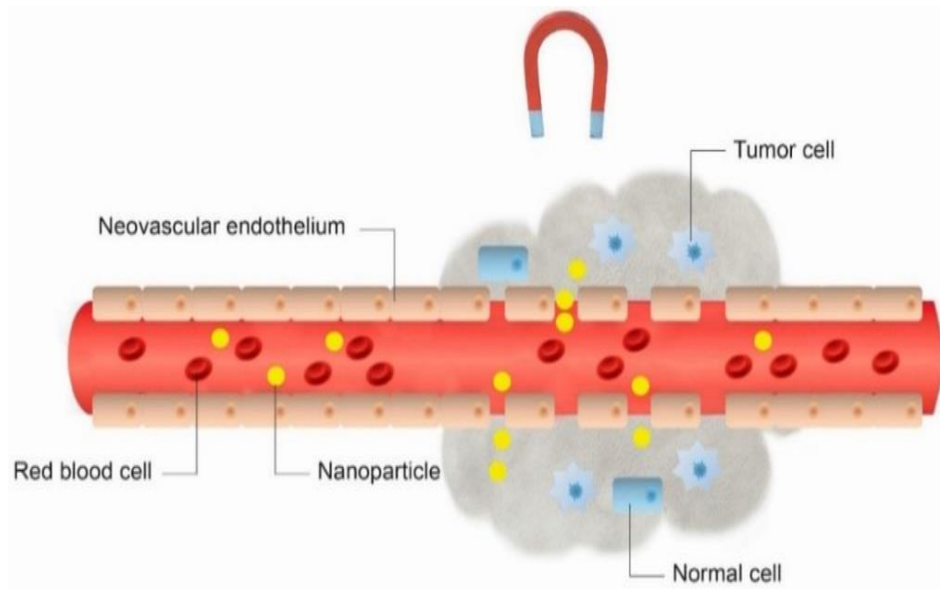


Figura 3 Representação esquemática do método de direcionamento magnético de drogas a tumores. As nanopartículas ultrapassam os poros nas paredes dos vasos sanguíneos que passam pelo tumor

Fonte: Estelrich et al. (2015).

2.5 PMMA – Poli(Metil Metacrilato)

Segundo Li et al. (2003), o PMMA é um importante membro da família dos poli(acrílico ester), possui propriedades muito interessantes, como alto grau de transparência óptica, alta resistência e uma excelente estabilidade dimensional, sendo obtido por polimerização do monómero metilmetacrilato (Fig. 4). Devido a essas propriedades, o PMMA pode ser considerado uma alternativa ao vidro.

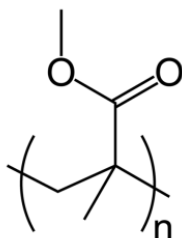


Figura 4 Monômero de PMMA (polimetilmetacrilato)

É um material rígido, que possui alta resistência à tração, compressão e flexão, contudo, isso o torna satisfatório para uso em diversas aplicações. Também é resistente ao risco quando usado em revestimentos especiais (BORA, 2014). Além disso, possui resistência à hidrólise, tanto em meio ácido quanto básico. São resistentes a muitos reagentes inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e solventes não polares (GROSS et al., 2007).

O PMMA pode ser empregado em reposições de vidro, lentes intraoculares, próteses dentárias. No desenvolvimento de novos biomateriais, o PMMA é recentemente popular. Embora seus componentes básicos sejam os mesmos, pequenas mudanças no meio criam variações em suas propriedades. O PMMA pode servir como um agente de liberação controlada de antibióticos e pode ser eliminado sem qualquer dano ao organismo (LANDUYT, 2007).

Um grande número de polímeros é usado em diferentes aplicações, por possuir boas propriedades mecânicas e por ser um material elástico, o PMMA se mostra de grande interesse nas áreas de biomateriais, para aplicações como cartilagens e ligamentos, assim como cimentos ósseos (RAMAKRISHNA et al., 2001). A Figura 5 mostra algumas aplicações não só do PMMA, mas também de outros polímeros semelhantes.

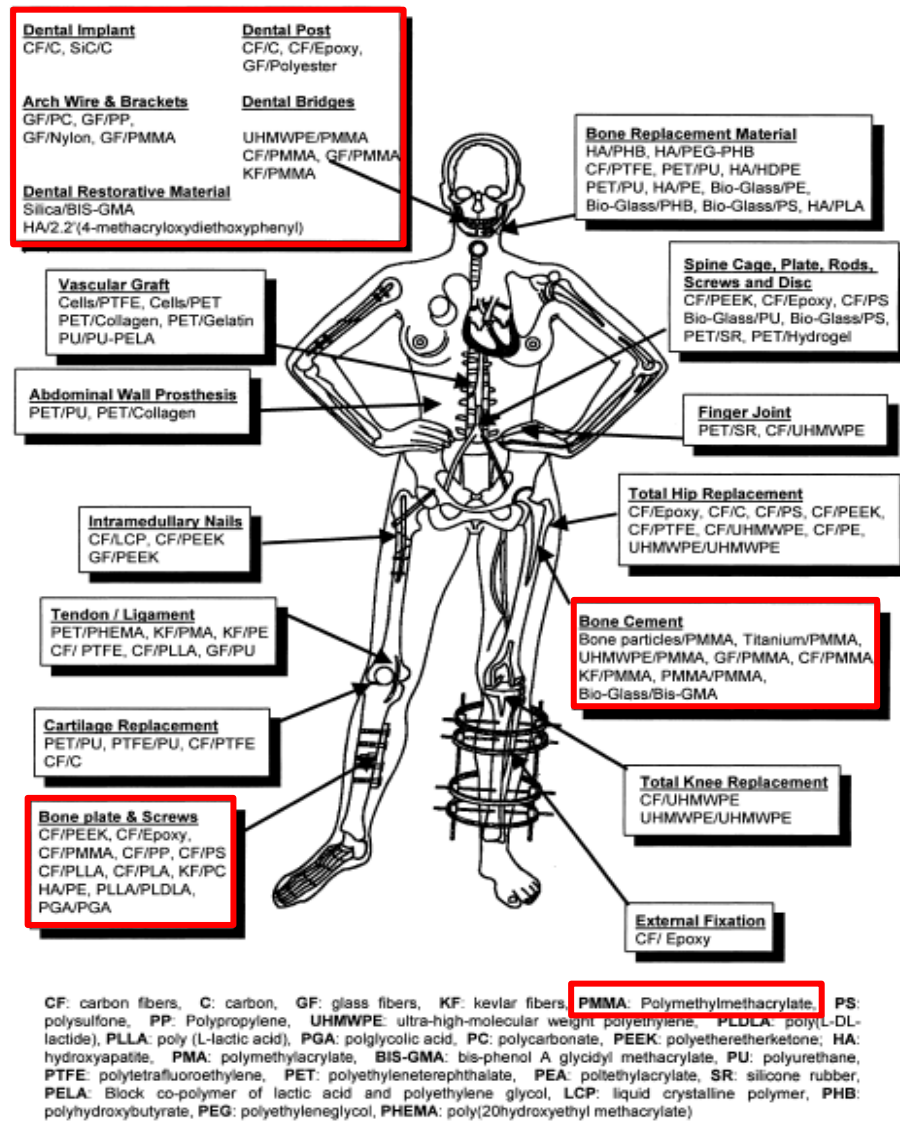
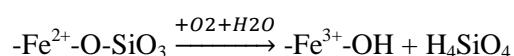


Figura 5 Várias aplicações de diferentes biomateriais compósitos de polímeros
Fonte: Ramakrishna et al. (2001).

2.6 Óxidos de Ferro

Sendo o quarto elemento mais abundante da terra, o ferro compõe 35% da massa total do planeta. Ele está presente em quase todos os tipos de solos e rochas, na crosta terrestre é encontrado na forma de Fe^{2+} e rapidamente se oxida à Fe^{3+} na superfície. A hematita, goethita e magnetita são os principais minérios de ferro de ocorrência natural e as diversas propriedades desses óxidos representam grande interesse na química, sendo que as características magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas os tornam muito importantes para a ciência e tecnologia (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Segundo Schwertmann e Cornell (2000), os óxidos e hidróxidos de ferro são introduzidos no ambiente (hidrosfera, biosfera) da litosfera (crosta terrestre) por intemperismos rochosos. Em rochas primárias, a maioria do Fe está como silicatos Fe^{2+} como os piroxênios, anfibólios, biotita e olivina, também pode ser encontrado em sulfuretos (FeS_2) e carbonatos como siderita (FeCO_3). Durante os intemperismos na superfície, em presença de água e oxigênio, os silicatos são decompostos por oxidação e hidrólise:



Os óxidos de ferro em superfícies naturais do ambiente são mal cristalizados. Os cristais possuem tamanhos >100 nm, não apresentam morfologia definida, possuem defeitos e impurezas. Esses resultados estão provavelmente relacionados à formação em baixas temperaturas e ambientes contaminados. Devido à sua forte coloração, que varia entre o vermelho e o amarelo, e sua alta área superficial, pequenas concentrações de óxido de ferro são capazes de colorir os solos e rochas em que estão misturados (Schwertmann;

Cornell, 2000). A seguir são apresentados os principais óxidos de ferro existentes.

2.6.1 Magnetita - Fe_3O_4

A magnetita é um mineral ferrimagnético de cor preta, que contém ambos os íons férricos, Fe^{2+} e Fe^{3+} , no entanto, Schwertmann e Cornell (2000) ressaltam que ela não é termodinamicamente estável em contato com O_2 atmosférico. No solo é comumente encontrada nas rochas, e juntamente com a titanomagnetita, é responsável pelas propriedades magnéticas das rochas – Figura 6 - (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Podem ser formados em superfícies do ambiente por processos biológicos e têm sido detectados em várias biotas incluindo bactérias (Bactérias magnetotáticas), abelhas e pombos. As bactérias magnetostáticas têm sido identificadas em ambientes marinhos e em solos (FASSBINDER; STANJEK; VALI, 1990).

A magnetita é o óxido magnético mais abundante nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura, a qual possui magnetização de saturação teórica (σ) de $100 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006). As propriedades magnéticas e elétricas são funções não só de seus raios iônicos e de valência, mas também, das propriedades químicas e morfológicas, estequiométricas e do tamanho das partículas (LIU; GAO, 2006).



Figura 6 Magnetita Bruta

2.6.2 Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A maghemita é o segundo óxido de ferro mais estável. Nanopartículas desse óxido são empregadas na biomedicina, devido ao seu magnetismo e podem ser manipuladas por campos externos, que são biocompatíveis e não tóxicos aos humanos (GRAU-CRESPO; AL-BAITAI; SAAUDONE; LEEUW, 2010).

A maghemita é um mineral ferrimagnético de cor cinza escuro, sua estrutura é similar à da magnetita (estrutura cúbica), porém a principal diferença é a presença de Fe^{3+} como o único cátion na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 7). Ocorre em solos como um produto de intempéries de magnetita ou como produto do aquecimento de outros óxidos de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).



Figura 7 Maghemita retirada da natureza

A maghemita é ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho das partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006).

Segundo relatado nos estudos de Kawashita e colaboradores (2008), microesferas ferrimagnéticas de maghemita com diâmetro entre 20-30 μm , mostram geração de calor ao serem submetidas a um campo magnético alternado, que é adequado para a aplicação em tratamentos hipertérmicos do câncer. Na Figura 8, pode-se observar as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que podem confirmar a dispersão das nanopartículas de maghemita sobre as microesferas de óxido de silício.

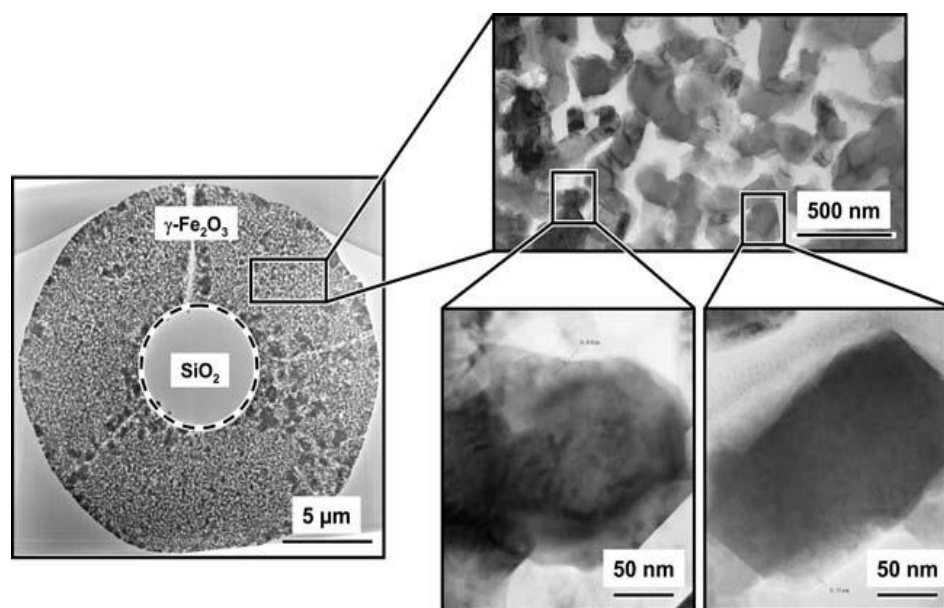


Figura 8 Microesferas ferrimagnéticas de maghemita

Fonte: Kawashita et al. (2008).

2.6.3 Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A hematita possui a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas cristalinas diferentes. A Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados (Figura 9). Ela é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – Maghemita - que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal.

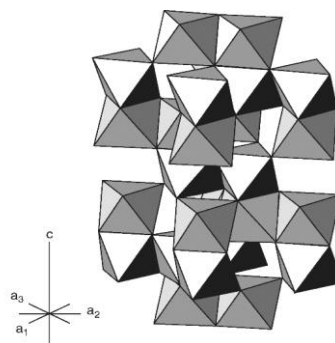


Figura 9 Estrutura cristalina da Hematita

Fonte: Chesworth (2008)

A hematita é um óxido ferromagnético à temperatura ambiente, no entanto, essa propriedade se apresenta de forma muito fraca, o que é muito diferente da magnetita e da maghemita, no solo é encontrada com coloração vermelha (Figura 10) (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006).



Figura 10 Hematita Bruta

2.6.4 Goetita α -FeOOH

A goetita é um mineral do grupo dos oxidróxidos. Ela possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três O^{2-} e três OH, formando octaédricos. É antiferromagnética e termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a 200 °C sofre desidroxilação formando hematita (α - Fe_2O_3) (LIU; GAO, 2006; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A goetita é o tipo de material mais difundido em sistemas naturais. Este óxido é normalmente encontrado na natureza como partículas de tamanho pequeno (Figura 11). Por isso os óxidos derivados dela são bons desenvolvedores de nanopartículas.



Figura 11 Goetita bruta

2.6.5 Ferroxita δ -FeOOH

A Ferroxita é um óxido de ferro relativamente raro com propriedades termodinâmicas pouco conhecidas. Em ocorrências naturais, é sempre de grão fino (Figura 12), embora as amostras com tamanho de partículas maiores e uma melhor cristalinidade podem ser sintetizadas em laboratório.



Figura 12 Pequenas partículas de ferroxita

O δ -FeOOH é um polimorfo com vários oxidróxidos de ferro conhecidos com a mesma estrutura cristalográfica que CdI_2 . O ferromagnetismo comumente observado no δ -FeOOH é causada pelas vacâncias nos planos alternados do Fe e/ou devido ao efeito de tamanho finito visto nesse material em dimensões de nanoescala (CHAGAS et al., 2013). Cornell e Schwertmann (2000), relatam a existência de um composto presente na natureza, sob o nome mineral de ferroxita, que possui célula unitária hexagonal com $a = 0,294 \text{ nm}$ e $c = 0,456 \text{ nm}$.

2.7 Híbridos PMMA-Óxido de ferro

O desenvolvimento de híbridos baseados em PMMA e óxidos de ferro têm desencadeado nos últimos anos diversos estudos, especialmente com magnetita e maghemita, em razão das propriedades magnéticas de ambos.

Os primeiros estudos descrevem as tentativas de Ninjbadgar, Yamamoto e Fukuda (2004) e Banert e Peuker (2006) de transferir nanopartículas de magnetita e maghemita para matrizes poliméricas: com presença do superparamagnetismo, quando nanopartículas apresentam magnetização após exposição a um campo magnético. De acordo com os estudos, só seria garantida

essa propriedade em polímeros modificados se houvesse uma máxima dispersão de óxido de ferro na superfície. Neste estudo, o PMMA foi considerado um bom agente dispersante das nanopartículas de magnetita.

O processo de síntese de um híbrido envolve três etapas. Inicialmente, os componentes em nanoescala são pré-tratados com modificadores adequados de superfície, como, xileno, ácido oleico ou CDS (clorometil-feniletil-dimetilclorosilano); o segundo passo consiste na dispersão dos aditivos modificados sobre os monômeros; e em terceiro, na polimerização em massa ou solução (NINJBADGAR; YAMAMOTO; FUKUDA, 2004; ZOU; WU; CHEN, 2008). Este processo é chamado de polimerização *in situ*. Park, Hong e Choi (2009), mostraram através da Figura 13, as etapas da polimerização *in situ* na formação de um híbrido PMMA-magnetita. O óxido foi modificado com ácido oleico, para, posteriormente, o monômero correspondente ser adicionado ao PMMA.

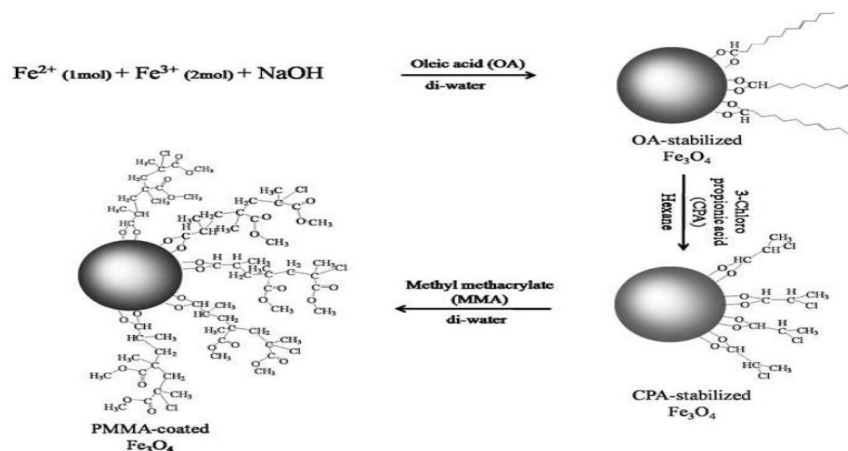


Figura 13 Rota de síntese do PMMA-Fe₃O₄

Fonte: Park, Hong e Choi (2009).

Para a maghemita, a primeira etapa consistiu na reação de enxerto, em que o CDS foi utilizado, e em seguida, a segunda etapa foi a polimerização por meio de uma polimerização radicalar, como mostra a figura abaixo.

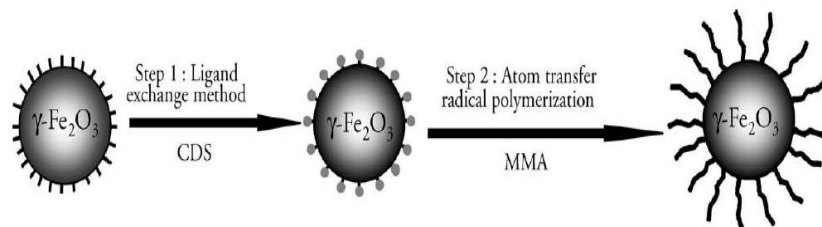


Figura 14 Representação da síntese do híbrido $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$

Fonte: Ninjbadgar, Yamamoto e Fukuda (2004).

O método de polimerização *in situ* é o mais promissor na preparação de nanocompósitos. Uma das suas vantagens é que o processo de incorporação do polímero na fase inorgânica é iniciado com a difusão do monômero, ou mesmo na propagação do crescimento das cadeias, ao invés da difusão ao longo das cadeias poliméricas como é o caso da intercalação no estado fundido, produzindo em muitos casos, nanocompósitos intercalados. Por outro lado, o processo de agitação utilizando ultrassom tem sido empregado para favorecer a dispersão de nanopartículas em escala nanométrica no monômero, que é o meio reacional com melhor homogeneidade comparado com a agitação magnética. A eficiência da agitação utilizando ultrassom determina um processo importante na síntese de PMMA/óxido de ferro para aplicação industrial e médica (PRADO; BARTOLI; ITO, 2015).

2.8 Caracterização de materiais

Um novo ramo de estudo na química tem sido desenvolvido para analisar a composição e estrutura dos materiais, a Química de Materiais é voltada à síntese, caracterização, avaliação de propriedades e estudo de aplicações dos compostos. O principal objetivo está direcionado à utilização dos fundamentos químicos para criação, compreensão e desenvolvimento de compostos que permitem a criação de novos materiais visando aplicações tecnológicas ou melhorias significativas em tecnologias já existentes (ZARBIN, 2007).

As técnicas instrumentais de análise são utilizadas para fazer a caracterização de materiais, visando compreender os diferentes aspectos relacionados à sua composição e estrutura, que estão diretamente ligadas às propriedades químicas e físicas. Sendo que as propriedades físicas e químicas estão vinculadas a propriedades mecânicas, ópticas, catalíticas, entre outras. Desta forma a caracterização auxilia na determinação da aplicabilidade dos compostos estudados (ZARBIN, 2007).

2.8.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

É uma técnica baseada na investigação das frequências relacionadas às vibrações dos átomos e moléculas, sendo usada a radiação na região do infravermelho pela interação energética desse tipo de radiação com os modos vibracionais das moléculas (STUART, 2004).

A espectroscopia na região do IV é amplamente utilizada para identificar e caracterizar moléculas orgânicas e inorgânicas, através da análise em espectros com regiões e frequências de grupos conhecidos, o que possibilita a determinação da presença de ligações químicas características de cada

composto. Para isso, são utilizadas tabelas de correlação e comparação com outros espectros de bancos de dados presentes nos *softwares* utilizados (STUART, 2004).

2.8.2 Difração de Raios X

Dentre várias técnicas para análise da química de materiais, a difração de raios X é a mais indicada para determinar as fases cristalinas de materiais sólidos cristalinos. É possível determinar as fases cristalinas de um sólido quando os átomos estão ordenados. Quando um cristal é exposto a um feixe de raios X, o mesmo interage com os átomos presentes na amostra, originando o fenômeno da difração.

Um cristal é definido como um arranjo ordenado e periódico de átomos, formando o sólido ou parte dele. Esta repetição periódica é chamada de célula unitária, que acontece devido à coordenação atômica no interior do material (rede cristalina), que busca minimizar a energia contida no cristal e que também pode ser responsável pela conformação externa do cristal. Por isso os sólidos cristalinos se diferenciam dos sólidos amorfos - não apresentam estrutura cristalina definida - dos gases e líquidos, pois estes não possuem periodicidade definida de seu arranjo atômico (CALLISTER; RETHWISH, 2009). principal limitação da técnica, é o fato de ela não se aplicar a materiais sólidos totalmente amorfos como os vidros ou alguns polímeros nem a líquidos ou gases (SMART; MOORE, 2005).

Essa técnica é usada principalmente para obter informações sobre o arranjo estrutural dos átomos constituintes de um sólido, também informar se a amostra possui características de um sólido cristalino ou amorfo pela presença ou ausência de picos no difratograma. A correlação empírica dos difratogramas obtidos com os armazenados num banco de dados permite fazer a identificação

de cada plano. No entanto, se a amostra possuir diferentes componentes cristalinos, a identificação torna-se mais complexa (SMART; MOORE, 2005).

A difração de um feixe de raios X por um material cristalino é constituída pelo processo de interferência construtiva causada pela incidência de um feixe de raios X em direção a um material com estrutura atômica periodicamente arranjada. Essa interferência construtiva ocorre apenas nas direções de empalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg, quando o espalhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda, pode-se ter uma ilustração de como isso acontece observando a Figura 15 (DHANJAL; YOUNG; STORER, 2006).

A lei de Bragg diz que a difração ocorrerá quando a diferença dos caminhos percorridos por dois feixes distintos for um múltiplo do comprimento de onda, d . A interferência construtiva ocorre quando o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe difratado, θ , satisfaz a lei de Bragg: $\lambda = 2d\sin\theta$, em que λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e d é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada 15 (DHANJAL; YOUNG; STORER, 2006).

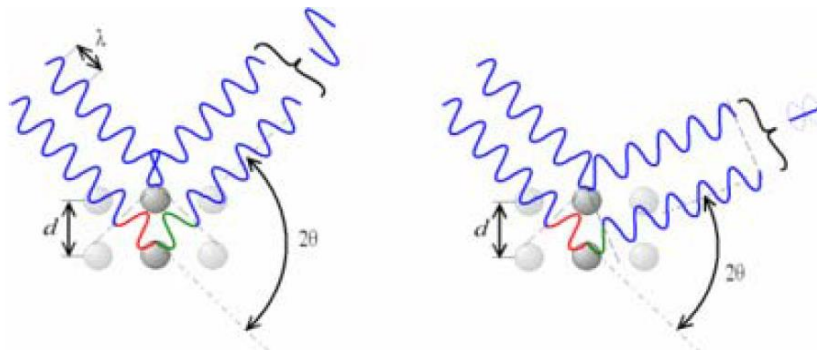


Figura 15 Difração de raios X, interferência construtiva e interferência destrutiva

Fonte: Dhanjal, Young e Storer (2006).

A difração de raios X é um conveniente método para determinar o tamanho dos cristalitos em um bulk de materiais. Segundo Monshi et al. (2012), o primeiro cientista a publicar esses resultados foi Paul Scherrer (1918), o que incluiu a conhecida Equação de Scherrer. Foi definido também que “tamanho de cristalito” não é o mesmo que “tamanho de partícula”, e a difração de raios X é sensível ao tamanho de cristalito no interior das partículas. A partir da fórmula de Scherrer, o tamanho dos cristalitos é dado por, L:

$$L = K\lambda/\beta.\cos\theta$$

Em que λ é o comprimento de onda de raios X em nanômetros (nm), β é a largura do pico de difração, a meia altura resultante de pequenos tamanhos de cristalitos, valores dados em radiano e K é uma constante relacionada com a forma do cristalito, normalmente vale 0,9 (MONSHI et al., 2012).

2.8.3 Análises térmicas

As técnicas para análises térmicas envolvem a medida da variação de propriedades físicas como, a massa, a temperatura, entre outras, que são referentes à substância analisada e dos possíveis produtos formados; em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra é controlada, podendo ser aquecida ou resfriada, em uma atmosfera específica (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

Diferentes técnicas de análises térmicas, são usadas para analisar as propriedades dos materiais durante a alteração de temperatura (geralmente, aquecimento). A Análise Termogravimétrica (TG ou TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) utilizam como propriedade física variante a variação de massa (%m) e diferença de temperatura (ΔT) em função do tempo ou temperatura. Essas técnicas servem para avaliar diferentes processos químicos,

como decomposição, oxidação, mudança de fase, dentre outros (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

As propriedades físico-químicas de uma substância são alteradas quando ela é aquecida, isso pode ser demonstrado pelas funções derivadas da termodinâmica e equações químicas envolvidas no processo, o que descreve as propriedades do sistema. A partir de conceitos físico-químicos, pode-se identificar e prever os processos que ocorrem com o aquecimento da amostra, sob atmosfera controlada. A técnica TG avalia a variação da massa da amostra em relação ao aquecimento, essa variação pode ser consequência de reações que envolvem somente a amostra, ou entre ela e gases introduzidos durante a análise. Já a DTA, avalia a diferença de temperatura entre a amostra e um composto de referência inerte, em que a amostra pode também, como na TG, sofrer reações isoladamente ou com gases reagentes (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

As análises por TG são limitadas a reações de decomposição, oxidação e desidratação e a processos de transições de fase, aplicadas no estudo de composição e perfis de decomposição. Os dados de decomposição, nas análises TG, de algumas substâncias são característicos e podem identificá-las através de comparações com padrões já conhecidos. Em materiais compósitos servem para investigar a composição, em que os padrões de decomposição dos compostos são variados, podendo determinar a porcentagem de cada composto (IONASHIRO, 2004).

Os gráficos derivativos elucidam informações de difícil identificação, como a quantidade de etapas presentes durante os processos envolvidos. A técnica DTA é utilizada para o estudo de transições de fase, pontos de cristalização e fusão, estabilidade térmica e ainda temperaturas de decomposição. Ela está limitada a análises qualitativas, pois embora seja capaz de medir as temperaturas nas quais ocorrem diversos fenômenos, é incapaz de determinar a energia associada a cada evento (IONASHIRO, 2004).

2.9 Química computacional

Com o desenvolvimento da Química Teórica e o avanço dos computadores, os métodos teóricos têm se tornado uma ferramenta indispensável na pesquisa em química. Uma das grandes vantagens dos métodos computacionais é seu baixo custo frente a métodos experimentais, pois evitam repetição de análises e reações, e gastos com reagentes e materiais, visto que simulações podem ser feitas para aperfeiçoar e compreender processos, reações, interações intra e intermoleculares etc. A aplicação de métodos computacionais para solucionar problemas químicos estende-se às áreas onde a química desempenha um importante papel.

Os cálculos teóricos permitem prever a energia envolvida nos processos químicos, calcular com precisão a geometria, estabelecer a superfície potencial de moléculas, determinar estados de transição, intermediários e, enfim, descrever todo o caminho de uma reação, com um elevado grau de precisão (SZABO; OSTLUND, 1989).

Os métodos teóricos possuem limites como qualquer técnica experimental, devido ao alto custo computacional e à necessidade de se levar em conta a correlação eletrônica no estudo de certos sistemas químicos. A teoria do Funcional de Densidade tem se mostrado extremamente eficiente comparada a outras metodologias.

Uma das características mais interessantes da DFT é o fato de que ela tem como variável básica a densidade eletrônica do sistema, ou seja, uma propriedade observável do sistema. Neste sentido, a metodologia do funcional de densidade tem sido cada vez mais regada para sistemas moleculares encontrados nas áreas farmacêuticas, agroquímica, biotecnologia e na ciência de materiais poliméricos. Também na obtenção de dados termodinâmicos, estruturas moleculares, campos de forças e frequências, estruturas de estados de transição,

espectroscopia ultravioleta, EPR (ressonância paramagnética eletrônica), fotoeletrônica e NMR (ressonância magnética nuclear), bem como, na determinação de barreiras de ativação, momentos de dipolos e outras propriedades eletrônicas.

2.10 DFT – Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory ou DFT), que usa a densidade eletrônica como variável fundamental (em vez da função de onda), é a base de uma nova classe de métodos de cálculo da estrutura eletrônica, em plena expansão e com grandes potencialidades (ALCÁCER, 2007).

Logo após seu desenvolvimento, a DFT foi acolhida com grande expectativa na Física do Estado Sólido, encontrando aplicações importantes no estudo de metais, semicondutores, etc. A sua introdução na Química foi mais lenta. A DFT permitiu o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia em que os computadores são usados para nos ajudar a compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. É também uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como a nanotecnologia, a biotecnologia, o desenvolvimento de novos materiais, etc.

A teoria do funcional de densidade descreve os estados eletrônicos de átomos, moléculas e materiais em termos de densidade eletrônica tridimensional do sistema, sendo uma grande simplificação da teoria das funções de onda. Essa teoria tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Problemas que eram tratados por métodos *ab initio* Hartree-Fock ou pós-Hartree-Fock são, agora, tratados pela DFT, o que possibilita em alguns casos, maior concordância com os dados experimentais disponíveis (CRAMER; TRUHLAR, 2009).

O método DFT apresenta a vantagem de ser relativamente rápido, com uma precisão similar a outros métodos convencionais de maior demanda computacional. Isso se deve ao fato de que, usando a densidade eletrônica, a integral para repulsão de Coulomb necessita ser feita somente sobre a densidade eletrônica, que é uma função tridimensional, como N^3 , em que N é o número de funções de bases. Já os métodos *ab initio* escalam acima de N^4 (KIRKPATRICK; GELATT; VECCHI, 1983). Além de, se comparado aos métodos HF e semiempíricos, os métodos baseados na DFT apresentam a vantagem da inclusão implícita da correlação eletrônica no cálculo.

Por essas e outras vantagens, a DFT é utilizada com sucesso na obtenção de dados termodinâmicos, estruturas moleculares, campos de forças e frequências, estruturas de estados de transição, espectroscopia ultravioleta, EPR (ressonância paramagnética eletrônica), fotoeletrônica e NMR (ressonância magnética nuclear), incluindo também a determinação de barreiras de ativação, momentos de dipolos e outras propriedades eletrônicas (JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1984; BECKE, 1993).

Sendo assim, a DFT tem origens na teoria estatística dos átomos, mostrada por Thomas e Fermi, em que a energia cinética e a energia de Coulomb dos elétrons são expressas somente pela densidade (BACH; SIEDENTOP, 1991; THOMAS, 1927).

O conceito dos orbitais, elétrons independentes se movendo num campo médio, serve para basear os métodos de cálculo da estrutura eletrônica da matéria (átomos, moléculas e sólidos). A teoria supõe que os elétrons se movem de forma independente uns dos outros, no campo dos núcleos, considerados fixos (aproximação de Born-Oppenheimer) e num campo médio, das interações com outros elétrons. Um conjunto de orbitais ocupados e orbitais vazios (orbitais virtuais) descreve a estrutura eletrônica de um sistema, as quais são funções monoelétrônicas. As energias dos orbitais são representadas em

diagramas de níveis, que podem ser ocupados por um ou dois elétrons, neste caso, com *spins* opostos (ÁLCACER, 2007).

Nos métodos de Hartree-Fock (HF), define-se uma função de onda polielétronica, para os estados estacionários que pode ser calculada, em princípio, pela resolução da equação de Schrödinger não relativística:

$$\mathbf{H} \psi = \mathbf{E} \psi$$

Sendo H o hamiltoniano que armazena os termos da energia cinética dos elétrons, a atração dos elétrons com o núcleo, as interações entre os elétrons e no caso de moléculas, a repulsão entre os núcleos.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) usa a densidade eletrônica (ρ) como varável fundamental, no lugar da função de onda (ψ e, é a base de uma nova classe de métodos de cálculos da estrutura eletrônica (ÁLCACER, 2007).

Pela função de onda é possível calcular várias propriedades moleculares e calcular mapas de distribuição da densidade eletrônica. Os postulados da mecânica quântica estabelecem que, embora a função de onda não tenha significado físico, pode-se definir uma quantidade física, a densidade eletrônica, ρ , que tem um valor definido, $\rho(\mathbf{r})$, em cada ponto de coordenadas \mathbf{r} e que, na teoria dos orbitais pode ser associada a orbitais moleculares, sendo

$$\rho_i(\mathbf{r}) = n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

ou

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N$$

O $\rho(\mathbf{r})$ determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro do elemento de volume $d\mathbf{r}_1 = d\mathbf{s}_1$, mas com *spin* arbitrário,

enquanto os outros $N-1$ elétrons têm posição arbitrária e *spin* no estado representado por ψ (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

De acordo com Koch e Holthausen (2001) $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de probabilidade, mas é conhecida como densidade eletrônica. Pode-se observar que a integral múltipla, representa a probabilidade de um elétron particular estar dentro do elemento de volume $d\mathbf{r}_1$. No entanto, uma vez que os elétrons são indistinguíveis, a probabilidade de encontrar um elétron nesta posição está apenas a N vezes a probabilidade de um determinado elétron em particular. Claramente, $\rho(\mathbf{r})$ é uma função não negativa de apenas três variáveis espaciais que desaparece no infinito e se integra ao número total de elétrons:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \text{ e } \int \rho(r) d\mathbf{r}_1 = N$$

Ao contrário da função de onda, a densidade de elétrons é observada e pode ser medida experimentalmente, ex. por Difração de Raio-X (Figura 15). Uma característica importante é que, em qualquer posição de um átomo, $\rho(\mathbf{r})$ exibe um máximo com um valor finito, devido à força de atração exercida pela carga positiva do núcleo.

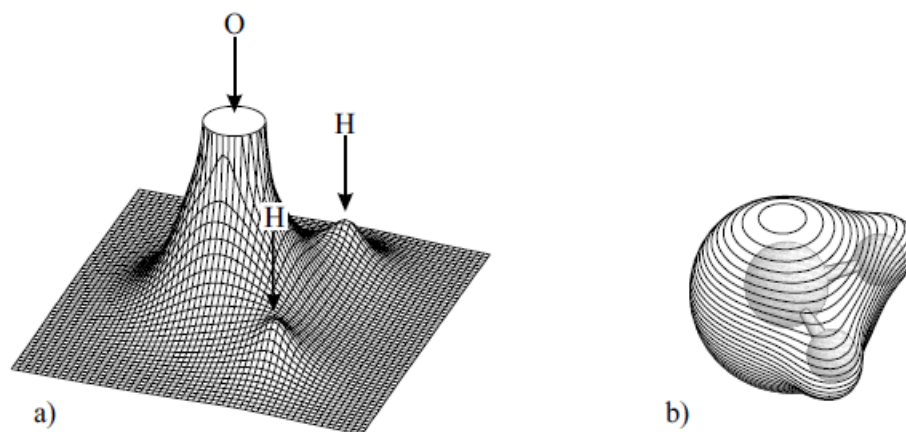


Figura 16 Representação da densidade eletrônica da molécula de água. (a) mapa de relevo que mostra valores de $\rho(\mathbf{r})$ projetada no plano, contém o núcleo (valores grandes próximo do átomo de oxigênio); (b) forma molecular tridimensional representada por um envolvimento da densidade eletrônica.

Fonte: Koch e Holthausen (2001).

As propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, isto é, funções de outra função, a qual neste caso é a densidade eletrônica. A DFT está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis para estudos de química computacional e física do estado sólido.

A Teoria do Funcional da Densidade é alicerçada em dois teoremas que foram propostos por Hohenberg e Kohn em 1964, que podem ser provados da seguinte forma. Se considerarmos um sistema que contenha N elétrons, sendo que $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ o vetor posição do i -ésimo elétron. (HOHENBERG; KOHN, 1964)

Teorema 1. O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sendo pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Teorema 2. A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + V | \psi \rangle$$

Como a energia total é observável, pode-se escrevê-la em termos de $\rho(\mathbf{r})$, isto é, $E[\rho]$. Ao minimizar este funcional, é obtido o estado fundamental do sistema e a sua densidade. A partir da densidade podemos calcular qualquer outra propriedade. No entanto, Hohenberg e Kohn disseram apenas que os funcionais existem, e não sua forma analítica exata. Existem aproximações razoáveis para $E[\rho]$, a mais conhecida é a chamada teoria de Thomas-Fermi. Nesta teoria, que curiosamente surgiu muito antes da teoria dos funcionais da densidade, todas as componentes da energia são escritas em função de $\rho(\mathbf{r})$. Embora a teoria de Thomas-Fermi seja capaz de explicar muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atômicas – que estão no centro da teoria atômica e molecular (MARQUES; BOTTI, 2006).

Para conseguir descrever camadas atômicas, Walter Kohn juntamente com Lu Sham construíram um sistema de elétrons “fictícios”, em que os “elétrons” não interagem uns com os outros, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original. Para isso, submetemos os elétrons fictícios num potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham, que deve ser escolhido de forma que esta condição seja satisfeita. Como este é um sistema de elétrons independentes, eles obedecem à equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham, muito semelhante à equação para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico criado pelo núcleo do hidrogênio, $-ke^2/|\mathbf{r}|$, é substituído pelo potencial de Kohn-Sham, $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$. Pode-se também provar que este potencial de Kohn-Sham, é um funcional da densidade, $v_{\text{KS}}[\rho](\mathbf{r})$. Este funcional é escrito como a soma das três partes – Equação (1):

$$v_{KS}[\rho](\mathbf{r})=v_{ext}(\mathbf{r})+v_{Hartree}[\rho](\mathbf{r})+v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \quad (1).$$

O primeiro termo representa o potencial externo, que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O segundo, o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas-Fermi, leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre os elétrons e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. Claramente, o problema agora é encontrar boas aproximações para este último termo (MARQUES; BOTTI, 2006).

A aproximação mais simples para $v_{xc}[\rho](\mathbf{r})$, a Aproximação da Densidade Local (LDA, de *Local Density Approximation*), foi proposta por Kohn e Sham. A LDA é baseada no paradigma mais utilizado em Física do Estado Sólido, o gás homogêneo de elétrons, um sistema idealizado no qual os núcleos atômicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante. Com esta aproximação, as equações de Kohn-Sham são pouco mais difíceis de resolver do que do átomo de hidrogênio. Os cálculos não podem ser efetuados analiticamente, com uma caneta e um papel. Mas as equações são facilmente resolvidas num computador. Apesar da sua simplicidade, a LDA dá resultados espantosos (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Para sólidos, a LDA fornecia melhores resultados do que qualquer outra teoria existente até os anos 80. Por isso se tornou um método padrão para calcular propriedades mecânicas, eletrônicas, etc. Já se passaram cerca de quarenta anos desde a invenção da LDA. Desde então já foram propostas inúmeras outras aproximações para o potencial de troca e correlação.

As mais populares para o estudo de sólidos são as chamadas Aproximações Generalizadas de Gradientes (GGA, de *Generalized Gradient Approximation*), aproximações um pouco mais complexas do que a LDA, já que

envolvem o gradiente da densidade de carga total. Que tem a seguinte fórmula funcional – Equação (2):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (2)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} . Atualmente, as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew, Burke e Ernzenhof (1996; 1997), dentre outros.

2.10.1 Sistemas Periódicos

A grande aspiração em física dos materiais, desde a formulação da Mecânica Quântica numa base mais sólida, tem sido explicar as propriedades elétricas, térmicas, óticas e magnéticas dos sólidos, conhecendo-se somente seus constituintes primários, os átomos. Na busca do conhecimento microscópico da matéria, baseado no paradigma da Mecânica Quântica, vários métodos foram desenvolvidos e têm grande sucesso. Isto é bem representado pelos avanços obtidos para explicar propriedades eletrônicas e estruturais dos novos materiais e dos materiais complexos cujo arranjo atômico é formado por muitos átomos em configurações desordenadas. Uma aproximação fundamental, que está presente em todos os métodos de obtenção das propriedades eletrônicas e vibracionais dos materiais, é a aproximação de Born-Oppnheimer, que estabelece uma descrição individual dos movimentos dos núcleos e dos elétrons. Os elétrons movem-se mais rápido e, sofrem pouca influência dos movimentos provenientes dos núcleos (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

Um cristal é um sistema de infinitos pontos¹ com arranjos regulares em todo o espaço, que constituem a chamada rede de Bravais. Pode-se separar desses pontos da rede um conjunto mínimo que forme um sólido geométrico, denominado célula unitária, que se repete periodicamente no espaço, como nota-se na Figura 16, a repetição da célula unitária nos três eixos cartesianos (x, y, z) é o que faz um sólido ser periódico (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; CARACELLI, 2011).

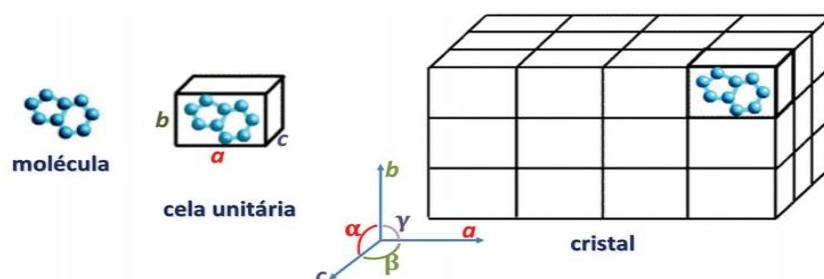


Figura 17 Uma célula unitária tem dimensões $a \times b \times c$. Os ângulos entre os eixos a, b e c são α, β e γ . A célula unitária é a unidade que, repetida por translação nas três direções, gera o cristal 3D

Fonte: Caracelli (2011).

Uma rede cristalina é idealizada como sendo repetição periódica de “pontos” no espaço infinito. Além do número de átomos ser infinito, o número de estados eletrônicos para lidar também é infinito. Então, um grupo espacial é um grupo infinito. Entretanto, um cristal real é finito, apesar do número de seus “pontos” (ou células unitárias) ser muito grande.

A estrutura eletrônica de um cristal infinito é definida por uma estrutura de bandas, o que dá energias de orbitais de elétrons por cada ponto em k -espaço, chamado a zona de Brillouin. Uma vez que os cálculos *ab initio* e semi-

¹ Cada um desses pontos pode ser composto de um conjunto de vários átomos denominados base.

empíricos calculam energias de orbitais, podem também ser aplicados para cálculos de estrutura de banda. No entanto, se para calcular a energia para uma molécula é demorado, é ainda mais demorado para calcular as energias de uma lista de pontos na zona de Brillouin (RAMACHANDRAN; DEEPA; NAMBOORI, 2008).

2.11 Programa ADF

O programa Amsterdam Density Functional (ADF) é um programa de química computacional utilizado para compreender e prever a estrutura química. Tem sido desenvolvido desde os anos 70, e desde então vem sendo melhorado, através das pesquisas de grupos em Química Teórica de Amsterdam. O ADF permite o cálculo de mínimos de energia, os estados de transição, caminhos de reação, e as frequências harmônicas em intensidades na região do infravermelho. Possui também uma vasta gama de propriedades espectroscópicas e abrangentes ferramentas de análise de produzir uma visão valiosa na estrutura química e reatividade (SETH; ZIEGLER, 2012).

O ADF pode suportar uma variedade de funcionais de troca de correlação (XC), podendo incorporar efeitos relativísticos com o formalismo ZORA, na abordagem escalar ou com os termos de *spin*-órbita incluídos. O ADF faz uso extensivo da integração numérica, este esquema de integração faz com que seja possível avaliar todos os elementos da matriz atômica com precisão (WOLFF et al., 1999).

Os conjuntos de base são construídos, a partir de funções orbitais do tipo Slater, incluindo gradientes de energia e derivadas de segunda ordem, que permitem cálculos de mínimos de energia, estados de transição, caminhos de reação, dentre outros. Alguns efeitos como de solvatação e ambiente do campo elétrico podem ser levados em consideração, as propriedades moleculares,

incluindo os deslocamentos químicos de RMN, ESR e várias propriedades de resposta utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT) (TE VELDE et al., 2001).

REFERÊNCIAS

ALCÁCER, L. **Introdução à química quântica computacional**. Rio de Janeiro: ST, 2007. p. 191.

ALEXIS, F. et al. Nanoparticle technologies for cancer therapy. **Journal American Chemistry Society**, Washington, v. 130, n. 32, p. 10643–10647, Nov. 2010.

BACH, V.; SIEDENTOP, H. Universality of the fermi-hellmann model. **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, San Diego, v. 157, n. 2, p. 385-394, May 1991.

BALLARD, R. L. et al. Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. **European Polymer Journal**, Netherlands, v. 37, n. 2, p. 381-398, May 2001.

BANERT, T.; PEUKER, U. A. Preparation of highly filled super-paramagnetic PMMA-magnetite nano composites using the solution method. **Journal Meat Science**, New York, v. 41, n. 10, p. 3051-3056, Mar. 2006.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry: 3., the role of exact exchange. **Journal of Chemical Physical**, Melville, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, Dec. 1993.

BENVENUTTI, E. V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, Set. 2009.

BLANEY, L. Magnetite (Fe_3O_4): properties, synthesis, and applications. **Lehigh Review**, Bethlehem, v. 15, n. 5, p. 33-81, Apr. 2007.

BORA, M. O. The influence of heat treatment on scratch behavior of polymethylmethacrylate (PMMA). **Tribology International**, Poitiers, v. 78, n. 8, p. 75-83, May 2014.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISH, D. G. **Materials science and engineering**. 8. ed. Hoboken: J. Wiley, p. 209, 2009.

CARACELLI, I. Nobel em química 2011: descoberta dos Quasicristais, uma nova classe de sólidos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 206-210, out. 2011.

- CARVALHO, H. W. P. et al. Polymer–clay nanocomposites thermal stability: experimental evidence of the radical trapping effect. **RSC Advances**, Washington, v. 3, n. 45, p. 22830–22833, Sept. 2013.
- CHAGAS, P. et al. δ -FeOOH: a superparamagnetic material for controlled heat release under AC magnetic field. **Journal of Nanoparticle Research**, Netherlands, v. 15, n. 4, p. 1544, Mar. 2013.
- CHERTOK, B. et al. Iron oxide nanoparticles as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors. **Biomaterials**, Oxford, v. 29, n. 4, p. 487-496, Oct. 2008.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p. 201.
- CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 11, n. 49, p. 10757-10816, Oct. 2009.
- DARRACQ, B. et al. Novel photorefractive sol-gel materials. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 265-270, Jan. 1998.
- DHANJAL, S. K.; YOUNG, L.; STORER, P. Automatic control of cement quality using on-line XRD. **IEEE Xplore Digital Library – Cement Industry Technical Conference**, Piscataway, v. 17, p. 290-305, Apr. 2006.
- ESTELRICH, J. et al. Iron oxide nanoparticles for magnetically-guided and magnetically-responsive drug delivery. **International Journal of Molecular Sciences**, Switzerland, v. 16, n. 3, p. 8070-8101, Apr. 2015.
- FASSBINDER, J. W. E.; STANJEK, H.; VALI, H. Occurrence of magnetic bacteria in soil. **Nature**, London, v. 343, n. 1, p. 161-163, Feb. 1990.
- GRAU-CRESPO, R. et al. Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation. **J. Phys.: Condens. Matter**. London, v. 22, n. 25, p. 255401-255408, Jun. 2010.
- GROSS, S. et al. PMMA: a key macromolecular component for dielectric low- κ hybrid inorganic–organic polymer films. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 43, n. 3, p. 673-696, Jan. 2007.

HASEGAWA, R. Amorphous magnetic materials - a history. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Holland, v. 100, n. 3, p. 1-12, Nov. 1991.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 2nd ed. Sussex: J. Wiley, 1999. p. 5.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 171, Ago. 1995.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, College, v. 136, n. 3, p. 864-871, Nov. 1964.

HOUBERTZ, R. et al. Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices. **Thin Solids Films**, Illinois, v. 442, n. 1-2, p. 194-200, June 2003.

HU, Y.; CHUNG, Y. J.; MACKENZIE, J. D. Gelation kinetics of an organically modified silicate. **Journal of Materials Science**, New York, v. 28, n. 24, p. 6549-6554, Mar. 1993.

HUSSAIN, F. et al. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Computational Mathematics**, Hong Kong, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, Mar. 2006.

INNOCENZA, P.; LEBEAU, B. Organic-inorganic hybrid materials for non-linear optics. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 35, p. 3821-3831, Aug. 2005.

IONASHIRO, M. **Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz Editorial, 2004. p. 44.

JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 110, n. 6, p. 1657-1666, Mar. 1984.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, Nov. 2005.

KARUNAKARAN C.; SENTHILVELAN S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 8, n. 1, p. 95-101, Dec. 2006.

KAWASHITA, M. et al. In vitro heat generation by ferrimagnetic maghemite microspheres for hyperthermic treatment of cancer under an alternating magnetic field. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, Dordrecht, v. 19, n. 5, p.1897–1903, Oct. 2008.

KAWASHITA, M.; KAWAMURA, K.; LI, Z. PMMA-based bone cements containing magnetite particles for the hyperthermia of cancer. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 6, n. 8, p. 3187-3192, Mar. 2010.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam, v. 35, n. 7, p. 902-958, Mar. 2010.

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. **Science**, Washington, v. 220, n. 4598, p. 671-680, May 1983.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's guide to density functional theory**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH/J. Wiley, 2001. p. 19.

LACH, R. et al. Indentation fracture mechanics for toughness assessment of PMMA/SiO₂ Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 291, n. 3, p. 263-271, Jan. 2006.

LANDUYT, K. L. van. et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, Oxford, v. 28, n. 26, p. 3757-3785, May 2007.

LI, Z. et al. In vitro assessment of poly(methylmethacrylate)-based bone cement containing magnetite nanoparticles for hyperthermia treatment of bone tumor. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**. Oxford, v. 100, n. 10, p. 2537–2545, Mar. 2012

LI, J.; ZHANG, J. Z. Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. **Coordination Chemistry Reviews**, Oxford, v. 253, n. 23-24, p. 3015–3041, May 2009.

- LI, Y. et al. Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites. **Polymer International**, Lausanne, v. 52, n. 6, p. 892-898, Dec. 2003.
- LIU, H.; GAO, L. Preparation and properties of Nanocrystalline α -Fe₂O₃-Sensitized TiO₂ nanosheets as a visible light photocatalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v. 89, n. 1, p. 370–373, Sept. 2006.
- MAMMERI, F. et al. Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 35-36, p. 3787–3811, Dec. 2005.
- MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade? **Gazeta de Física**, Lisboa, v. 29, n. 4, p. 10-16, ago. 2006.
- MATSUMINE, A. et al. Novel hyperthermia for metastatic bone tumors with magnetic materials by generating an alternating electromagnetic field. **Clinical & Experimental Metastasis**, Dordrecht, v. 24, n. 3, p. 191-200, May 2007.
- MEDEIROS, E. S. et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 2: aplicações em sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 7, n. 3, p. 144-158, dez. 2012.
- MEHRABANI, S.; MAKER, A. J.; ARMANI, A. M. Hybrid integrated label-free chemical and biological sensors. **Sensors**, Switzerland, v. 14, n. 4, p. 5890-5928, Mar. 2014.
- MENG, Q. et al. Effect of interface modification on PMMA/grapheme nanocomposites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 49, n. 17, p. 5838–5849, May 2014.
- MONSHI, A. et al. Modified scherrer equation to estimate more accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, Malaysia, v. 2, n. 3, p. 154-160, Sept. 2012.
- NAAHIDI, S. et al. Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery. **Journal Controlled Release**, West Lafayette, v. 166, n. 2, p. 182-194, Dec. 2013.

NINJBADGAR, T.; YAMAMOTO, S.; TAKANO, M. Thermal properties of the γ -Fe₂O₃/poly-(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles. **Solid State Science**, Strasbourg, v. 7, n. 1, p. 33-36, Dec. 2004.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C., Óxido de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p.123-130, Nov. 2013.

PARK, B. J.; HONG, M. K.; CHOI H. J. Atom transfer radical polymerized PMMA/magnetite nanocomposites and their magnetorheology. **Colloid Polymer Science**, Berlin, v. 287, n. 4, p. 501–504, Feb. 2009.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZENHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, College, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, May 1996.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZENHOF, M. **Physical Review Letters**, College, v. 80, n. 4, p. 891, July 1997.

PEREIRA, et al. Nanostructured d-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n. 1, p. 10280–10282, June 2011.

POOLOGASUNDARAMPILLAI, G. et al. Synthesis of bioactive class II poly(γ -glutamic acid)/silica hybrids for bone regeneration. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 40, p. 8952-8961, Aug. 2010.

PRADO, B. R.; BARTOLI, J. R.; ITO, E. N. Perspectivas em nanocompósitos de PMMA/MMT obtidos via polimerização *in situ* e agitação por ultrassom. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Bilbao, v. 16, n. 5, p. 229-237. Sept. 2015.

RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. p. 172.

RAMAKRISHINA, S. et al. Biomedical applications of polymer-composites materials: a review. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 61, n. 9, p. 1189-1224, Nov. 2001.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 28, n. 11, p.1539-1641, Aug. 2003.

ROCHA, M. V. J. et al. Structural characterization, thermal properties, and density functional theory studies of PMMA-Maghemite Hybrid Material. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 35, n. 7, p. 1-10, July 2014.

RUIZ-HITZKY, E. et al. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 42, p. 9306-9321, Apr. 2010.

SANCHEZ, C. et al. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemistry Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 2, p. 696-753, Feb. 2011.

SCHROEDER, G.; LESKA, B.; KURCZEWSKA, J. Functionalized hybrid materials—from concept, through laboratory to business. **Chemk**, New York, v. 66, n. 3, p. 201-205, Jan. 2012.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. p. 99.

SCHERER, C.; FIGUEIREDO NETO, A. M. Ferrofluids: properties and applications. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 718–727, Sept. 2005

SETH, M.; ZIEGLER, T. Range-separated exchange functionals with Slater-type functions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 8, n. 3, p. 901–907, Feb. 2012.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. 3. ed. New York: Taylor & Francis, 2005. p. 342.

SOUNDRAPANDIAN, C.; SA, B.; DATTA, S. Organic-inorganic composites for bone drug delivery. **AAPS Pharmscitech**, New York, v. 10, n. 4, p. 1158-1171, Oct. 2009.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications**. New York: J. Wiley, 2004. p. 45.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**. New York: Dover, 1989. p. 39,

TANCIONI et al. Percutaneous vertebral augmentation in metastatic disease: state of the art. **The Journal of Supportive Oncology**, Morristown, v. 9, n. 1, p. 4-10, Feb. 2011

TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **Journal Computational Chemistry**, Hoboken, v. 22, n. 9, p. 931-967, Jan. 2001.

THOMAS, L. H. The calculations of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge, v. 23, n. 5, p. 542-548, Oct. 1927.

TOSKAS, G. et al. Chitosan(PEO)/silica hybrid nanofibers as a potential biomaterial for bone regeneration. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 94, n. 2, p. 713-722, Feb. 2013.

URBINA, M. C. et al. Investigation of magnetic nanoparticle-polymer composites for multiple-controlled drug delivery. **Journal Physics Chemistry C**, Washington, v. 112, n. 30, p. 11102-11108, Apr. 2008.

URSINI, O. et al. Thermal behaviour of poly(dimethylsiloxane) hybrid silicas prepared by radiation grafting. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 112, n. 2, p. 703-711, Aug. 2013.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. p. 213.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, Dez. 2007.

ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, n. 9, p. 3893-3957, Sept. 2008.

ZULFIKAR, M. A. et al. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid membrane. **Materials Science and Engineering A**, California, v. 452, n. 1-2, p. 422-426, Apr. 2007.

WENG, W. H. et al. Thermal Property of Epoxy/SiO₂ Hybrid Material Synthesized by the Sol–Gel Process. **Journal Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 91, n. 1, p. 532–537, Apr. 2004.

WOLFF, S. K. et al. Density functional calculations of nuclear magnetic shieldings using the zeroth-order regular approximation (ZORA) for relativistic effects: ZORA nuclear magnetic resonance. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 110, n. 16, p. 7689-7698, Apr. 1999.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

ARTIGO 1 Synthesis, structural characterization and thermal properties of the poly(methylmetacrilate)/feroxyhyte hybrid material: an experimental and theoretical study

Artigo formatado de acordo com o periódico Journal of Nanomaterials.

Abstract

The nanocomposites δ -FeOOH/PMMA were prepared by grafting 3-(trimethoxy-silyl)propyl methacrylate on the surface of iron oxide particles. Two hybrids with 0.5 and 2.5 wt% of feroxyhyte nanoparticles were studied. The FTIR spectrum showed the band which corresponds to covalent bonding between silane monomers and atoms of the feroxyhyte. The thermal stability of PMMA-feroxyhyte nanocomposites is higher than that of pure PMMA and it seems to be differences to feroxyhyte content. The SEM analysis conferred the size agglomerate of particles regarding the morphology of samples. The theoretical study enabled a better understanding about the interaction of the polymer with the iron oxide. The DFT based calculations reinforces the radical trapping mechanism of stabilization of nanocomposites, i.e. Fe^{2+} species might be able to accept electrons coming from the organic phase which decomposes via radical unzipping. The radical scavenge effect delays the weight loss of polymer.

Keywords: Hybrid Material. Feroxyhyte. PMMA. DFT. Radical trapping. Nanocomposites

1 Introduction

Nanocomposites are part of broad family of materials called organic-inorganic hybrid materials. The organic phase is comprised of polymers and the inorganic phase can be constituted of a wide variety of materials, such as metal nanoparticles, oxide nanoparticles, nanotubes or clays [1,2].

In nanocomposites, as in other organic-inorganic hybrids, the phases are dispersed at the molecular or nanometric level, while in microcomposites or conventional composites, inorganic fillers are dispersed at micrometric scale. This means that, in conventional composites, the phases are immiscible [3].

The use of the magnetic materials to synthesis organic-inorganic hybrids with polymer matrix have been development to explore the properties physicals and chemicals. The polymers can be modeled to afford a particular architecture and arrangement of the particles this could allow the incorporate of inorganics particles [4].

Materials that can appropriately replace live tissues are called biomaterials, and must present physical and biological properties consistent with these host tissues, in order to stimulate an adequate response. Such properties characterize biocompatibility [5].

The use these materials in controlled release drug to bone regeneration procedures are reported in studies. In keeping with Soundrapandian and collaborators [6], polymers, ceramics are applied in nanomaterials to drug delivery in the bones. The carrier materials selected for drug delivery in bones are expected to be affordable, and need exhibit predictable release characteristics, biologically and mechanically compatible with local bone tissue.

The influence of the magnetic field in the controlled release of fluorescein isothiocyanate using nanoparticles of magnetite/PMMA-polymethylmetacrilato and cobalt/PMMA has been studied by Urbina and

collaborators [7]. The results showed a higher rate of release material with the magnetite.

In this context, hybrids based on PMMA and iron oxides have been studied in recent years, especially with iron oxides, because of their magnetic properties. According to some studies, this property would only be guaranteed in modified polymers if there were maximum dispersion of iron oxide on the surface. Subsequently, PMMA was considered a good dispersant of magnetite nanoparticles [8].

Among the magnetic iron oxides, δ -FeOOH has special attention due to stability in biochemical media [9]. δ -FeOOH is a polymorph of several well-known iron oxyhydroxides with a structure that is based on a hexagonal closed-packed oxygen lattice similar to that of hematite (α -Fe₂O₃) with iron occupying half of the available octahedral interstices [9]. Due to superparamagnetic properties [10], it is a potentially interesting material to be used in modern medicine. In spite of its great importance, surprisingly little detailed computational and experimental work on this subject has appeared. In spite of its great importance, surprisingly little detailed computational and experimental work on this subject has appeared.

Thus, the current work aims to develop δ -FeOOH/PMMA hybrids, characterizing their structure, morphology and thermal properties by using several experimental techniques as well as to perform theoretical investigations involving structural and electronic parameters.

2 Materials and methods

2.1. Synthesis of PMMA/ δ -FeOOH films

The synthesis of δ -FeOOH was carried out according to the modified procedure described by Chagas and collaborators [10]. It consists on precipitating a Fe^{2+} alcoholic solution with NaOH followed by fast oxidation with H_2O_2 , enabling the directly attainment of the δ -FeOOH.

The 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (Aldrich) (TMSM) was used to graft the nanoparticles. For that 500 mg of dried nanoparticles was dispersed in a solution of 1 mL of TMSM and 2 mL of tetrahydrofuran (THF, Aldrich). This mixture was kept in a ultrasound bath during 24 hours at 55°C. The nanoparticles were three times washed in Toluene (Aldrich) and recuperated by centrifugation (7000 g during 30 min), then they were dried for 24 hours at 50°C.

Finally, the grafted nanoparticles were dispersed by ultrasound during 4 hours in 2 mL of THF and mixed with 2.015 mL of methyl methacrylate (Aldrich) (MMA), 2 mL of THF and 5 mg of BPO (Benzoyl Peroxide). This mixture was then kept under ultrasound during 2 hours. Polymerization of MMA was made by keeping the samples during 12 hours at 70°C. The nanocomposites were deposited on TeflonTM sheets and then dried under air atmosphere during 24 hours at room temperature. The resulting free (not supported) films were dried during 12 hours at 100°C.

2.2. Characterization

The nanostructures of the hybrid films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using a Spectrum 2000 Perkin Elmer.

FTIR measurements were performed in attenuated total reflexion (ATR) mode thus obtaining vibrational absorption spectra over a spectral range of 4000-400 cm^{-1} .

The crystalline structure was analysed by X-ray diffraction (XRD) diffractograms, data were obtained using X'Pert Pro Multi-purpose X-ray diffraction (MPD) system employing Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda= 0.154 \text{ nm}$) operated at 40 mA and 45 kV.

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on samples previously coated with, using LEO VP 435 scanning electron microscope operating at 20 kV.

The thermogravimetric analysis were performed in triplicate using a Mettler Toledo equipment (TG/DSC1) Star System, using 10 mg of sample, in the temperatures of 25 to 1000 $^{\circ}\text{C}$, with heating rate of 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in synthetic air atmosphere.

2.3 Computational details

All calculations were performed with DFT (Density Functional Theory) method using the ADF-BAND 2009.01 program [11(a)]. The performance for computing the geometries has been done by the PBE density functional. In conjunction with PBE density functional, it has been used the TZP basis set, which is a large uncontracted set of Slater-type orbitals containing diffuse functions, which is of triple- ζ quality and has been improved with one set of polarization function: 3d on carbon and silicon, 4f on iron, and 2p on hydrogen. The frozen core approximation was used in the inner cores of O (1s) and Fe (1s2s2p) atoms.

The ferroxhyte structure was built using the parameters based on previous studies [12], with space group P-3m1 — It has two Fe^{3+} atoms per

formula unit at the octahedral sites (0, 0, 0) and (0, 0, 1/2). The positions of O and H atoms are defined by their coordinates (1/3, 2/3, 0.2468) and (1/3, 2/3, 0.51), the lattices parameters $a = 2.946 \text{ \AA}$ and $c = 4.552 \text{ \AA}$. For the potential surface energy calculation, were varied the PMMA angles of 80 to 200° relative to the iron oxide.

3 Results and Discussion

3.1 Structural characterization

In the present work δ -FeOOH and the grafted δ -FeOOH/TMSM samples were characterized with ATR infrared spectroscopy. The obtained results are summarized in Figures 1. The ATR spectrum of δ -FeOOH (Figure 1) shows a very strong and broad band at 3265 cm^{-1} which can be associated to the stretching modes of molecules water, present on surface. The two bands at 1096 cm^{-1} and 908 cm^{-1} correspond to Fe-O-H bending vibrations [12]. The most remarkable band is located at 1701 cm^{-1} and it corresponds to carbonyl (C=O) vibrations on TMSM structure.

The infrared spectrum of functionalized feroxyhyte shows a band at 1096 cm^{-1} can be attributed for monomeric functional groups and for Si-O-Fe covalent bonds[13,14], indicating the presence of covalent bonding between silane monomers and atoms of the feroxyhyte surface. It should be kept in mind, however, that the infrared bands are attributed to Fe-O-H bending vibrations in the same region. Despite this feature, the functionalization occurs in the formation of the Si-O-Fe bonding, because the Fe-O-H bending vibration at 908 cm^{-1} disappears in δ -FeOOH/TMSM infrared spectrum. Probably, one or two Si-OCH₃ groups are broken after functionalization reaction. The Figure 2 represents the atomic model of δ -FeOOH/PMMA hybrid material.

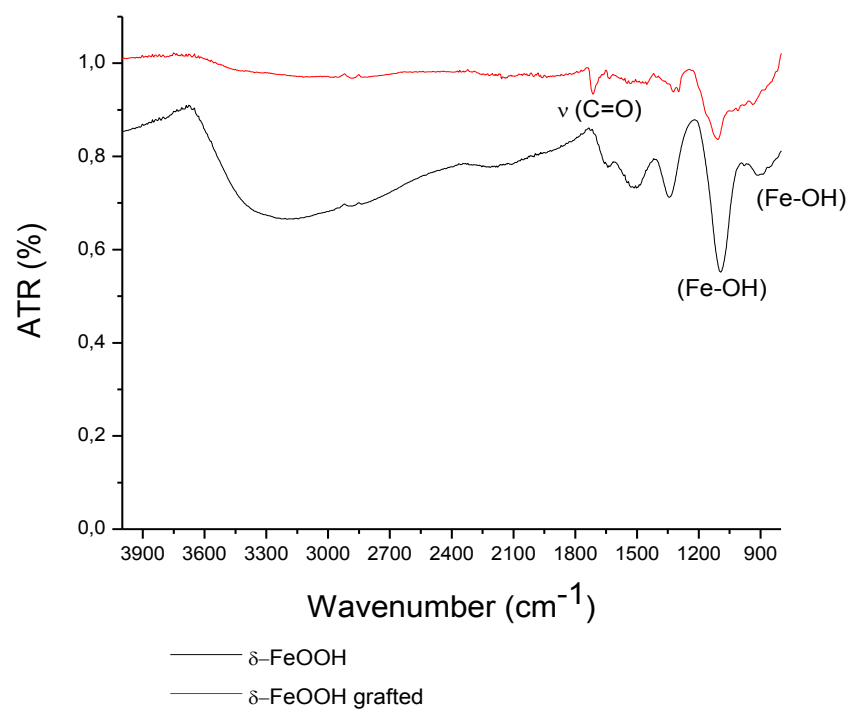


Figure 1: FTIR spectra of feroxyhyte and grafted feroxyhyte.

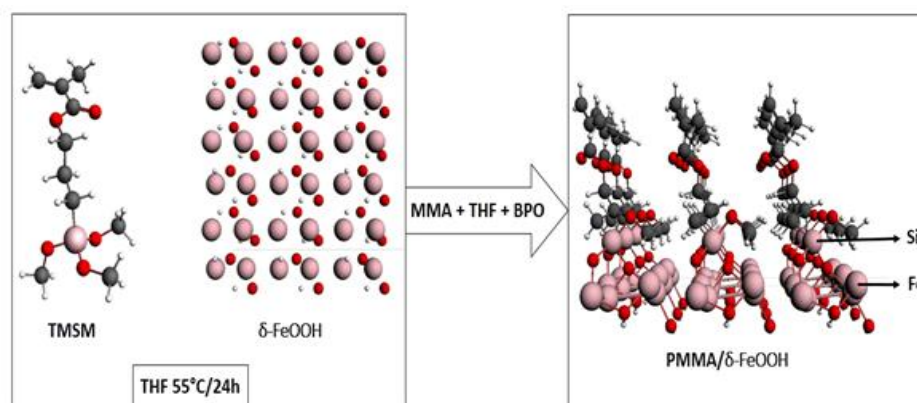
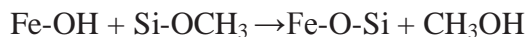


Figure 2: Atomic model of a feroxyhyte nanocrystal embedded in PMMA. Grafting mechanism.

The loss of two or three methyl groups of TMSM, led to a new chemical bond between oxygen atoms from ferroxhyte and silicon. The nucleophilic substitution of Fe-OH into Si(OCH₃), can be described as:



In the study of Pereira [9] and collaborators, were found peaks in the X-ray diffraction pattern (100), (101), (102) and (110) characteristic of the δ -FeOOH. The lattice parameters can be indexed on a hexagonal lattice with $a = 2.946 \text{ \AA}$ and $c = 4.552 \text{ \AA}$.

The XRD analyses confirmed the presence of characteristics peaks of the δ -FeOOH in our samples, in the Figure 3 part A and B, we can see the diffractogram of the pure and functionalized samples of our materials. The XRD patterns were recorded for the nanoparticles after grafting with TMSM molecules. The Figure 3 (part C and D) reveals the presence of peaks $2\theta=36^\circ$, 56° , 63° , approximately, corresponding to the (100), (102) and (110), to the grafted δ -FeOOH 0.5 wt% and 2.5 wt%.

The XRD showed bands characteristic of PMMA such as in the study of Shobhana, and the peaks of ferroxhyte [15], confirming the presence of PMMA and ferroxhyte in this material. Because the main peaks are represented in both XRD, in the second (Figure 3 part D), the peak intensity is smaller, it can be interpreted by the fact that sample has a higher percentage of ferroxhyte 2.5 wt%. Already in Figure 3 part C, the intensity is large because it has 0.5 wt% this oxide. In the studies of Alves, Macarenhas and Vaz is reported between various factors which can exert some influence in the peaks intensity is the Extinction, wherein some crystals high toughness and size, a diffracted beam can reach another level and be reflected toward the incident beam. If both beams

are out of phase, there is the annihilation there of and reduced intensity diffraction. This effect can be minimized by milling the sample [16].

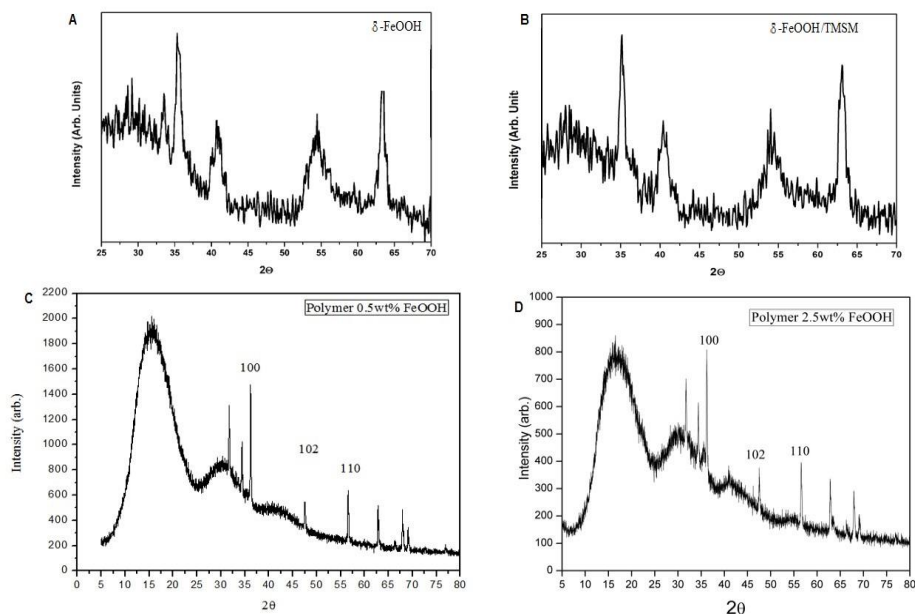


Figure 3: Powder X ray diffraction pattern of grafted δ -FeOOH 0,5 wt% (part A) and 2,5 wt% (part B) sample.

The Figure 4 (a) and (b) shows the images obtained by SEM of surface and of cross section fracture under liquid nitrogen of hybrids with 2.5 wt% of ferroxhyte nanoparticles, respectively.

A general analysis of micrographs all samples shows looks rough and agglomerates of different sizes and with irregular blocks formats throughout the film. The average size of the agglomerates was larger than $1\mu\text{m}$ to $30\mu\text{m}$, indicating a broad size distribution.

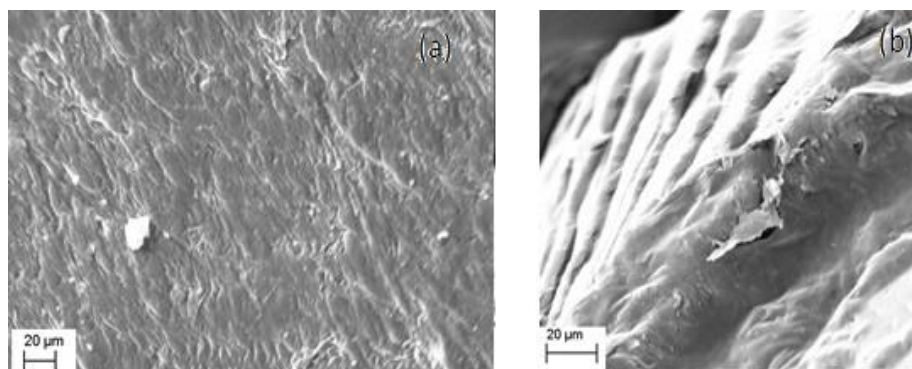


Figure 4: SEM micrographs of PMMA/ δ -FeOOH hybrid with (a) 0.5, and (b) 2.5 wt% of ferroxhyte nanoparticles content.

3.2 Thermal properties

The thermal stabilities of the obtained hybrid materials were determined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetric (DTA).

The Figures 5 and 6 displays the TG and DTA curves of PMMA, δ -FeOOH grafted with TMSM and δ -FeOOH/PMMA hybrid. These TG and DTA curves indicate that the neat δ -FeOOH and δ -FeOOH/TMSM sample weight loss occurs in two and three distinct steps, respectively. For both of the materials, the first step of weight loss can be attributed to the free water in the powder. According to Hatakeyama and Quinn (1999), Hydrophilic polymers can absorb 5-15 wt % of water, relative to the dry weight of the sample, and this sorbed water can have a dramatic effect on the transition behavior of the sample [12]. For neat δ -FeOOH particles, about 11% weight loss is observed at 273 °C, which is due to the crystal transition of δ -FeOOH to hematite [13].

By analyzing the δ -FeOOH grafted with TMSM, after the first step attributed to the free water in the powder, it can be related other weight loss at 289°C, which is due to the silane groups grafted in iron oxide surface. The

grafting process shift to higher values the second decomposition step of iron oxide at 340°C.

Concerning the thermal decomposition of PMMA, this can take place in three steps: the first step between 130-260°C is related to the decomposition starting at the head-to-head chain segments. The second step between 260-370°C is attributed to initial unzipping starting at unsaturated polymer end chains, and the third step between 370-500°C corresponds to random joining of polymeric chains [18, 19].

The DTA curves shown in Figure 6 indicate that the starting temperature of the second decomposition step is shifted to higher values for increasing δ -FeOOH loading, while the end of this step is only slightly affected by δ -FeOOH content. This implies that the increasing amount of feroxyhyte nanoparticles delays the beginning of polymer unzipping. However, during the decomposition the δ -FeOOH nanoparticles confers suppressing effect that seems to be independent of their loading in the nanocomposite, at least within the 0.5 to 2.5 wt.% range presented in this study.

We can also notice in Figure 6, the maximum degradation rate of PMMA occurs at 293°C, while for increasing δ -FeOOH loading this maximum shifts toward higher temperatures, from T=378°C for δ -FeOOH 0.5 wt.% up to 389°C for δ -FeOOH 2.5 wt.%.

The radical trapping effect might be the responsible for the thermal stability improvement observed for the increasing amount of δ -FeOOH nanoparticles. This effect was recently demonstrated for inorganic hybrids with PMMA [20-23]. Therefore the thermal improvement above reported may take place due to a similar effect that may be undergoing in the presence of δ -FeOOH, which acts as radical trappers and accept the unpaired electron from the radical polymer chain thus stopping or retarding the unzipping.

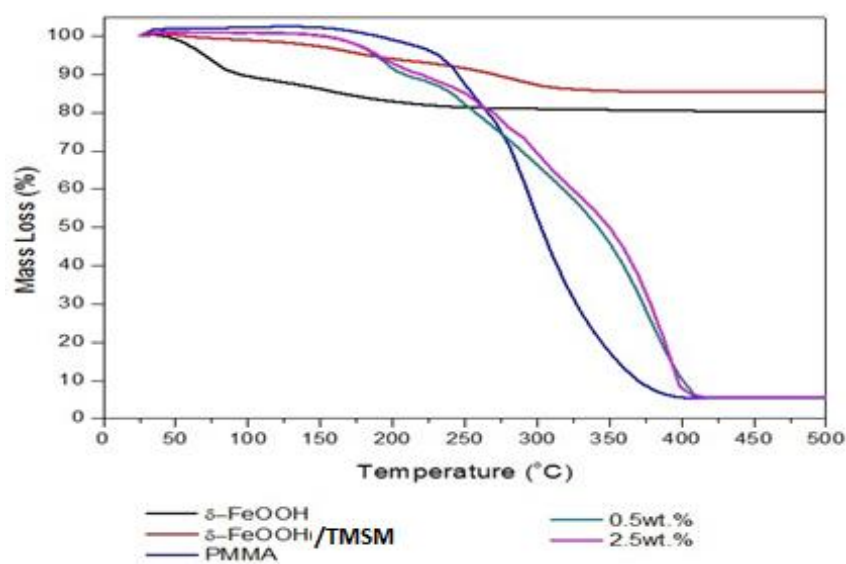


Figure 5: Thermogravimetric curves of pure PMMA and PMMA with different ferroxhyte contents.

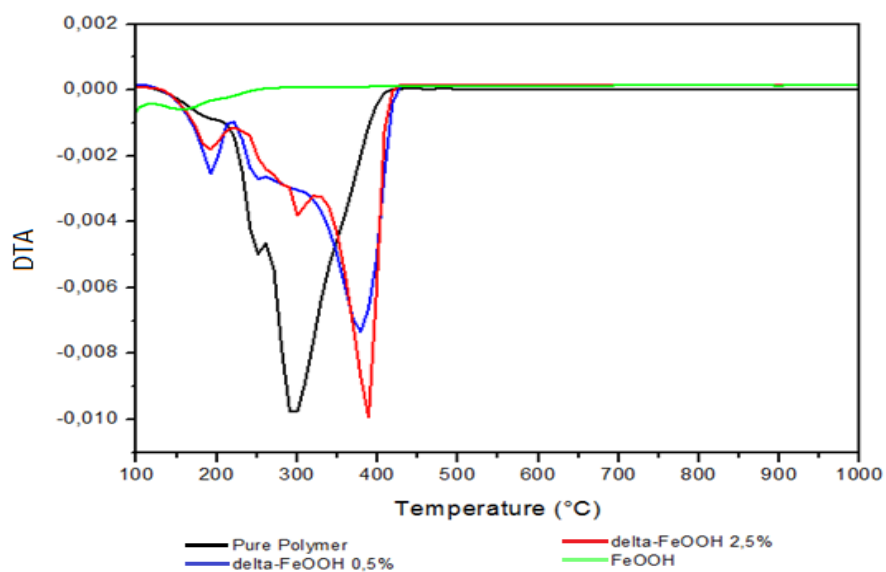


Figure 6: The differential thermogravimetric (DTA) curves of δ -FeOOH, Polymer and δ -FeOOH/PMMA hybrid 0.5% and 2.5%.

δ -FeOOH Bulk

For study, the surface of iron oxide before the functionalization process theoretical calculations with the relativistic effects DFT / ZORA / PBE method were performed. From the planes examined, (100), (101), (102) and (110), the more stable was (100).

In the graph density of states (DOS), the valence band located in the region of the oxygen 2p and the conduction band located in the region of the iron 3d (Figure 7), indicates an electron transfer from O^{2-} anions to Fe^{3+} cations.

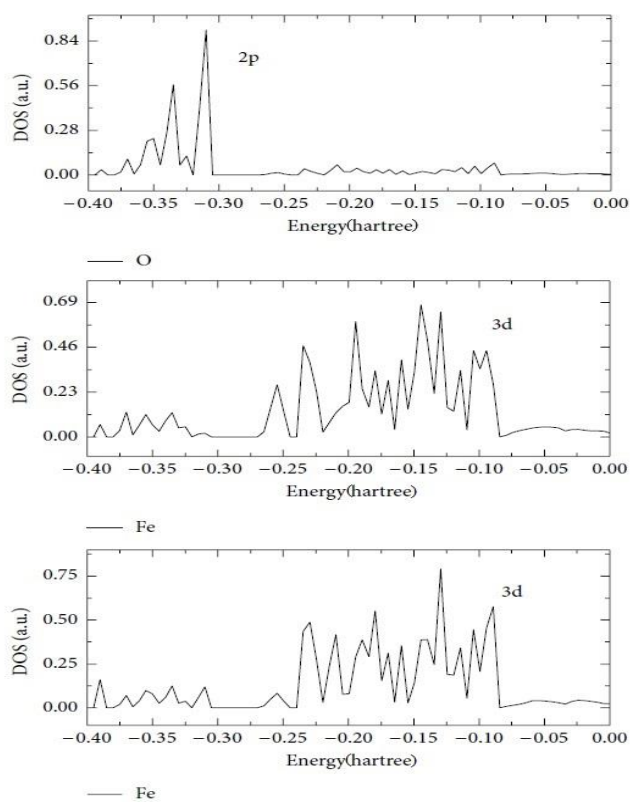


Figure 7: Densities of electron states (DOS) of octahedral Fe and O in bulk δ -FeOOH.

The Figure 8 shows areas with high and low electron density in green and red color, respectively. The valence charge density is higher in the volumes close to O atoms. These are preferential regions for nucleophilic or electrophilic substitution, where Fe-OH reacts the Si-OCH₃ bonds to origin Fe-O-Si bond.

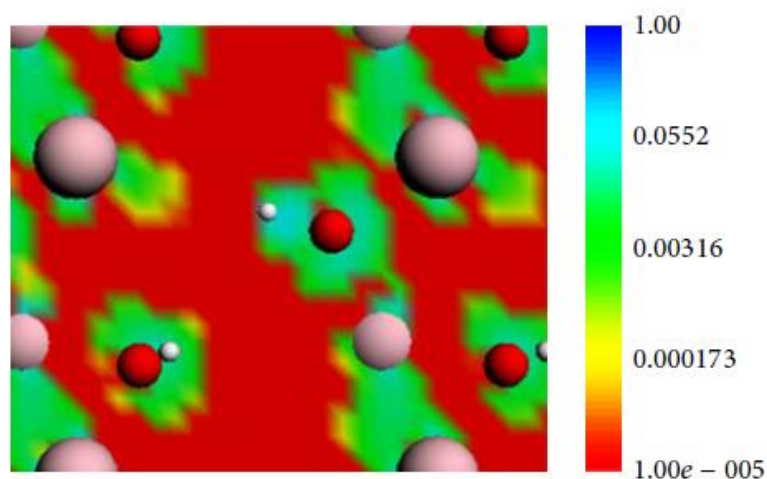


Figure 8: Electrostatic surface contours of ferroxhyte bulk. Red and green indicate volumes of low electron density and high electron density, respectively. Red=oxygen, white=hydrogen and pink=iron.

PMMA/ δ -FeOOH

The potential energy surface varying the PMMA angle in relation to the oxide surface by the angle I – Si-C-C-C and II – C-C-O-C from 80 to 200° has been determined. This feature allowed us to evaluate the probable conformation of the monomer of the polymeric matrix close to the surface of ferroxhyte nanoparticles. Our results plotted in Figure 9 indicate that the minimum energy

or most stable conformation of PMMA molecule in the ferroxhyte surface lies in the range of 155–130°.

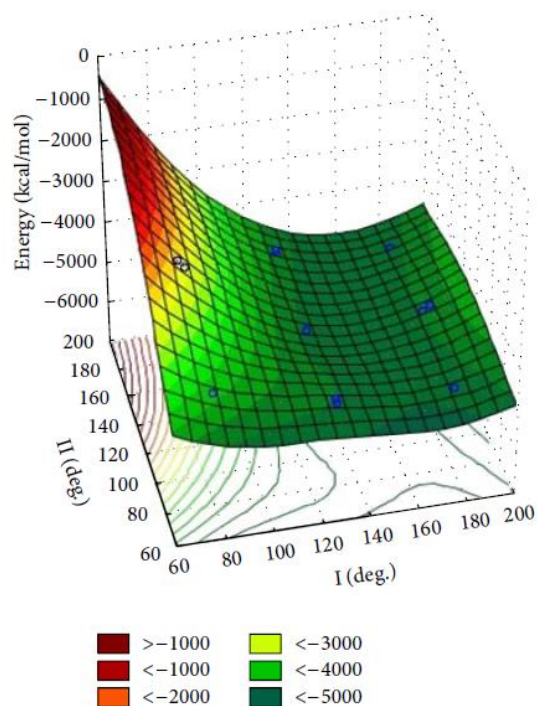


Figure 9: Surface potential energy of δ -FeOOH/PMMA as a function of the I – Si-C-C-C and II – C-O-C-C angles.

The δ -FeOOH surface interfere in the PMMA angles so that the system stability increases while the angle I and II reduce. This phenomenon can be explained by attractive electrostatic interactions, either between the positive regions of the PMMA and the surface oxygens, either between π -electrons of the extreme end of the molecule and the empty orbital of iron atoms present on the surface. This trend prevailed while the electronic effects were greater than the steric effects.

4 Conclusions

The hybrid nanocomposites δ -FeOOH/PMMA were successfully prepared. The results of SEM confirmed the dispersion δ -FeOOH particles in the polymer matrix.

The TG analysis showed that the thermal stability of δ -FeOOH/PMMA nanocomposites is higher than that of pure PMMA. This trend became more evident by increasing the iron concentration.

The results of FTIR indicate the existence of covalent bonding between silane monomers and atoms located on the surface of the ferroxhyte nanoparticles. This was confirmed by surface charge density map, which clearly saw the presence of regions likely to perform this type of interaction.

In general, the computational studies, coupled with experimental characterizations, allowed a better understanding about the morphology, structure and electronic properties of hybrid δ -FeOOH/PMMA.

Conflict of interest statement

All the authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this manuscript.

Acknowledgements

We thank the Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES, and CNPq for funding this work. We are also especially grateful to CNPq and CAPES for the fellowships and scholarships provided. T.C.R. thanks also the invited professor position at the Center for Basic and Applied research at Czech Republic.

5 References

- [1] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, Amsterdam, v. 35, n. 7, p. 902-958, 2010.
- [2] F. Hussain *et al.* Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *J. Comp. Mat.*, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006
- [3] J. Macan *et al.* Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials. *Polymer Degradation and Stability*, Croatia, v. 91, p. 122-127, 2006.
- [4] S. Gross *et al.* PMMA: A key macromolecular component for dielectric low- ϵ hybrid inorganic-organic polymer films. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 673-696, 2007.
- [5] G. Toskas *et al.* Chitosan(PEO)/silica hybrid nanofibers as a potential biomaterial for bone regeneration. *Carbohydrate Polymers*, v. 94, n. 2, p. 713-722, 2013.
- [6] C. Soundrapandian, B. Sa, S. Datta. Organic-inorganic composites for bone drug delivery. *AAPS Pharmscitech*, v. 10, n. 4, p. 1158-1171, 2009.
- [7] M. C. Urbina *et al.* Investigation of magnetic nanoparticle-polymer composites for multiple-controlled drug delivery. *J. Phys. Chemistry C*, v. 112, n. 30, p. 11102-11108, 2008.
- [8] S. Kirchberg *et al.* Nanocomposites Based on Technical Polymers and Sterically Functionalized SoftMagneticMagnetite Nanoparticles:

- Synthesis, Processing, and Characterization. *Journal of Nanomaterials*, v. 20, p. 1-8, 2012.
- [9] M. C. Pereira, et al. Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. *J. Mater. Chem.*, v. 21, p. 10280–10282, 2011.
- [10] P. Chagaset al. δ -FeOOH: a superparamagnetic material for controlled heat release under AC magnetic field. *J. Nanopart. Res.*, v. 15, p.1544, 2013.
- [11] G. Te Velde et al. Chemistry with ADF. *J. Computational Chemistry*, v. 22, n. 9, p. 931-967, 2001. (a) BAND 2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [12] T. Hatakeyama, F.X. Quinn. Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [13] R. M. Cornell, U. Schwertmann. The Iron Oxides, 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [14] U. Schwertmann, H. Thalmann. The influence of [Fe(II)], [Si], and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl₂ solutions. *Clay Minerals*. v. 11, p. 189, 1976.
- [15] L. Carlson, U. Schwertmann. Natural occurrence of feroxyhite (δ' -FeOOH). *Clay and Clays Minerals*. v. 28, n. 4, p. 272-280, 1980.
- [16] E. Shobhana. X-Ray Diffraction and UV-Visible Studies of PMMA Thin Films. *International Journal of Modern Engineering Research*. v. 2, n.3, p.1092-1095, 2012.

- [17] M.E. Alves, Y.P. Mascarenhas, C.M.P, Vaz. Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. *Embrapa Instrumentação Agropecuária*, v.13, p.39, 2005.
- [18] P.R. Westmoreland, T. Inguilizian, K. Rotem. Flammability kinetics from TGA/DSC/GCMS, microcalorimetry and computational quantum chemistry. *Thermochim. Acta*, v.401, p.367–368, 2001.
- [19] T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda. Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, v.19, p.2160, 1986.
- [20] P. K. Sahoo, R. Samal. Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonitenanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, v.92 p. 1700-1707, 2007.
- [21] M.A.Goncalves, E.F.F. da Cunha, F.C. Peixoto, T.C. Ramalho. Probing thermal and solvent effects on hyperfine interactions and spin relaxation rate of delta-FeOOH(100) and [MnH(3)buea(OH)](2-): Toward new MRI probes. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1069 p. 96-104, 2015.
- [22] M.A. Goncalves, E.F.F. da Cunha, F.C. Peixoto, T.C. Ramalho. Dynamics, NMR parameters and hyperfine coupling constants of the Fe₃O₄(100)-water interface: Implications for MRI probes. *ChemicalPhysicsLetters*, v. 609 p. 88-92, 2014.
- [23] K. Chrissafis, D. Bikiaris. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal

decomposition of addition polymers. *Thermochim. Acta*, v.523, p.1, 2011.