



**MARCUS VINÍCIUS JULIACI ROCHA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TÉRMICAS  
DO HÍBRIDO ORGÂNICO/INORGÂNICO  
PMMA-ÓXIDO DE FERRO: UM ESTUDO  
TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

**LAVRAS – MG**

**2013**

**MARCUS VINÍCIUS JULIACI ROCHA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TÉRMICAS DO HÍBRIDO  
ORGÂNICO/INORGÂNICO PMMA-ÓXIDO DE FERRO: UM ESTUDO  
TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

**LAVRAS - MG**

**2013**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Rocha, Marcus Vinicius Juliaci.

Propriedades estruturais e térmicas do híbrido orgânico/inorgânico PMMA-óxido de ferro : um estudo teórico e experimental / Marcus Vinicius Juliaci Rocha. – Lavras : UFLA, 2013.

104 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Bibliografia.

1. Metais híbridos. 2. DFT. 3. PMMA-óxido de ferro. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 668.423

**MARCUS VINÍCIUS JULIACI ROCHA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TÉRMICAS DO HÍBRIDO  
ORGÂNICO/INORGÂNICO PMMA-ÓXIDO DE FERRO: UM ESTUDO  
TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 30 de Julho de 2013.

Dr. Cléber Paulo Andrada Anconi	UFLA
Dr. Júlio Ricardo Sambrano	Unesp/Bauru
Dra. Kátia Júlia de Almeida	UFU
Dr. Márcio César Pereira	UFVJM/Teófilo Otoni
Dr. Matheus Puggina de Freitas	UFLA

Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2013**

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente a Deus, que me guiou e tornou-me perseverante para chegar a este momento.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela disponibilização da infraestrutura.

À Capes, pelo suporte financeiro durante o doutorado e pela bolsa-sanduíche concedida (Processo 8884-11-0).

Aos meus pais, Flávio e Rosemere, aos meus irmãos, Elísia e Flávio Jr, por tudo que me ensinaram nesses anos. Tudo o que sou até hoje, devo a vocês!

Ao Prof. Teodorico de Castro Ramalho, pela orientação e, sobretudo, pela amizade construída e paciência nos momentos difíceis.

Aos Profs. Matthias Bickelhaupt e Célia Fonseca Guerra, da Vrije Universiteit em Amsterdam, pelo suporte computacional e contribuições, que tornaram este trabalho ainda mais completo. *Dank u wel!*

Ao Prof. Gérson, da UFRJ, pela concessão do Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons, para os estudos de dessorção iônica e contribuições ao longo do período.

À equipe do Laboratório de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Materiais, em Campinas, pelo uso do Microscópio de Força Atômica.

Ao meu calouro e amigo, Hudson, pela cessão da matéria prima para a realização do trabalho e discussões, e, principalmente pela amizade ao longo desses anos.

Aos amigos do Laboratório de Química Computacional, pelo carinho e pelos momentos inesquecíveis na “Era do Gelo”. Um abraço a todos!

E a todos os outros amigos(as) e companheiros(as) que, de alguma forma, ajudaram-me nessa caminhada. Um grande abraço!

## RESUMO GERAL

A constante busca por novos materiais híbridos que consigam ter desempenho e propriedades otimizadas em relação aos seus componentes, separadamente, é um desafio na ciência dos materiais. O Poli(metilmetacrilato) é um polímero muito estudado para a obtenção de novos híbridos orgânico-inorgânicos em razão de suas propriedades térmicas e alta resistência mecânica, além de possuir várias aplicações já conhecidas. A combinação com óxidos inorgânicos e as possíveis modificações na preparação podem tornar essas propriedades ainda mais evidentes, sugerindo novas utilidades sendo, portanto, um campo altamente explorável. A união teoria-experimento é fundamental para a compreensão da informação molecular que envolve as mudanças estruturais e também processos de fragmentação, quando submetidos a condições de mudanças de temperatura ou a exposição de radiação intensa e alta energia. Assim, este trabalho vem contribuir com informações baseadas nesta junção teoria-experimento, no estudo do híbrido PMMA-óxido de ferro. Pelos resultados, alguns fatores importantes que ajudam a explicar como os materiais híbridos à base de PMMA e óxido de ferro são relevantes para a ciência dos materiais.

Palavras-chave: Materiais híbridos. PMMA-óxido de ferro. Ciência dos materiais. Teoria-experimento

## GENERAL ABSTRACT

The constant research for new hybrid materials that can be optimized in their properties and performance in relation to both components is a challenge in the materials science. Poly (methyl methacrylate) is a polymer extensively studied to obtain new hybrid organic-inorganic materials due to their high thermal and mechanical resistance and several applications for this process are known. The combination with inorganic oxides and possible changes on this preparation may develop more and different properties, suggesting new practices and therefore a highly exploitable field. The union theory and experiment is essential to understand all the molecular information that involves structural changes and also the process of their fragmentation when exposed to different conditions of temperature or exposure to intense radiation and high energy, it is shown variations. Thus, this work contribute is based on information that combines theory-experiment in the study of hybrid PMMA-iron oxide. The results indicate some important factors that help to explain how the hybrid materials based on PMMA and iron oxide are interesting for materials science.

Keywords: Hybrid materials. PMMA-iron oxide. Materials science. Theory-experiment.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

FIGURA 1	Representação de classes de materiais híbridos. a) Classe I; b) Classe II.....	18
FIGURA 2	Representação de tipos de híbridos de Classe II. a) pendente; b) em ponte.....	18
FIGURA 3	Esquema representando dois sistemas híbridos. O sistema da esquerda forma um agregado, enquanto o da direita, um sistema organizado.....	21
FIGURA 4	Esquema da polimerização do diacetileno sob luz ultravioleta.....	26
FIGURA 5	Ilustração de um monômero do PMMA.....	29
FIGURA 6	Rota sintética para a obtenção do híbrido poli(metil metacrilato)/magnetita.....	32
FIGURA 7	Rota sintética para a obtenção do híbrido poli(metilmetacrilato)/maghemita.....	33

### ARTIGO 1

FIGURA 1	X-ray diffraction pattern of the prepared PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...	57
FIGURA 2	FTIR spectra of TMSM, maghemite and grafted maghemite	59
FIGURA 3	Experimental SAXS intensity (symbols) corresponding to maghemite-PMMA nanocomposites containing (a) 0.1, (b) 0.5 and (c) 2.5 % $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight contents. The solid lines are the Beaucage modeled SAXS curves that best fit to the experimental results.....	60



FIGURA 4	3D AFM images of the PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hybrid containing (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 2,5weight % $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
FIGURA 5	Thermogravimetric analysis of pure PMMA and PMMA with different maghemite contents.....	68

## ARTIGO 2

FIGURA 1	ESID spectrum of neat PMMA.....	78
FIGURA 2	ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1%.....	80
FIGURA 3	ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1%.....	81
FIGURA 4	ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%.....	82
FIGURA 5	ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%.....	83
FIGURA 6	ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.5%.....	84
FIGURA 7	ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.5%.....	85
FIGURA 8	Fragmentation mechanism proposed.....	91
FIGURA 9	Probable rearrangement by excitation of carbon 1s edge.....	92
FIGURA 10	Activation barrier calculated for ion fragments.....	94
FIGURA 11	Atomic Force Microscopy images before and after ESID process.....	95
FIGURA 12	IR spectrum carbonyl region.....	96
FIGURA 13	Scheme of PMMA-maghemite nanocomposites synthesis..	98

## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO 1

TABELA 1	Crystallite size determined by XRD.....	58
TABELA 2	Structural parameters related to isolated maghemite nanoparticles (size level 1) and maghemite clusters (size level 2) derived from Beaucage analysis. In the fitting procedure the exponent $P_1$ was fixed equal to 4. The V, S/V and S/M parameters refer to the volume, (interface area)/(total nanoparticle volume) and (interface area)/(sample mass), respectively, corresponding to the maghemite nanoparticles (size level 1). For determining the (S/M) ratio, the densities of the PMMA matrix and maghemite nanocrystals were taken equal to $1.18 \text{ g/cm}^3$ and $5.15 \text{ g/cm}^3$ , respectively.....	63
TABELA 3	Surface roughness parameter derived from AFM data	64
TABELA 4	Parameters derived from TG analysis. $T_{0.1}$ : Temperature of 10% weight loss. $T_{0.5}$ : Temperature of 50% weight loss. $\Delta T_{0.1} = T_{0.1}(\text{nanocomposite}) - T_{0.1}(\text{PMMA})$ . $\Delta T_{0.5} = T_{0.5}(\text{nanocomposite}) - T_{0.5}(\text{PMMA})$ .....	67

### ARTIGO 2

TABELA 1	Intensities of some ion fragments in ionic desorption process for neat PMMA and PMMA grafted with maghemite.....	87
----------	--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ADF	Amsterdam Density Functional
B3LYP	Método DFT de Becke, usando correlação de Lee, Yang e Parr
BP86	Método DFT de Becke-Perdew 86
DMA	Análise de Dinâmica Mecânica
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
Fe	Ferro
IR	Infrared
MMA	Metilmetacrilato
PBE	Perdew-Burke-Ernzenhof
PET	Poli(etilenotereftalato)
PHEMA	Poli (2-hidroxietilmetacrilato)
QM/MM	Quantum mechanics/Molecular mechanics
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAXS	Small Angle X-Ray Spectroscopy
Si	Silício
TDDFT	Time-dependent Density Functional Theory
TEOS	Tetraetoxisilano
TG	Termogravimetria
TMSM	[3-(trimetoxisilil) propil metacrilato]
TZ2P	Triple Zeta Double-Polarization
XRD	X-Ray Diffraction

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b>	14
1	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	14
2	<b>MATERIAIS HÍBRIDOS</b> .....	16
2.1	Breve Histórico e definição.....	16
2.2	Classificação.....	17
2.3	Propriedades.....	19
2.3.1	Propriedades Ópticas.....	20
2.3.2	Propriedades Mecânicas.....	21
2.3.3	Propriedades Térmicas.....	23
2.4	Aplicações.....	24
2.4.1	Aplicações Ópticas.....	24
2.4.2	Sensores Químicos.....	25
2.4.3	Biomateriais.....	27
2.4	PMMA.....	29
2.5	Maghemita.....	30
2.6	Híbridos PMMA-óxido de ferro.....	32
3	<b>ASPECTOS TÉCNICOS</b> .....	34
3.1	Teoria do Funcional de Densidade.....	35
3.2	O programa ADF.....	38
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	40
4	<b>OBJETIVOS</b> .....	50
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGOS</b>	
	<b>ARTIGO 1: Structural characterization and thermal properties of PMMA-maghemite hybrid material</b> .....	51
	<b>ABSTRACT</b> .....	52
	<b>INTRODUCTION</b> .....	52
	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	54
	Preparation of PMMA- $\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> films.....	54
	Hybrid film characterization.....	55
	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b> .....	56
	Structural characterization.....	56
	Morphology characterization.....	64
	Thermal properties of PMMA-maghemite hybrid.....	66
	<b>CONCLUSIONS</b> .....	68
	<b>REFERENCES</b> .....	69
	<b>ARTIGO 2: Ionic desorption in PMMA-gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid materials induced by fast electrons: an experimental and theoretical investigation</b> .....	72
	<b>ABSTRACT</b> .....	73

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>73</b>
<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>75</b>
<b>Preparation of PMMA- <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films.....</b>	<b>75</b>
<b>Characterization of morphology.....</b>	<b>76</b>
<b>Ionic desorption studies.....</b>	<b>76</b>
<b>Computational Details.....</b>	<b>77</b>
<b>RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>77</b>
<b>Ionic desorption studies.....</b>	<b>77</b>
<b>Fragmentation mechanism for the PMMA-<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a theoretical and experimental discussion.....</b>	<b>89</b>
<b>Morphology comparison.....</b>	<b>94</b>
<b>Influence of the maghemite content in physical-chemical properties.....</b>	<b>95</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>99</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>100</b>
<b>CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>103</b>

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO GERAL

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações (JOSÉ; PRADO, 2005). Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância.

A combinação da estabilidade termoquímica de óxidos inorgânicos com a flexibilidade e processabilidade dos materiais poliméricos resultam em propriedades mecânicas, térmicas e ópticas que possuem várias aplicações comerciais, desde aparelhos eletrônicos, ótica e fotônica de biosensores, liberação controlada de medicamentos, catálise avançada, conversão e armazenamento de energia. Os tipos de aplicação dependem das propriedades e funcionalidade dos materiais híbridos, que são determinados pela sua composição química, bem como parâmetros estruturais e morfológicos (FAHMI et al., 2009). 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).

O Poli(metilmetacrilato) (PMMA) é um polímero com várias propriedades mecânicas, que o torna um dos mais estudados na obtenção de

novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Entretanto, sua habilidade para interagir com óxidos inorgânicos ainda pode ser muito estudada.

Os estudos teóricos permitem compreender toda a informação molecular que envolve as mudanças estruturais e também os processos de fragmentação quando submetidos a condições de mudanças de temperatura ou à exposição de radiação intensa e alta energia.

Objetivou-se primordialmente neste trabalho obter um material híbrido orgânico-inorgânico e avaliar, utilizando cálculos teóricos e técnicas experimentais, suas propriedades estruturais e térmicas.

## 2 MATERIAIS HÍBRIDOS

### 2.1 Breve histórico e definição

Por 500 milhões de anos, a natureza produziu materiais com propriedades e características marcantes, como os que são encontrados em carapaças de crustáceos ou de conchas de moluscos e de ossos ou dentes tecidos em vertebrados. Outra característica marcante da natureza é a sua capacidade de combinar em escala nano biocomponentes orgânicos e inorgânicos, permitindo a formação de “materiais naturais inteligentes” com diferentes propriedades ou funções (SANCHEZ et al., 2005).

O homem, desde a antiguidade, teve o desafio de produzir materiais que combinassem propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos. Podem-se citar, como exemplos, as tintas egípcias ou as cerâmicas pré-históricas (SANCHEZ et al., 2005). Desde então, o desenvolvimento de novos materiais a partir de átomos ou moléculas tem influenciado fortemente a nossa vida. Muito recentemente, duas grandes áreas de investigação transformaram a visão da química de moléculas, bem como as ciências dos materiais: a química supramolecular, iniciada em 1980, que se preocupa com o estudo da interação entre as moléculas; e a nanotecnologia, na década de 1990, que envolve a pesquisa e o desenvolvimento da tecnologia em nível nanométrico (1-999 nm) (DESCALZO et al., 2006).

Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos provém da indústria de tintas, na qual se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, embora, nessa época, o termo “*híbrido orgânico-inorgânico*” ainda não fosse mencionado. Esse termo começou a ser usado muito recentemente, nos últimos 20 anos, com o desenvolvimento dos silicatos organicamente modificados (ORMOSILS) (JOSÉ; PRADO, 2005).



Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser denominados de nanocompósitos, nos quais a fase orgânica é constituída por polímeros e a fase inorgânica pode ser composta por uma extensa variedade de materiais, tais como nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos, nanotubos ou argilas (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; HUSSAIN et al., 2006).

Nos nanocompósitos, assim como nos demais híbridos orgânico-inorgânicos, as fases encontram-se dispersas 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 (CARVALHO, 2012).

Em comparação com compósitos convencionais, os híbridos destacam-se por apresentarem melhores propriedades térmicas e mecânicas, empregando uma quantidade significativamente menor de carga inorgânica (CASERI, 2007).

## **2.2 Classificação**

A nanoestrutura e o grau de organização de um material híbrido dependem da natureza química de seus componentes. Assim, foi proposta uma classificação baseada na natureza das ligações e no tipo de interação entre a fase orgânica e inorgânica (SANCHEZ et al., 2011):

Classe I → corresponde a sistemas em que as duas fases se interagem por meio de ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou ligações iônicas (Figura 1a).

Classe II → os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente (Figura 1b).

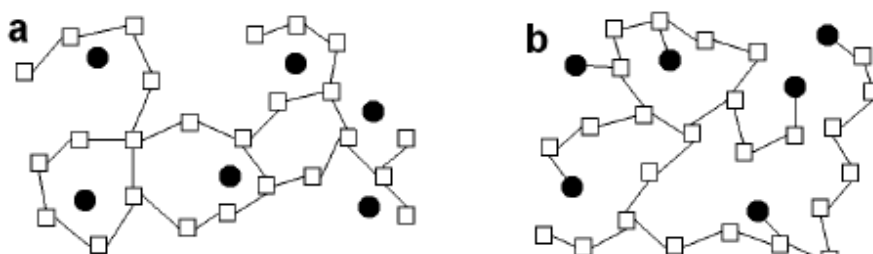


Figura 1 Representação de classes de materiais híbridos. a) Classe I; b) Classe II (BENVENUTTI et al., 2009).

Ainda de acordo com Benvenuti et al. (2009) e Sanchez et al. (2011), podem-se subdividir os híbridos de classe II em dois tipos distintos: i) aqueles formados a partir de precursores do componente orgânico que apresentem apenas um ponto de polimerização, que resultará em um híbrido com o componente orgânico preso à matriz inorgânica na forma pendente, conforme representado na Figura 2, em que R representa o grupo orgânico; ii) híbridos formados a partir de precursores do componente orgânico que contenham dois ou mais pontos de polimerização. Nesse caso, o híbrido resultante apresenta o componente orgânico preso à rede inorgânica, formando pontes.

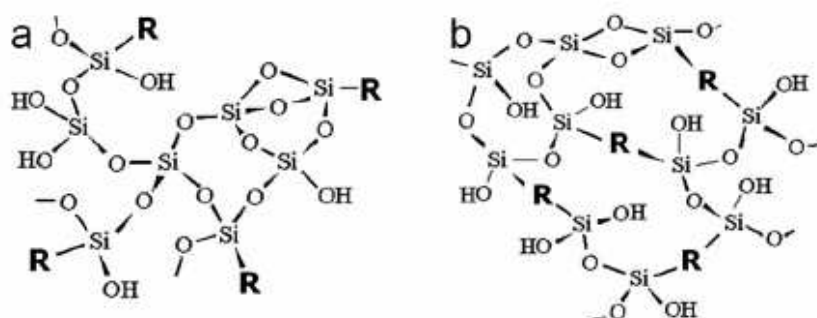


Figura 2 Representação de tipos de híbridos de Classe II. a) pendente; b) em ponte (BENVENUTTI et al., 2009).

Um exemplo de híbrido de Classe I é a combinação do poli (2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA) com sílica ( $\text{SiO}_2$ ) ou tetraetiloxsilano (TEOS)

proposto por Huang, Chin e Yang (2005). A estrutura da sílica / PHEMA consistiu de nanossílica uniformemente dispersa na fase PHEMA com ligações de hidrogênio intermoleculares. A estrutura do TEOS / PHEMA era semelhante a uma rede semi-interpenetrada com cadeias de PHEMA ligadas por uma rede nanossílica através de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Já um exemplo de híbrido Classe II é a combinação de poli (etilenotereftalato), mais conhecido como PET e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) proposto por Ji et al. (2009). O PET fica preso à rede de sílica, formando pontes com ligações covalentes.

### **2.3 Propriedades**

As propriedades dos nanocompósitos dependem fortemente da sua composição, do tamanho das partículas, da interação interfacial etc. A interação entre o polímero e o componente inorgânico (que depende do procedimento de síntese) afeta fortemente as propriedades mecânicas, térmicas e outras dos nanocompósitos. As superfícies internas (interfaces) são fundamentais para determinar as propriedades dos materiais, uma vez que as nanopartículas possuem alta área superficial. Essa elevada área de superfície e a proporção entre o volume significa que, para o transporte da mesma partícula, os nanocompósitos terão um papel muito maior na área interfacial que os microcompositos. Essa área interfacial leva a uma fração de volume significativo de polímero em torno da partícula, que é afetado pela superfície das partículas e tem propriedades diferentes dos polímeros puros. Uma vez que essa zona de interação é muito mais extensa nos nanocompósitos do que nos microcompositos, pode ter impacto significativo sobre as propriedades (ZOU; WU; CHEN, 2008).

### 2.3.1 Propriedades Ópticas

A diferença das propriedades ópticas entre os materiais híbridos e seus elementos constitutivos depende largamente da natureza química de cada componente, bem como da forma como os dois ou mais componentes se interagem uns com os outros. A interação entre componentes depende fortemente de características como interface, tamanho, forma e estrutura. No caso extremo de pouca ou nenhuma interação entre os componentes, as propriedades ópticas dos compostos devem ser equivalentes a uma simples soma das propriedades ópticas dos componentes individuais. Nos casos em que a interação entre os componentes é forte, as propriedades ópticas do material podem se diferir substancialmente da simples soma das propriedades dos componentes individuais. Por exemplo, absorção e emissão de novas bandas podem aparecer no espectro de absorção e emissão de nanomateriais híbridos, em comparação com os componentes individuais (LI; ZHANG, 2009).

Para moléculas orgânicas conjugadas, incluindo polímeros conjugados com ligação estendida, o espaçamento entre os níveis de energia HOMO e LUMO é pequena; por isso, eles absorvem a luz visível. Seus níveis de energia são muitas vezes próximos de semicondutores inorgânicos. Os polímeros conjugados se comportam como orgânicos semicondutores (MEDEIROS et al., 2012). Isso torna mais provável a mistura dos seus níveis de energia, e sua interação é forte, resultando em significativa modificação das propriedades ópticas dos materiais híbridos, em comparação aos seus componentes isolados e essas mudanças dependem dos detalhes de seus níveis de energia com relação ao outro (HOLDER; TESSLER; ROGACH, 2008).

Além de suas propriedades eletrônicas, as propriedades morfológicas dos materiais híbridos são importantes na determinação de suas propriedades e funcionalidades (HOLDER; TESSLER; ROGACH, 2008). A Figura 3 apresenta

uma ilustração de um sistema simples de dois componentes, em que cada componente é cristalino. Naturalmente, a maioria dos materiais híbridos tem composições mais complexas. Na Figura 3, à esquerda, a ordem entre as nanopartículas não tem longo alcance, ao passo que, na figura à direita, tem. Os dois sistemas podem apresentar propriedades diferentes devido à sua diferença na estrutura (LI; ZHANG, 2009).

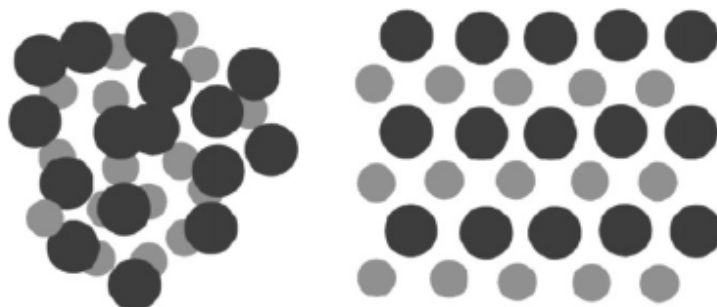


Figura 3. Esquema representando dois sistemas híbridos. O sistema da esquerda forma um agregado, enquanto o da direita, um sistema organizado. (Extraído de LI; ZHANG, 2009).

### 2.3.2 Propriedades Mecânicas

A indústria tem um forte interesse no desenvolvimento de novos revestimentos para aplicações, pois pequenas quantidades de materiais híbridos podem render novas propriedades melhoradas, a um custo menor. O desempenho mecânico é de importância primordial para a estabilidade no tempo (SANCHEZ et al., 2005).

Um dos principais requisitos na obtenção de um material híbrido orgânico-inorgânico é otimizar o equilíbrio entre a força / rigidez e a tenacidade, tanto quanto possível. Portanto, é normalmente necessário caracterizar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos 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 os nanocompósitos (LACH et al., 2006).

Sanchez et al. (2005) e Zou, Wu e Shen (2008) explicam alguns dos principais parâmetros utilizados para medir as propriedades mecânicas em um material híbrido:

- 1) O ensaio de tração é o método mais usado para avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos, as resistências à tração e ao alongamento na ruptura são os principais parâmetros estudados. Além disso, o teste de impacto amplamente utilizado para a caracterização das propriedades mecânicas.
- 2) Dureza refere-se às propriedades de um material quando ele é resistente a vários tipos de mudanças na sua forma, quando a força é aplicada. É fundamental para muitas aplicações e é um importante parâmetro mecânico em materiais. Existem três principais tipos de dureza: dureza ao risco (resistência à fratura ou deformação devido ao atrito de um objeto pontiagudo), dureza ao recorte (resistência à deformação devido ao impacto de um objeto pontiagudo), e dureza ao rebote (resistência quando um objeto cai a uma certa altura).
- 3) Tenacidade à fratura é uma propriedade pela qual se descreve a capacidade de um material que contém uma rachadura em resistir à fratura. É também uma das mais importantes propriedades dos materiais. O parâmetro chamado de fator de intensidade de tensão é usado para determinar a tenacidade à fratura da maioria dos materiais.

Para caracterizar o impacto das nanopartículas nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos, podem-se utilizar três diferentes técnicas de testes mecânicos: testes de tração, DMA (análise de dinâmica mecânica), e técnicas de nanoindentação. Cada técnica determina o módulo da elasticidade para a amostra, bem como outras propriedades específicas para cada técnica. Nanoindentação é particularmente útil para avaliar as propriedades da região interfacial entre as nanopartículas e arredores, uma vez que por meio dessa técnica verificam-se mudanças nas propriedades que ocorrem em escala nanométrica nos nanocompósitos. Medições de DMA podem detectar o impacto da presença de nanopartículas nos processos primário e secundário de relaxação das cadeias poliméricas nas suas imediações (CIPRARI; JACOB; TANNENBAUM, 2006).

### **2.3.3 Propriedades Térmicas**

As propriedades térmicas nos materiais mudam de acordo com a temperatura (WANG; WU; LI, 2010) e, por consequência, a estabilidade se define como a capacidade do material em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais.

Geralmente, a incorporação de partículas inorgânicas em escala nanométrica na matriz polimérica pode melhorar a estabilidade térmica, agindo como um isolante térmico e de transporte de massa aos produtos voláteis gerados durante um processo de decomposição (QIAN et al., 2013). Além disso, partículas inorgânicas em escala nanométrica, por exemplo, a sílica, é muito eficaz na redução do coeficiente de expansão térmica da matriz polimérica (ZOU; WU; CHEN, 2008).

Fenômenos químicos também podem ajudar a entender o processo de estabilidade térmica dos materiais, tais 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 hipótese de sequestro de radicais, comumente chamada de *radical trapping*, argumenta que a fase inorgânica pode receber elétrons dos radicais formados durante a despolimerização. Se esse mecanismo realmente ocorre, pode-se esperar a redução do metal de transição, fato esse que ainda não foi descrito na literatura.

## **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 às propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico (SANCHEZ et al., 2011). Essa grande versatilidade, associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânicas, fazem com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações (JOSÉ; PRADO, 2005).

### **2.4.1 Aplicações ópticas**

O interesse em híbridos orgânico-inorgânicos como materiais para óptica e fotônica começou há mais de 25 anos e, desde então, tem havido um crescimento contínuo e forte. A grande versatilidade no processamento oferece uma ampla gama de possibilidades de concepção de materiais sob medida em termos de estrutura, textura, funcionalidade, propriedades e forma. A partir do



primeiro material híbrido com propriedades funcionais ópticas obtido por incorporação de um corante orgânico em uma matriz de sílica, a pesquisa no campo evoluiu rapidamente em direção a sistemas mais sofisticados, tais como multifuncionais e/ou materiais multicomponentes, em nanoescala e híbridos automontados e dispositivos para óptica integrada (LEBEAU; INNOCENZI, 2011). No entanto, a demanda atual, sempre crescente para os dados de banda larga, está superando o desempenho de produtos eletrônicos em muitas aplicações, tais como nas telecomunicações, onde a demanda de tráfego vem aumentando constantemente e, portanto, a tecnologia de transmissão requer que a banda larga exceda o que a rede comporta hoje. Nesse contexto, a fabricação de baixo custo de dispositivos ópticos integrados (OI) que utilizam materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem recebido atenção crescente nos últimos anos (FERREIRA; ANDRÉ; CARLOS, 2010).

Materiais fotorrefrativos (PR) são de grande interesse para as suas potenciais 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-se em uma combinação de efeitos foto-condutores e eletro-ópticos (INNOCENZI; LEBEAU, 2005).

#### **2.4.2 Sensores químicos**

Desde o aparecimento dos polímeros condutores, ou mais geralmente, polímeros conjugados, como uma nova classe de materiais de engenharia, uma vasta gama de aplicações tem surgido nas mais diversas áreas do conhecimento. Os sensores que usam polímeros conjugados 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., 2012a). Além disso, esses sensores podem diminuir custos e o tempo em relação à maioria dos métodos convencionais usados para as finalidades acima mencionadas e, em muitas circunstâncias, podem ajudar nos métodos tradicionais de controle de qualidade, fornecendo segurança para aplicações nas quais há manipulação de substâncias perigosas (KHODAGHOLY; MALLIARAS; OWENS, 2012).

Os agregados desordenados do ácido 10,12 pentacosadinoico (PCDA) poderiam se adsorver na superfície de nanopartículas de sílica em solução aquosa. As moléculas desordenadas de PCDA em agregados foram transformadas em um arranjo ordenado com a ajuda de um modelo de nanopartículas de sílica (Figura 4). Após a irradiação com luz UV, o nanocompósito polidiacetileno / sílica ficou azul. Uma variedade de perturbações no ambiente, tais como temperatura, pH, e as moléculas anfifílicas, poderia resultar em uma mudança colorimétrica do nanocompósito polidiacetileno / sílica de azul para vermelho. O material pode ter algumas aplicações interessantes, em especial, um novo potencial sensor químico (SU, 2006).

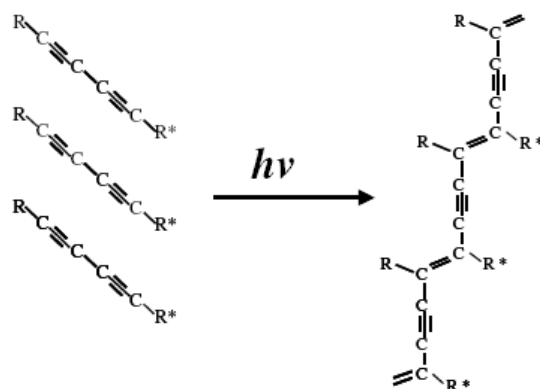


Figura 4. Esquema da polimerização do diacetileno sob luz ultravioleta. (Extraído de SU, 2006).

### 2.4.3 Biomateriais

Materiais que podem substituir tecidos vivos, de forma apropriada, são denominados biomateriais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com esses tecidos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada (TOSKAS et al., 2013). Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade.

Poologasundarampillai et al. (2010) sintetizaram um novo material híbrido baseado em poli(ácido  $\gamma$ -glutâmico) e sílica. Pelos resultados, infere-se que a formação de ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica, o que impossibilitou sua dissolução, aumentando a resistência mecânica. Com isso, ele foi proposto como um material com potencial uso em enxertos ósseos por ter flexibilidade suficiente. Os autores relatam que os materiais usados hoje para tal finalidade, como cerâmicas, são frágeis para tratar defeitos ósseos resultantes de traumas ou doenças.

Atualmente, os materiais híbridos também são aplicados na área farmacêutica, em especial os baseados em argilominerais ou materiais bioinspirados, devido à sua toxicidade baixa ou nula, além de uma alta área superficial e capacidade de sorção considerável. Aliado com uma solubilidade em pH ácido, os torna atraentes na liberação controlada de fármacos (RUIZ-HITZKY et al., 2010; CHEN et al., 2013).

A liberação controlada de fármacos é necessária para fornecer, em níveis terapêuticos, agentes farmacologicamente ativos para o local da ação e mantê-los relativamente constantes durante o tratamento, evitando superdosagem ou subdosagem. Para o propósito, diferentes sólidos inorgânicos têm sido propostos como agentes transportadores da droga, atuando não apenas como portadores, mas também como protetores (NAAHIDI et al., 2013).

Soundrapandian, Sa e Datta (2009) relataram a importância do uso desses materiais na liberação controlada de fármacos na regeneração de ossos. Materiais como cerâmica ou vidro, ou mesmo polímeros biodegradáveis, são usados para tal fim. De acordo com os pesquisadores, o material selecionado para o transporte da droga no osso deverá ser acessível, apresentar características de liberação, ser mecanicamente e biologicamente compatível com o tecido ósseo local e, provavelmente, bioativos, biorreabsorvíveis e osteocondutor /osteoadutor.

Nanocompósitos de poli(metil metacrilato) com sílica foram testados na liberação de aspirina (LIN et al., 2007). Pelos resultados, infere-se que a interface entre as matrizes polimérica e inorgânica tem significativa influência na liberação controlada da aspirina. A taxa de liberação do fármaco aumentou de acordo com o aumento da quantidade de sílica presente no material.

Um outro estudo envolvendo o poli(metil metacrilato) na liberação controlada de fármacos, que investigou a influência do campo magnético na liberação do isotiocianato de fluoresceína, utilizou a magnetita e nanopartículas de cobalto como a parte inorgânica. Pelos 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).

Um outro foco do estudo de biomateriais vem dos estudos de 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.

## 2.5 PMMA

O Polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero termoplástico com superfície de brilho intenso e alta transparência. Além disso, possui uma extraordinária resistência à fotodegradação oxidativa, notável estabilidade à luz solar e resistente ao intemperismo.

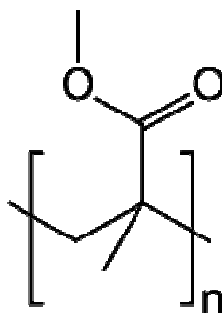


Figura 5 Ilustração de um monômero do PMMA.

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

Isoladamente, o PMMA não possui boas resistências térmica e mecânica. Entretanto, ao combinar com óxidos de silício ou titânio, essa deficiência é contornada. Híbridos entre PMMA e SiO<sub>2</sub> foram sintetizados *in situ* com sucesso, com altíssimas estabilidades térmica e mecânica (ZULFIKAR et al., 2007; KATSIKIS et al., 2007; ZHENG et al., 2010).

O PMMA encontra aplicações em reposições de vidro, lentes intra-oculares, próteses dentárias (GAUTAM et al., 2012) e energia solar (EL

BASHIR, 2012). Importante, o MMA é copolimerizado com outros metacrilatos e acrilatos para melhorar a resistência ao impacto, à temperatura e fotoestabilidade.

O PMMA tem sido usado em ortopédicos desde 1940. A respeito do desenvolvimento e popularidade 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 (JAEBLON, 2010).

## 2.6 Maghemita

A estrutura da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é muito similar à da magnetita (estrutura cúbica espinélio); porém a principal diferença é a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  como o único cátion na estrutura. Cada célula unitária (cúbica) contém uma média de 32 íons  $\text{O}^{2-}$ , 21,33 íons  $\text{Fe}^{3+}$  e 2,66 vacâncias, sendo os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Portanto, a maghemita pode ser considerada uma magnetita deficiente de Fe(II) com fórmula  $(\text{Fe}_8^{\text{III}})_A[\text{Fe}_{40/3}^{\text{III}} \square_{8/3}]_B$ , em que  $\square$  representa vacâncias e A e B sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Maghemita exibe ordenação ferrimagnética com uma alta temperatura de Néel (aproximadamente 950 K), que, juntamente com seu baixo custo, levou à sua ampla aplicação como pigmento magnético em eletrônicos desde a década de 1940 (DRONSKOWSKI, 2001). Nanopartículas de maghemita são também utilizadas em biomedicina, porque elas são biocompatíveis e não tóxicas para os seres humanos, ao passo que o seu magnetismo permite a manipulação remota em campos externos (PANKHURST et al., 2003).

## **2.7 Híbridos PMMA-óxido de ferro**

Híbridos baseados em PMMA e óxidos de ferro vêm sendo estudados nos últimos anos, especialmente com magnetita e maghemita, em razão das propriedades magnéticas de ambos. A seguir, uma breve revisão sobre alguns estudos já realizados.

Os primeiros estudos são reportados entre 2004 e 2006, com as tentativas de Ninjbadgar, Yamamoto e Fukuda (2004) e Banert e Peuker (2006) de transferir uma particularidade de nanopartículas de magnetita e maghemita para matrizes poliméricas: o superparamagnetismo, quando nanopartículas apresentam magnetização após exposição a um campo magnético. De acordo com esses estudos, só seria garantida essa propriedade em polímeros modificados se houvesse uma máxima dispersão de óxido de ferro na superfície. Posteriormente, o PMMA foi considerado um bom agente dispersante das nanopartículas de magnetita (KIRCHBERG et al., 2012).

Geralmente, o processo de formação do híbrido envolve três etapas contínuas. Primeiro, os aditivos em nanoescala são pré-tratados com modificadores adequados de superfície, como por exemplo xileno, ácido oleico ou CDS (clorometil-feniletil-dimetilclorosilano); segundo, os aditivos modificados são dispersos no(s) monômero(s); e terceiro, polimerização em

massa ou solução (NINJBADGAR; YAMAMOTO; FUKUDA, 2004; NINJBADGAR; YAMAMOTO, TAKANO, 2005; AHMAD; AGNIHOTRY, 2007; ZOU; WU; CHEN, 2008; KIRCHBERG et al., 2012). Este processo é chamado de polimerização *in situ*. Um esquema a seguir, adaptado de Park, Hong e Choi (2009), ilustra as etapas de uma 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.

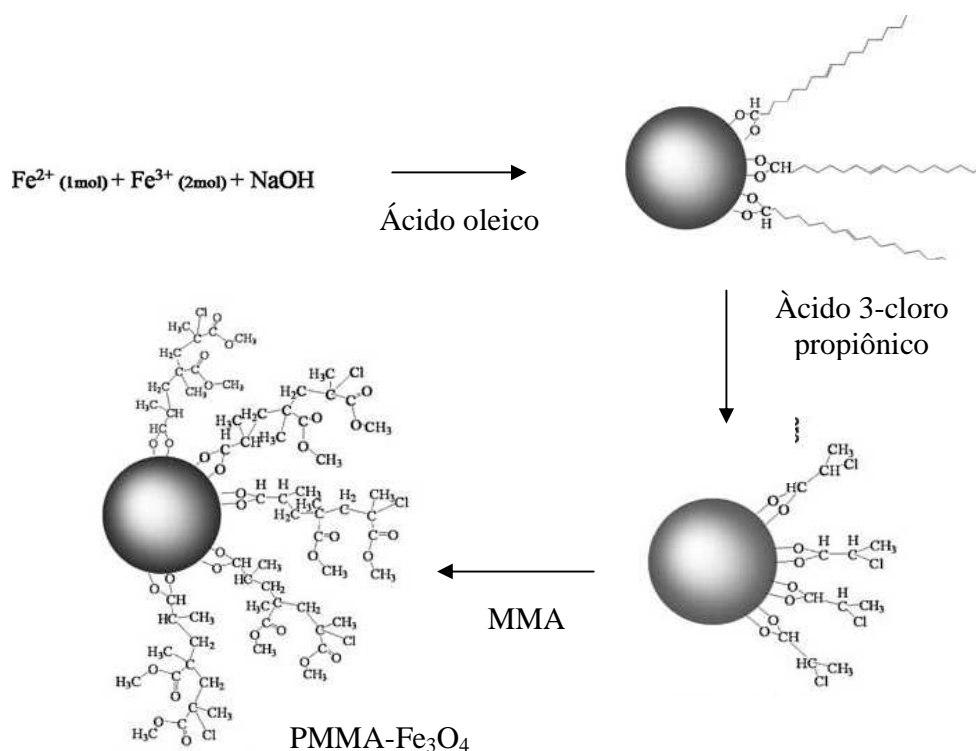


Figura 6. Rota sintética para a obtenção do híbrido poli(metil metacrilato) / magnetita (Adaptado de PARK; HONG; CHOI, 2009)

No caso da maghemita, a primeira etapa consistiu na reação de enxerto, em que o CDS foi utilizado, e que em seguida, a segunda etapa foi a



polimerização por meio de uma polimerização radicalar, como mostra a figura abaixo.

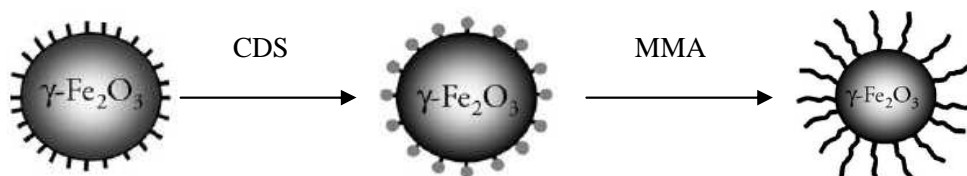


Figura 7. Rota sintética para a obtenção do híbrido poli(metil metacrilato) / maghemita (Adaptado de NINJBADGAR; YAMAMOTO; FUKUDA, 2004)

Recentemente, a vertebroplastia percutânea, em que um cimento ósseo feito a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) é injetado em vértebras de pacientes com câncer ósseo, tem sido usada como um novo tratamento de fracturas de vértebras por compressão, causadas por tumores ósseos metastáticos que, muitas vezes, diminuem a resistência óssea, resultando em fraturas por compressão e dores insuportáveis. Esse 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).

Kawashita, Kawamura e Li (2010) e Li et al. (2012) utilizaram híbridos baseados em PMMA e magnetita na substituição de tecidos ósseos no fêmur, fíbula, úmero e na tíbia afetados por células cancerígenas. Os resultados indicam que esse material pode ser utilizado para a hipertermia em tumores ósseos devido à sua alta resistência mecânica, especialmente em vértebras.

Atualmente já há estudos com o mesmo material, com diferenças na fase inorgânica; por exemplo, dopagem de cério na magnetita, para avaliação de efeitos magnéticos (PADALIA; JOHRI; ZAIDI, 2012).

Embora vários trabalhos já estejam sendo desenvolvidos com o objetivo de esclarecer as propriedades de híbridos à base de óxidos de ferro, ainda há

muitas questões em aberto. Modificações na preparação podem ser realizadas no intuito de entender melhor o processo de formação do material na interface entre as duas fases. No presente estudo propõe-se a preparação do híbrido, partindo do agente TMSM [3-(trimetoxisilil) propil metacrilato] e, assim, verificar se o silício ajuda a reforçar a estrutura do material em detrimento do carbono, no ácido oleico, ou de mesmo precursores formados por outros silicatos, como o CDS utilizado em híbridos com maghemita. Desta forma, utilizamos agentes que já possuem o monômero do PMMA, tornando a rota sintética mais simples. Além disso, é interessante ter conhecimento do processo de estabilização desse material híbrido quando exposto a um feixe de elétrons ou fenômenos de desorção, pois biomateriais híbridos são esterilizados com irradiação magnética antes de sua aplicação em seres vivos (URSINA et al., 2013).

### **3 ASPECTOS TÉCNICOS**

Com o avanço e sofisticação da informática nos últimos anos, as informações são cada vez mais rapidamente processadas e, com o auxílio de novas ferramentas e metodologias computacionais, resultados mais precisos vêm sendo obtidos na tentativa de simular uma variedade de parâmetros químicos e correlatos. Uma das grandes vantagens dos métodos computacionais é seu baixo custo, comparativamente a métodos experimentais, uma vez que evitam repetição de análises e reações, além de gastos com reagentes e materiais, visto que simulações podem ser feitas para otimizar e compreender processos, reações, interações intra e intermoleculares etc. A aplicação de métodos computacionais para solucionar problemas químicos estende-se às áreas nas quais a química desempenha um importante papel, direto ou indireto.

Desse modo, a inserção da química computacional no cenário de desenvolvimento de materiais poderá proporcionar um grande salto quantitativo

e qualitativo na pesquisa científica e no desenvolvimento tecnológico de produtos voltados ao agronegócio. A busca por novas tecnologias aplicadas à minimização dos impactos ambientais gerados pelo setor produtivo, associada ao desenvolvimento científico e tecnológico, e a busca por novos materiais naturais que possuam atividade biológica estende-se diretamente às diversas áreas. Esse tipo de pesquisa é necessariamente multidisciplinar, obrigando o grupo de pesquisa a ampliar o panorama dos seus conhecimentos, incluindo as mais diversas áreas da ciência (RAMALHO; CUNHA; CAETANO, 2007).

### 3.1 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) 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; VECCI, 1983). Comparado aos métodos HF e semiempíricos, os métodos baseados na DFT apresentam vantagem, que é a inclusão implícita da correlação eletrônica no cálculo (FERREIRA, 2011).

As vantagens citadas anteriormente são as principais responsáveis pela emergência da aproximação DFT como um método computacional tangível e

versátil. Nesse sentido, a DFT é empregada 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), bem como na determinação de barreiras de ativação, momentos de dipolos e outras propriedades eletrônicas (FUKUI, 1981; JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1984; LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1993; DUARTE; ROCHA, 2007).

DFT tem suas raízes na teoria estatística dos átomos proposta por Thomas e Fermi, em que a energia cinética e a energia de Coulomb dos elétrons eram expressas somente pela densidade (THOMAS, 1927; FERMI, 1928). O método DFT é baseado, então, na função densidade de probabilidade eletrônica ou função densidade eletrônica, comumente chamada simplesmente de densidade eletrônica ou densidade de carga, designada por  $\rho(x,y,z)$ . Um funcional de densidade é, então, usado para obter a energia para a densidade eletrônica, e a minimização desse funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico. Cabe ressaltar que um funcional é uma função de uma função que, neste caso, é a densidade eletrônica. Um funcional exato de densidade não é conhecido. Há uma gama de diferentes funcionais que podem apresentar vantagens e desvantagens na descrição de um sistema (FERREIRA, 2011).

O teorema da existência de Hohenberg e Kohn (1964) prova que existe um único funcional, tal que:

$$E[\rho(r)] = E_{elec} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que  $E_{elec}$  é a energia eletrônica exata. Além disso, demonstra-se que a densidade do elétron obedece ao teorema variacional.

A fim de resolver a energia pelo método DFT, Kohn e Shan propuseram que o funcional tem a forma, de acordo com a equação:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{Eq.2})$$

Em que o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron  $V_{ne}$ , é

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_j^{nuclei} \int \frac{Z_j}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (\text{Eq. 3})$$

$V_{ee}$ , é a energia potencial de repulsão elétron-elétron, dada pela equação 4:

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{Eq. 4})$$

e  $E_{xc}$ , o funcional de correlação e troca, em que é geralmente escrito como uma soma de dois componentes, um componente de troca e outro de correlação. Eles são usualmente escritos em termos de uma energia de densidade  $\epsilon$ , (BACHRACH, 2007; KOCH; HOUTHAUSEN, 2002).

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(r)] &= E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] = \\ &= \int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \epsilon_c[\rho(r)] dr \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5})$$

A energia de troca e correlação é definida como um funcional de densidade eletrônica, e inclui todos os termos não clássicos. A correlação eletrônica introduz o termo de troca referente à correlação entre elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não se interagem. Esse funcional é que torna a DFT diferencial, comparativamente aos métodos *ab initio* (DUARTE; ROCHA, 2007).

Várias formulações foram realizadas, dando origem aos diversos funcionais utilizados, divididos em três grupos:

- a) Métodos de densidade local: O funcional de densidade é equivalente à de um gás de elétrons uniforme e é constante em todo o espaço. O termo de correlação-troca é obtido por uma integral em todo o espaço:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (\text{Eq. 6})$$

em que  $\varepsilon_{XC}$  é a energia de correlação e troca na função de densidade de um gás de elétrons uniforme (TRSIC; PINTO, 2009).

- b) Métodos dos Gradientes Corrigidos ou não locais: O funcional de densidade depende do gradiente da densidade em um dado ponto e não do seu valor. Normalmente, são separados em contribuições de troca e de correlação. Como exemplo de contribuição de troca, há o funcional de Becke (BECKE, 1993), e como exemplo de contribuição de correlação, há o funcional de Lee, Yang e Par – LYP (LEE; YANG; PARR, 1988).
- c) Métodos Híbridos: Incorporam o termo de troca do método HF. Desse modo, o termo de correlação-troca é a soma do termo de correlação obtido pelo método de densidade local, com o termo de troca, obtido através dos orbitais de Kohn-Shan escritos em forma de determinante de Slater (BERNINI, 2008; TRSIC; PINTO, 2009).

### 3.2 O programa ADF

O programa Amsterdam Density Functional (ADF) está sendo desenvolvido desde os anos setenta, naquela época chamada HFS, por Hartree-Fock-Slater, com o propósito explícito de explorar as vantagens computacionais do método DFT. Com posteriores (e ainda em curso) adições e melhorias,

através da pesquisa de grupos em Química Teórica de Amsterdam e Calgary, o ADF evoluiu para um pacote de estado da arte para pesquisa em química quântica (SETH; ZIEGLER, 2012; WOLTERS; BICKELHAUPT, 2012; POATER et al., 2012; WOLTERS; BICKELHAUPT, 2013; ZIJLSTRA et al., 2013; PARAGI et al., 2013). O ADF suporta uma ampla variedade de funcionais de troca correlação (XC) e incorpora os efeitos relativísticos com o formalismo ZORA, na abordagem escalar ou com os termos de spin-órbita incluídos. Conjuntos de base são construídos com funções orbitais do tipo Slater. Gradientes de energia e derivadas de segunda ordem (calculado analiticamente) permitem cálculos de mínimos de energia, estados de transição, caminhos de reação, e frequências harmônicas com intensidades na região do infravermelho. Efeitos de solvatação e ambiente do campo elétrico podem ser levados em consideração e propriedades moleculares, incluindo deslocamentos químicos de RMN, ESR e várias propriedades de resposta utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT): energias de excitação, (hiper) polarizabilidades dependentes da frequência, intensidades Raman e coeficientes de dispersão podem ser calculados. A precisão numérica é controlada por um esquema de integração numérica flexível para a avaliação de integrais. QM / MM e técnicas de escalonamento linear estão disponíveis para o tratamento de sistemas muito grandes, enquanto paralelização acelera a execução em sistemas multi-CPU (TE VELDE et al., 2001).

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, S.; AGNIHOTRY, S. A. Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites. **Bulletin of Materials Science**, Bangalore, v. 30, n. 1, p. 31-35, Feb. 2007.
- BACHRACH, S. M. **Computational organic chemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- BANERT, T.; PEUKER, U. A. Preparation of highly filled super-paramagnetic PMMA-magnetite nano composites using the solution method. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 41, n. 10, p. 3051-3056, May 2006.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry: 3., the role of exact exchange. **Journal of Chemical Physical**, Ithaca, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, July 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, 2009.
- BERNINI, R. B. **Fragmentação iônica da molécula do isopreno induzida pela luz síncrotron**. 2008. 109 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- CARVALHO, H. W. P. **O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo da ordem local e a média distância**. 2012. 320 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 2012.
- CASERI, W. **Nanocomposites of polymer and inorganic particles**. In: KICKELBICK, G. (Ed.). *Hybrid materials*. Weinheim: Wiley-VHC, 2007. Cap. 2, p. 49-83.



CHEN, Z. W. et al. Biomineralization inspired surface engineering of nanocarriers for pH-responsive, targeted drug delivery. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 34, n. 4, p. 1364-1371, Jan 2013.

CIPRARI, D.; JACOB, K.; TANNENBAUM, R. Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties. **Macromolecules**, Washington, v. 39, n. 19, p. 6565-6573, Sept. 2006.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

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, Dec. 2009.

DESCALZO, A. B. et al. The supramolecular chemistry of organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie-International Edition**, Weinheim, v. 45, n. 36, p. 5924-5948, Sept. 2006.

DRONSKOWSKI, P. The little maghemite story: a classic functional material. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 11, n. 1, p. 27-29, Feb. 2001.

DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do funcional de densidade. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 73-111.

EL BASHIR, S. M. Photophysical properties of fluorescent PMMA/SiO<sub>2</sub> nanohybrids for solar energy applications. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 132, n. 7, p. 1786-1791, July 2012.

FAHMI, A. et al. Functional hybrid materials. **Materials Today**, Oxford, v. 12, n. 5, p. 44-50, May 2009.

FERMI, E. Eine statistische begründung zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendungen auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Berlin, v. 48, n. 1, p. 73-79, 1928.

FERREIRA, D. E. C. **Estudo teórico de modelos biomiméticos para a hidrólise de ésteres fosfóricos**. 2011. 154 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

FERREIRA, R. A. S.; ANDRÉ, P. S.; CARLOS, L. D. Organic-inorganic hybrid materials towards passive and active architectures for the next generation of optical networks. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 32, n. 11, p. 1397-1409, Sept. 2010.

FUKUI, K. The path of chemical reactions: the IRC approach. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 14, n. 12, p. 363-364, Dec. 1981.

GAUTAM, R. et al. Biocompatibility of polymethylmethacrylate resins used in dentistry. **Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials**, New York, v. 100B, n. 5, p. 1444-1450, July 2012.

GROSS, S. et al. PMMA: A key macromolecular component for dielectric low- $\kappa$  hybrid inorganic-organic polymer films. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, n. 3, p. 673-696, Mar. 2007.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, New York, v. 136, n. 3B, p. 864, Nov. 1964.

HOLDER, E.; TESSLER, N.; ROGACH, A, L. Hybrid nanocomposite materials with organic and inorganic components for opto-electronic devices. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 18, n. 10, p. 1064-1078, 2008.

HUANG, S. L.; CHIN, W. K.; YANG, W. P. Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethoxysilane

(TEOS) with PHEMA. **Polymer**, Amsterdam, v. 46, n. 6, p. 1865-1877, Feb. 2005.

HUSSAIN, F. et al. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composites Materials**, Thousand Oaks, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, Sept. 2006.

INNOCENZI, P.; LEBEAU, B. Organic-inorganic hybrid materials for non-linear optics. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 35-36, p. 3821-3831, Aug. 2005.

JAEBLON, T. Polymethylmethacrylate: properties and contemporary uses in orthopaedics. **Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons**, Rosemont, v. 18, n. 5, p. 297-305, May 2010.

Jl, Q. et al. Characterization of Poly (ethylene terephthalate)/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by Sol-Gel method. **Composites Part A-Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 40, n. 6-7, p. 878-882, July 2009.

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**, Easton, v. 110, n. 6, p. 1657-1666, June 1988.

JOSE, N. M.; PRADO, L. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, Mar./Apr. 2005.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 8, n. 1, p. 95-101, Jan. 2006.

KATSIKIS, N. et al. Thermal stability of poly(methyl methacrylate)/silica nano- and microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments.

**Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 92, n. 11, p. 1966-1976, Nov. 2007.

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

KHODAGHOLY, D.; MALLIARAS, G. G.; OWENS, R. M. Polymer-based sensors. In: KRZYSZTOF, M.; MARTIN, M. (Ed.). **Polymer science: a comprehensive reference**. Amsterdam: Elsevier, 2012. v. 8, p. 101-128.

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, July 2010.

KIRCHBERG, S. et al. Nanocomposites Based on technical polymers and sterically functionalized soft magnetic magnetite nanoparticles: synthesis, processing, and characterization. **Journal of Nanomaterials**, New York, v. 2012, p. 1-8, Mar. 2012.

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

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **Chemist's guide to density functional theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

LACH, R. et al. Indentation fracture mechanics for toughness assessment of PMMA/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 291, n. 3, p. 263-271, Mar. 2006.

LEBEAU, B.; INNOCENZI, P. Hybrid materials for optics and photonics. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 2, p. 886-906, Feb. 2011.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. **Physical Review B**, New York, v. 37, n. 2, p. 785-789, Jan. 1988.

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

LI, Z. X. 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**, Hoboken, v. 100A, n. 10, p. 2537-2545, Oct. 2012.

LIN, M. et al. Structure and release behavior of PMMA/silica composite drug delivery system. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Washington, v. 96, n. 6, p. 1518-1526, June 2007.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

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, 2012a.

NAAHIDI, S. et al. Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 166, n. 2, p. 182-194, Mar. 2013.

NINJADGAR, T.; YAMAMOTO, S.; FUKUDA, T. Synthesis and magnetic properties of the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/poly-(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles. **Solid State Science**, Amsterdam, v. 6, n. 8, p. 879-885, 2004.

NINJBADGAR, T.; YAMAMOTO, S.; TAKANO, M. Thermal properties of the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/poly-(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles. **Solid State Science**, Amsterdam, v. 7, n. 1, p. 33-36, 2005.

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

PADALIA, D.; JOHRI, U. C.; ZAIDI, M. G. H. Study of cerium doped magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:Ce)/PMMA nanocomposites. **Physica B: condensed matter**, Amsterdam, v. 407, n. 5, p. 838-843, Mar. 2012.

PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: applied physics**, London, v. 36, n. 13, p. 167-181, July 2003.

PARAGI, G. et al. Supramolecular ring structures of 7-Methylguanine: a computational study of its self-assembly and anion binding. **Molecules**, Basel, v. 18, n. 1, p. 225-235, Jan. 2013.

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

POATER, J. et al. Solvent effects on hydrogen bonds in watson-crick, mismatched, and modified DNA base pairs. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v. 998, p. 57-63, Oct. 2012.

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

QIAN, X. D. et al. Thermal degradation and flammability of novel organic/inorganic epoxy hybrids containing organophosphorus-modified oligosiloxane. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 552, p. 87-97, Jan. 2013.

RAMALHO, T. C. et al. Construction and assessment of reaction models of class I EPSP synthase: molecular docking and density functional theoretical calculations. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, New York, v. 27, n. 2, p. 195-208, Oct. 2009.

RAMALHO, T. C.; CUNHA, E. F. F. da; CAETANO, M. S. **Compostos inibidores da EPSP sintase como ingredientes ativos de herbicidas**. Lavras: UFLA, 2007.

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, 2010.

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

SANCHEZ, C. et al. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 35-36, p. 3559-3592, 2005.

SANCHEZ, C. et al. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. **Nature Materials**, London, v. 4, n. 4, p. 277-288, Apr. 2005.

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

SNIJDERS, J. G.; BAERENDS, E. J. A perturbation theory approach to relativistic calculations I. Atoms. **Molecular Physics**, London, v. 36, n. 6, p. 1789-1804, Mar. 1978.

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

SU, Y. L. Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor. **Reactive & Functional Polymers**, Bethesda, v. 66, n. 9, p. 967-973, Sept. 2006.

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

TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 22, n. 9, p. 931-967, July 2001.

THOMAS, L. H. Wave mechanical treatment of the fermi gas. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge, v. 23, p. 542-544, 1927.

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

TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química quântica: fundamentos e aplicações**. Barueri: Manole, 2009.

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



URSINA, 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, May 2013.

WANG, X. L.; WU, L.; LI, J. Influence of nanozirconia on the thermal stability of Poly(methyl methacrylate) prepared by *in situ* bulk polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 117, n. 1, p. 163-170, July 2010.

WOLTERS, L. P.; BICKELHAUPT, F. M. Halogen bonding versus hydrogen bonding: a molecular orbital perspective. **Chemistry Open**, Weinheim, v. 1, n. 2, p. 96-105, Apr. 2012.

WOLTERS, L. P.; BICKELHAUPT, F. M. Nonlinear  $d^{10}$ -ML<sub>2</sub> transition metal complexes. **Chemistry Open**, Weinheim, v. 2, n. 3, p. 106- 114, June 2013.

ZHENG, J. P. et al. Synthesis and characterization of PMMA/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by *in situ* suspension polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 115, n. 4, p. 1975-1981, Feb. 2010.

ZIJLSTRA, H. et al. Stereodivergent S<sub>N</sub>2@P reactions of borane oxazaphospholidines: experimental and theoretical studies. **Journal of the American Chemical Society**, Salt Lake City, v. 135, n. 11, p. 4483-4491, Feb. 2013.

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)/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 452-453, p. 422-426, Apr. 2007.

#### 4 OBJETIVOS

Com base no exposto, objetivou-se neste trabalho: 1) obter um híbrido poli(metilmetacrilato) óxido de ferro, partindo de um novo precursor e avaliar suas propriedades estruturais e térmicas. 2) Pretende-se também avaliar os efeitos da radiação na superfície deste híbrido, investigando os processos de dessorção iônica, mediante a utilização de técnicas experimentais e métodos computacionais para investigar o mecanismo de fragmentação molecular do híbrido em questão.

No intuito de alcançar os objetivos propostos, este trabalho está dividido em duas partes: na primeira verifica-se uma abordagem geral sobre o tema e estudos já descritos na literatura; na segunda, serão descritos os resultados deste trabalho com base nos artigos submetidos. A síntese e a caracterização do híbrido fazem parte no artigo 1, bem como suas propriedades térmicas foram sondadas por análise termogravimétrica; já no segundo artigo, o foco foi nos estudos de fragmentação molecular por técnicas de dessorção iônica estimulada por elétrons (sigla ESID em inglês). Nesse sentido, metodologias computacionais também foram aplicadas no entendimento do mecanismo de fragmentação molecular.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGOS****ARTIGO 1****STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTIES  
OF PMMA-MAGHEMITE HYBRID MATERIAL**

Marcus V. J. Rocha<sup>1</sup>, Hudson W. P. de Carvalho<sup>2</sup>, Victor H. V. Sarmento<sup>3</sup>, Aldo  
F. Craievich<sup>4</sup>, Teodorico C. Ramalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Federal University of Lavras, 37200-000, Lavras,  
Minas Gerais, Brazil.

<sup>2</sup>Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, Karlsruhe Institute  
of Technology, Engesserstr.20, Campus Süd, 76131 Karlsruhe, Germany.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Federal University of Sergipe, 49500-000, Itabaiana,  
Sergipe, Brazil.

<sup>4</sup>Department of Applied Physics, Physics Institute, University of São Paulo,  
05508-900, Sao Paulo, SP, Brazil

*Submetido para a revista Polymer Composites*

## ABSTRACT

Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites were prepared by grafting 3-(trimethoxy-silyl) propyl methacrylate over magnetite nanoparticle surface, followed by methyl methacrylate radical polymerization. There were employed 0.1, 0.5 and 2.5 wt% magnetite nanoparticles, resulting in three different hybrid materials. The results indicated that the nanocomposites consisted of a homogeneous PMMA matrix in which magnetite particles with a bimodal size distribution are embedded. The existence of the covalent bonding between silane monomers and atoms on the magnetite surface are shown. AFM images showed a clear increase in surface roughness for increasing magnetite content. The thermal stability of PMMA nanocomposites is higher than that of pure PMMA and increase with magnetite content.

## INTRODUCTION

Since old ages, the possibility of combining properties of organic and inorganic components for materials design has attracted the attention of the humanity[1]. In fact, organic/inorganic composite materials have been extensively studied for a long time. These materials result from the combination of an organic phase (usually polymers) and an inorganic phase (glass, ceramics). An advantage of the hybrid materials is its capacity of combining the properties of inorganic materials (such as rigidity, thermal stability) and those of the organic polymer (e.g., flexibility, dielectric, ductility, processability) [2].

It is worth mentioning that the properties of hybrid materials are a consequence of a synergetic effect related to the intimate coexistence of both phases, thus not only being the sum of individual contributions of both phases [1]. Because of this, a simple classification as Class I and Class II hybrids is based on the nature of the interface between both phases. Class I hybrids are composites where both organic inorganic components are inter-embedded and only van der Waals, hydrogen or ionic bonds provide cohesion to the whole structure. In Class II materials, both phases are linked by strong chemical bond,

such as covalent or ionic-covalent bonds [3-4].

The synthesis of organic-inorganic hybrid materials composed of magnetic nano moieties embedded in polymer matrices has gained increasing attention. Furthermore, the synthesis of biocompatible magnetic materials is also of interest for biomedical applications such as magnetic drug targeting, hyperthermia anticancer strategy, and enzyme immobilization [5-7].

An interesting class of polymers is Poly(methyl methacrylate) (PMMA). PMMA is an important member of the family of polyacrylic and methacrylic esters and is classified as a hard and rigid but brittle material. Its tensile, compressive and flexural strengths are however satisfactory for many applications. PMMA exhibits a number of desirable properties, including exceptional optical clarity, good weather resistance, high strength and excellent dimensional stability. Scratch resistance is also good and can be further improved by using special coatings or by the addition of suitable fillers [8-9]. However, at high temperatures, the possibilities of application of these materials are limited because of their poor thermal stability. In fact, the addition of an inorganic phase to a polymer can improve its thermal stability thus leading to important applications to biology. Furthermore, the addition of an inorganic phase to a polymer matrix can modify the features of the thermal decomposition process [10-12].

This work aims at developing PMMA-maghemite hybrid, characterizing their structure, morphology and thermal properties by using several experimental techniques.

## EXPERIMENTAL

### *Preparation of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*

Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles were obtained by the coprecipitation method. Firstly, 60 mL of FeCl<sub>3</sub> acid solution (HC11 M) was mixed with 20 mL of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 1 M. A basic solution (51 mL of NH<sub>4</sub>OH + 870 mL) was added and then the mixture was kept stirring during 30 minutes. The resulting precipitate was filtered and washed until pH = 7. Finally the solid was dried during 24 hours at 50°C.

The nanoparticles were grafted with 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (Aldrich) (TMSM) by dispersing 500 mg of dried nanoparticles in 25  $\mu$ L of NaOH 0.1 M solution during 3 hours in an ultrasound bath. A solution of 1 mL of TMSM and 2 mL of tetrahydrofuran (THF, Aldrich) was mixed with the nanoparticles dispersion and 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 dried during 24 hours at 50°C.

Finally, the grafted nanoparticles were dispersed by ultrasound during 4 hours in 2 mL of THF and mixed with 2.0 mL of methylmethacrylate (Aldrich) (MMA), 2 mL of THF and 5 mg of BPO. This mixture was then kept in ultrasound during 2 hours. The polymerization of MMA was carried out during 12 hours at 70°C. The nanocomposite was deposited on Teflon<sup>TM</sup> sheets and dried under air atmosphere and room temperature during 24 hours. The resulting non-supported films were dried during 12 hours at 70°C.

### *Hybrid film characterization*

The nanoparticle surface area was determined by N<sub>2</sub> adsorption employing a Quanta chrome Instrument, the samples (0.2 g) were degassed at 130 °C for 24 h (p < 0.133 Pa). The crystallinity parameter was determined at room temperature by employing a Philips PW X-ray diffractometer using monochromatic Cu K- $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ ).

The nanostructure of the non-supported hybrid films was characterized by FTIR and SAXS. FTIR measurements were performed in Attenuated Total Reflexion (ATR) mode thus obtaining vibrational absorption spectra over a spectral range of 4000-400 cm<sup>-1</sup> (Spectrum 2000 Perkin Elmer). SAXS measurements of samples of PMMA-maghemite with 0.1, 0.5 and 2.5% of maghemite mass (labeled as A, B and C, respectively) were carried out at the D11A beam line at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas). The wavelength of the incident X-Ray beam was  $\lambda=1.765 \text{ \AA}$ . The X-ray beam was monochromatized by using a bent silicon crystal monochromator and collimated by a set of slits defining a pin-hole geometry. The SAXS intensity was recorded by using a 2D MAR-165 X-ray detector. The modulus of the scattering vector ( $q=(4\pi/\lambda) \sin \theta$ ,  $2\theta$  being the scattering angle) ranged from 0.064 to 1.45 nm<sup>-1</sup>. All SAXS measurements were performed at room temperature. The SAXS intensity produced by a powdered sample of silver be headed was measured under the same geometrical conditions in order to precisely determine the sample-to-detector distance (L=198.3cm), the incident beam position at the detection plane and the existence of an eventual tilting of the 2D detector surface. Transmission and dark current corrections were performed. The isotropic scattering intensity curves I(q) were determined by averaging the 2D detector counting rates corresponding to all pixels at same q values.

The morphology and the thermal properties of the studied materials were determined by AFM and TG, respectively. AFM measurements were performed using a Nanoscope IIIa (Digital/Veeco, United States). The topology and phase images were obtained in the tapping mode using Si-cantilevers. A sample area of  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  was scanned. The measurements were performed under air at room temperature at a humidity of 40-45%. TG analyses were carried out using a TGA Q-500 (TA instruments) from  $30^\circ\text{C}$  up to  $600^\circ\text{C}$ , at a heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  under synthetic air atmosphere.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Structural characterization*

We have firstly verified the nature of the iron oxides nanoparticles embedded in the polymeric PMMA matrix. X-ray diffraction (XRD) patterns indicated that there is a mixture of two iron oxides nanoparticles: hematite and maghemite. According with (Figure 1). The specific surface area of the nanoparticles determined by BET isotherms was  $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The surface areas previously reported in the literature for this kind of nanoparticles are between 50 and  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . [13-15]



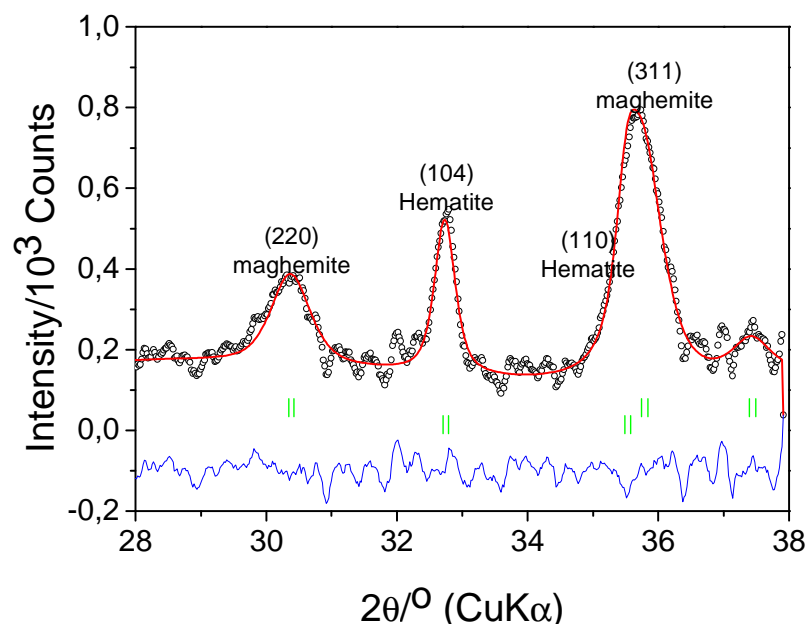


Figure 1 X-ray diffraction pattern PMMA-  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

It can be seen for which diagnostic reflections correspond to planes (311) and (220) for maghemite, and (104) corresponding for hematite. It is according to JCPDS file #04-0755 and previous study [16]. The appearance of one plane of hematite indicates that the magnetite was completely oxidized. However the majority phase is maghemite, quantitatively 70% maghemite and 30% hematite was estimated. Due to this, we considered only maghemite in our discussion. Interestingly, the planes (311) and (220) is also corresponding to magnetite, but the parameter of its cubic lattice was obtained the value  $a=8,33 \text{ \AA}$ . This value corresponding to a maghemite phase. The crystallite sizes ( $d$ ) have been evaluated by the Scherrer equation (eq. 1):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$k$  is a shape constant, equal to 0.9 assuming that the crystallites are spherical,  $\lambda$  is the wavelength of the X-rays source used (in our experiment, 1,5406 Å), and  $\beta$  and  $\theta$  are FWHM (full-width at half-maximum) and peak positions, in radians respectively. The results are presented in Table 1.

Table 1. Crystallite size determined by XRD.

Sample	$d(311)$ (nm)
Neat maghemite	13
Grafted maghemite	12

According to Table 1, the crystallite size of the particles after grafting process decreased in comparison of maghemite neat. It reveals that the sizes of maghemite nanoparticles can be well controlled as the dispersion action of TMSM, which can well control the growth of maghemite nucleus, not allowed the aggregation of the particles.

The chemical modification of the maghemite external surface was followed by FTIR spectroscopy, Figure 2 displays TMSM spectra corresponding to pristine maghemite and TMSM-grafted maghemite. The TMSM spectra exhibit typical bands in our case the most remarkable being located at  $1078\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to the Si-O vibration. This band after the grafting process is splitted and shifted to  $1112$  and  $1129\text{ cm}^{-1}$ , this effect been attributed to the formation of condensed silicon species [17]. As it is shown in Figure 2, we have explained these bands as being produced by the condensation of alcoxy silyl and superficial iron sites. Another evidence of the mentioned grafting reaction are the C=O and C=C bands, which can be observed for modified maghemite, even after the washing with toluene, that has indicated the presence of TMSM.

FTIR data also indicate the presence of covalent bonding between silane monomer and atoms on the maghemite surface. As a matter of fact, the band

observed at  $1100\text{cm}^{-1}$  is expected for monomeric functional groups and for Si-O-Fe covalent bonds. Figure 3 shows a model of PMMA-maghemite structure.

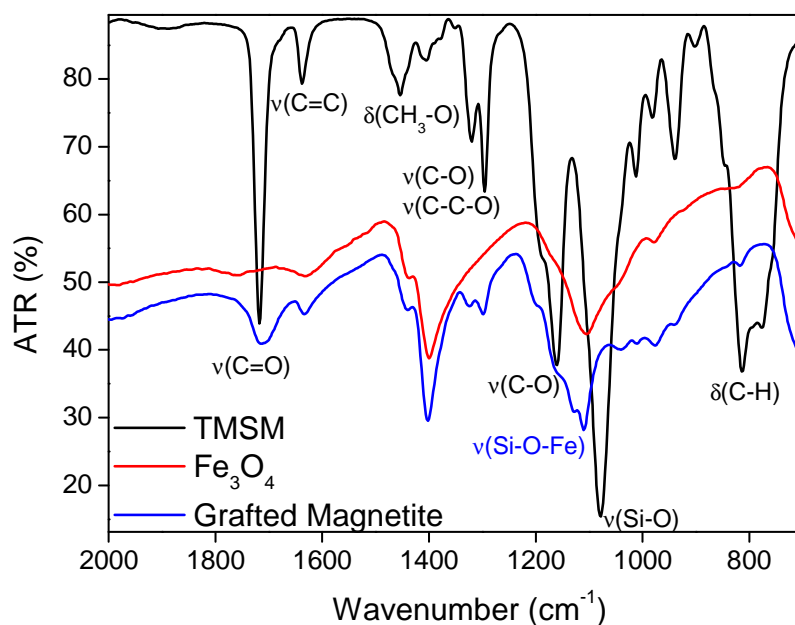


Figure 2 FTIR spectra of TMSM, maghemite and grafted maghemite.

The results of SAXS measurements displayed in Figure 3 allowed us to investigate the structure of the studied materials at a nanometric level. After proper subtraction of parasitic scattering from slits, residual air and detector noise, the SAXS intensity curves corresponding to nanocomposites containing 0.1, 0.5 and 2.5 w% of maghemite and by a neat PMMA sample were corrected for the effects due to different sample thicknesses and different X-ray attenuations.

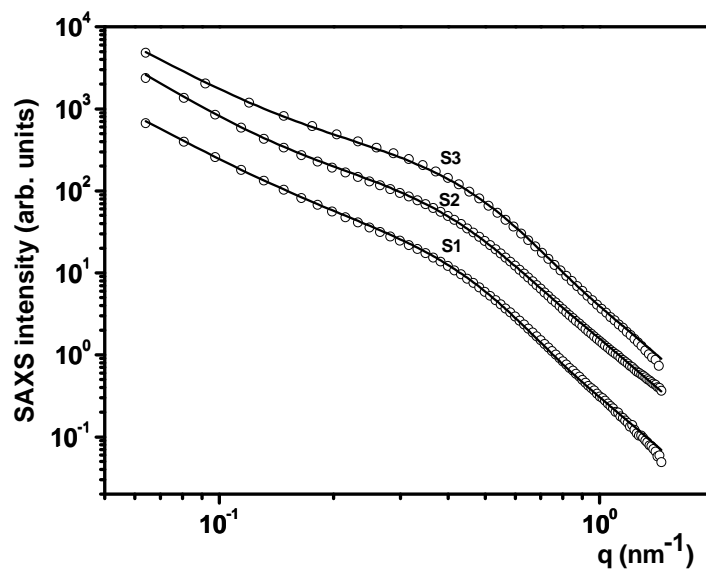


Figure 3 Experimental SAXS intensity (symbols) corresponding to maghemite-PMMA nanocomposites containing (a) 0.1, (b) 0.5 and (c) 2.5 %  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  weight contents. The solid lines are the Beaucage modeled SAXS curves that best fit to the experimental results.

In order to model the SAXS results corresponding to PMMA-maghemite composites with different maghemite contents, a simple two-electron density model was applied. This model assumes that the nanocomposites can be described as a dilute set of homogeneous and crystalline maghemite nanoparticles embedded in an also homogeneous PMMA matrix. Since the PMMA sample exhibits a weak but not vanishing SAXS intensity, the first step of our data treatment was to subtract this contribution from the total SAXS intensity produced by the nanocomposites. The results plotted in Figure 3 were three normalized SAXS curves corresponding to 0.1, 0.5 and 2.5 w% of maghemite contents, labeled A, B and C, respectively.

A qualitative analysis of the SAXS curves displayed in Figure 3 suggests that the maghemite particles embedded in the PMMA matrix exhibit a two-mode size distribution. Small maghemite nanoparticles (size mode 1) produce a SAXS intensity that is the predominant component at high  $q$ , for  $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ , while relatively large maghemite particles (size mode 2) yield the scattering intensity with a strong increasing trend toward low  $q$  values that is apparent below  $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ . We have thus modeled the SAXS curves by applying Beaucage equation [18], the sizes of the maghemite particles being described by a bimodal size distribution.

Taking into account that the experimental scattering intensity curves below  $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  exhibit an increase toward low  $q$  with an ever power-type dependence without any saturation effect, we have concluded that the scattering intensity produced by the large particles (level 2) can be well fitted - within our experimental  $q$ -range - by using only the Porod asymptotic part of this contribution to the scattering intensity. We have assigned the main contribution to SAXS intensity at low  $q$  ( $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ) to the presence of maghemite clusters or aggregates that coexist with the smaller individual maghemite nanoparticles. Under these assumptions Beaucage equation [19] can be written as

$$I(q) = A_1 e^{-R_1^2 q^2 / 3} + B_1 \left\{ \frac{[\text{erf}(qR_1 / 6^{1/2})]^3}{q} \right\}^{P_1} + \frac{A_2}{q^{P_2}} e^{-R_1^2 q^2 / 3} \quad (2)$$

where  $R_1$  is the Guinier average of the radius of gyration of the maghemite nanoparticles (size level 1),  $P_1$  and  $P_2$  are the Porod exponents corresponding to the fine (level 1) and coarse (level 2) sets of nanoparticles, respectively,  $B_1$  is proportional to the interface area between maghemite nanoparticles (level 1) and PMMA matrix and  $A_1$  and  $A_2$  are fitting parameters which contain information about the relative contribution to SAXS from the particles belonging to both modes of particle sizes. The exponential factor in the last term of

equation 2 is a cut-off function proposed by Beaucage to suppress the effect of the Porod term associated to the large particles (size level 1) on the weak asymptotic SAXS intensity at high  $q$  related to the small particles (size level 2).

Together with the experimental SAXS results, Figure 4 also displays the SAXS curves modeled by equation 2 that best fit to the experimental curves (solid lines). We can notice in Figure 4 a very good agreement between the SAXS intensity associated to the proposed model and the experimental SAXS curves. From the different parameters of the modeled curves we have determined (i) the asymptotic values of  $[I(q)q^4]_{q \rightarrow \infty}$ , which is proportional to the total area of the interface  $S$  between the maghemite nanoparticles (level 1) and the polymer matrix, and (ii) the integrals in reciprocal space of the scattering intensity corresponding to the size level 1, which is proportional to total volume  $V$  of the individual maghemite nanoparticles. The interface area/volume ratio of the phase composed of small maghemite nanoparticles,  $S/V$ , was determined from [20]:

$$\frac{S}{V} = \pi \frac{[I(q)q^4]_{q \rightarrow \infty}}{Q} \quad (3)$$

The relevant structure parameters derived by applying equations 2 and 3 to our SAXS results are reported in Table 2.

The results reported in Table 2 indicate the presence of small maghemite nanoparticles with a Guinier average of the radius of gyration close to 5.0 nm for all samples with different maghemite contents. Notice that in Guinier average large particles are weighted more than small ones so as this average is somewhat biased toward higher  $R_1$  values. Under the assumption of spherical shaped nanoparticles, the Guinier average of nanoparticle radius would be 6.6 nm circa ( $R = \sqrt{5/3}R_1$ ).

The results reported in Table 2 indicate that the samples B and C contain 5 and 25 times, respectively, the amount of maghemite mass of sample A, while the nanoparticle volumes  $V$  derived from SAXS for samples A and B are 4.6 and 12.2 times, respectively, the same volume in sample A. Thus this result indicates that the fraction of clustered maghemite increases for increasing maghemite content. The interface area per unit mass exhibits an increase with maghemite content with respect to sample 1 by factors 5.4 and 25.9 for samples 2 and 3, respectively. The quotient  $A_1/A_2$ , which depends on the shape of the nanoparticles, exhibits a moderate increase for increasing maghemite content.

Finally, the Porod exponents corresponding to the coarse maghemite clusters (size level 2) lie between 2.51 and 2.85 for the different samples. This suggests a clustering process involving some of the maghemite nanoparticles yielding rather large clusters with fractal structure. In order to confirm this statement, additional SAXS measurements extending toward lower scattering angles (i. e. below  $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ ) are required.

Table 2. Structural parameters related to isolated maghemite nanoparticles (size level 1) and maghemite clusters (size level 2) derived from Beaucage analysis. In the fitting procedure the exponent  $P_1$  was fixed equal to 4. The  $V$ ,  $S/V$  and  $S/M$  parameters refer to the volume, (interface area)/(total nanoparticle volume) and (interface area)/(sample mass), respectively, corresponding to the maghemite nanoparticles (size level 1). For determining the  $(S/M)$  ratio, the densities of the PMMA matrix and maghemite nanocrystals were taken equal to  $1.18 \text{ g/cm}^3$  and  $5.15 \text{ g/cm}^3$ , respectively.

<i>Sample</i>	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (w%)	$R_1$ (nm)	$Q$ (a.u.)	$V$ (a.u.)	$[I(q)q^4]$ $q \rightarrow \infty$	$S/V$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$S/M$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_1/B_1$	$P_2$
A	0.1	5.1	1.21	1.0	0.31	0.805	16	132	2.51
B	0.5	5.3	5.59	4.6	1.60	0.899	87	119	2.85
C	2.5	4.8	14.75	12.2	4.00	0.852	414	105	2.60

### *Morphology characterization*

It is known that the adhesion between two materials is strongly influenced by the chemical composition and also by the morphology of their external surfaces. In this study we have characterized the morphology of the external surfaces of the studied samples by using the Atomic Force Microscopy (AFM) technique. Figure 4 displays the topological features of the surface of the studied PMMA-based materials with different maghemite contents.

We can visually notice in Fig. 4 the presence of significant differences in the surface topology of samples with different maghemite contents. A quantitative analysis of the AFM images yielded the roughness parameters  $R_a$  of all the studied samples. The results reported in Table 3 indicate that the surface roughness strongly increases for increasing maghemite content, from  $R_a=6.34$  nm for pure PMMA up to 28.77 nm for PMMA containing 2.5% maghemite.

Table 3 Surface roughness parameter derived from AFM data.

Sample	$R_a$ (nm)
PMMA pure	6.338
PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1wt% (A)	8.447
PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5wt% (B)	10.304
PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.5wt% (C)	28.775



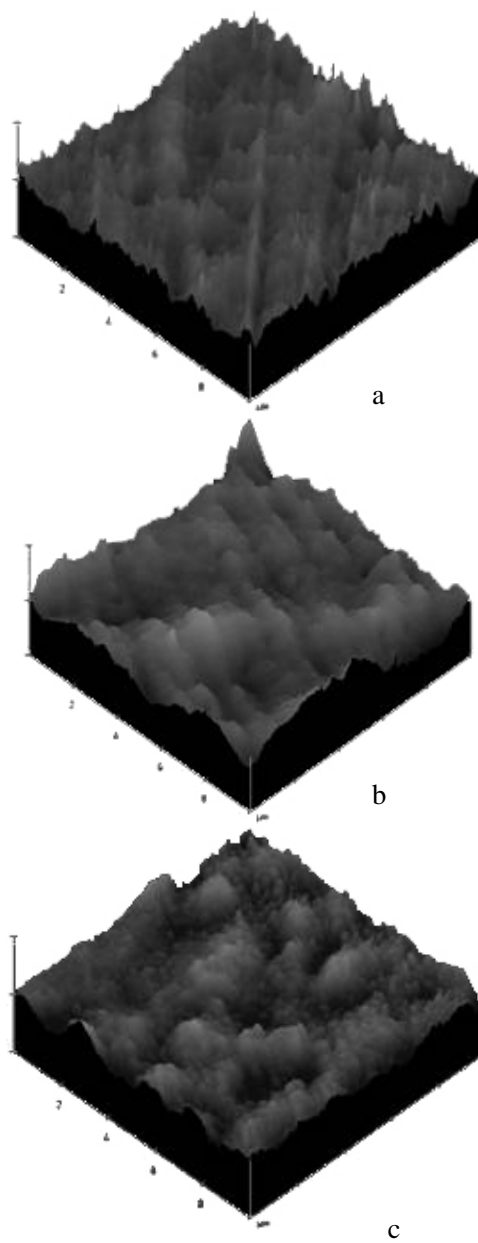


Figure 4 3D AFM images of the PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid containing (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 2,5weight %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### *Thermal properties of PMMA-maghemite hybrid*

The thermal decomposition of PMMA takes place in three steps, these steps being well resolved under inert atmosphere, and usually being overlapped under air atmosphere. The first step occurs between 130-260°C, and is attributed to a decomposition effect starting at the head-to-head chain segments. The second step happens between 260-370°C and is related to initial unzipping starting at unsaturated polymer end chains. The third and last step - between 370-500°C - corresponds to random scissions of polymeric chains [21,22].

Figure 6 displays the  $T_G$  curves of the pristine PMMA polymer and PMMA-maghemite nanocomposites. Table 4 reports the temperature associated to 10% and 50% of weight loss,  $T_{0.1}$  and  $T_{0.5}$ , respectively; and the difference of temperatures between those of nanocomposites and pristine PMMA, named as  $\Delta T_{0.1}$  and  $\Delta T_{0.5}$ .

As it can be seen in Fig. 5 the first decomposition step (S1) occurs between 130-210°C. The differential dTG curves (dashed lines) do not exhibit significant differences between the curve of pristine PMMA and those of the different nanocomposites. This feature indicates that the presence of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles does not essentially affect the unzipping process initiated at the head-to-head segments. This step responds to less than the 10 % of the total weight loss. Quantitative results related to this step are reported in Table 4. The  $T_{0.1}$ , temperature corresponding to 10% of weight loss, is slightly affected by the presence of nanoparticles and no stabilization effects occur. The first step of weight loss of the PMMA- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  2.5% nanocomposite, stabilizes at 7% weight loss, at the same temperature range as the others.

We can also notice in Fig. 6 that the second and third decomposition steps of PMMA and their different nanocomposites overlap, thus here after both will be considered as a single step. The maximum degradation rate of pristine

PMMA occurs at 279°C, while for increasing maghemite loading this maximum shifts toward increasing temperatures, from T=360°C for  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 weight % up to 372°C for  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 weight %.

On the other hand, the differential curves shown as dashed lines in Fig. 6 indicate that the starting temperature of the second decomposition step is shifted to higher values for increasing  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading, while the end of this step is only slightly affected by  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. This implies that the increasing amount of maghemite nanoparticles retards the beginning of the unzipping. However after this process has started the stopping effect conferred by the nanoparticles is independent of their content at least within the 0.5 to 2.5% range.

Iron ions are believed to act as radical trapping, it means that the iron atoms are able to accept the unpaired electron from the radical polymer chain thus stopping or retarding the unzipping [23,24]. Other proposed mechanism for polymer stabilization argues that the particles can act as a diffusion barrier, hindering the inlet and outlet oxygen gases [23,25,26].

Table 4 Parameters derived from TG analysis. T<sub>0.1</sub>: Temperature of 10% weight loss. T<sub>0.5</sub>: Temperature of 50% weight loss.  $\Delta T_{0.1} = T_{0.1}(\text{nanocomposite}) - T_{0.1}(\text{PMMA})$ .  $\Delta T_{0.5} = T_{0.5}(\text{nanocomposite}) - T_{0.5}(\text{PMMA})$ .

Sample	T <sub>0.1</sub> (°C)	T <sub>0.5</sub> (°C)	$\Delta T_{0.1}$	$\Delta T_{0.5}$	2 <sup>nd</sup> step max. temperature (°C)	Residue (%)
PMMA	233	295			279	< 1.0
PMMA- $\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 wt% (A)	226	344	-7	49	360	< 0.5
PMMA- $\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 wt% (B)	224	346	-9	51	366	< 0.5
PMMA- $\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.5 wt% (C)	227*	363	-6	68	372	< 0.5

\*Temperature of 7% weight loss

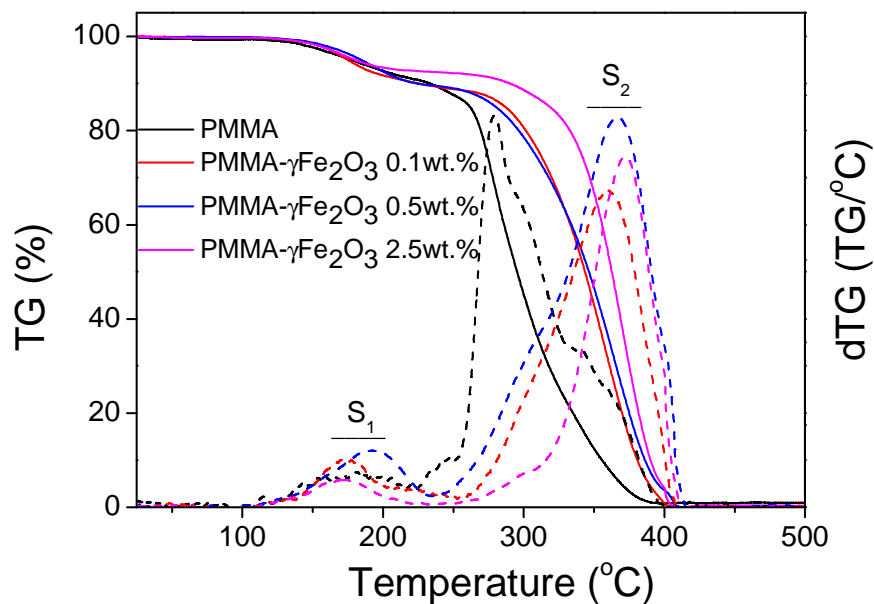


Figure 5 Thermogravimetric analysis of pure PMMA and PMMA with different maghemite contents

## CONCLUSIONS

PMMA-maghemite hybrid nanocomposites were successfully prepared. Our SAXS analysis is consistent with a structural model for PMMA-maghemite hybrids consisting of a homogeneous PMMA matrix in which maghemite particles with a bimodal size distribution are embedded. The fine structure of the hybrid consists of isolated maghemite nanocrystals with a Guinier average radius of gyration close to 5.0 nm, while the coarse structure is composed of clusters or aggregates of maghemite nanocrystals exhibiting the typical features of a fractal structure. The effect of clustering or aggregation of the individual

maghemite nanocrystals is more pronounced in samples with higher maghemite content.

On the other hand, our results indicate the existence of covalent bonding between silane monomers and atoms on the maghemite surface. In addition AFM images showed a clear increase in surface roughness for increasing maghemite content. The thermal stability of PMMA nanocomposites is higher than that of pure PMMA. It demonstrated that maghemite nanoparticles play a role beyond that of a diffusion barrier.

In this work we have studied PMMA-maghemite hybrids by several experimental techniques. We expect that the results of this study will be useful for the design of new hybrid materials based on polymers containing pure maghemite nanocrystals.

### Acknowledgments

We thank the Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES, and CNPq for funding this work. We also thank the help provided by the staff of the Tunneling Microscopy and Force Atomic Group and LNLS SAXS beam line (SAXS1 – 10802/10) of the National Center for Research in Energy and Materials (Campinas, Brazil). Finally, we acknowledge the fellowships and scholarships provided by CNPq and CAPES.

### REFERENCES

1. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3559 (2005).
2. H. Zou, S. Wu and J. Shan, *Chem Rev* **108**, 3893 (2008).

3. F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3787 (2005).
4. C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.*, **18**, 1007 (1994).
5. D.K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Kalson, B. Bjelke and M. Muhammad, *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 256 (2001).
6. J. Pyun, *Poly. Rev.*, **47**, 231 (2007).
7. A. K. Bajpai and R. Gupta, *Poly. Comp.* **31**, 245 (2010).
8. J. Zheng, R. Zhu, G. Cheng, H. Wang and K. Yao, *J. Appl. Poly. Sci.*, **115**, 1975 (2010).
9. S. Gross, D. Camozzo, V. Di Noto, L. Armelao and E. Tondello, *Eur. Poly. J.*, **43**, 673 (2007).
10. C.S Wu, Y.J. Huang, T.H. Hsieh, P.T. Huang, B.Z. Hsieh, Y.K. Han and K.S. Ho, *J. Pol. Sci. A*, **46**, 1800 (2008).
11. X.Y. Shang, Z.K. Zhu, J. Yin and X.D. Ma, *Chem. Mater.*, **14**, 71 (2002).
12. H.C. Kuan, S.L. Chiu, C.H. Chen, C.F. Kuan and C.L. Chiang, *J. Appl. Pol. Sci.*, **113**, 1959 (2009).
13. S. Asuha, B. Suyala, and S. Zhao, *Mat. Chem. Phys.*, **129**, 483 (2011)
14. S.R. Chowdhury and E.K. Yanful, *J. Environm. Manag.*, **91**, 2238 (2010).
15. L.C.A. Oliveira, R. Rios, J.D. Fabris, K. Sapag, V.K. Garg and R.M. Lago, *Appl. Clay. Sci.*, **22**, 169 (2003).
16. J. Sun, S. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X. Li and M. Li, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **80**, 333 (2007).
17. Z. Sassi, J.C. Bureau and A. Bakkali, *Vib. Spect.*, **28**, 299 (2002).
18. G.J. Beauge, *Appl. Crystallogr.*, **28**, 717 (1995).

19. G.J. Beaucage, T.A. Ulibarri, E.P. Black and D.W. Schaefer, in: C.Y.C Mark and P.A. Bianconi (Ed.), American Chemical Society Symposia Proceedings. American Chemical Society, Washington (1995).
20. O. Glatter and O. Kratky, Small Angle X –Ray Scattering. Academic Press, London (1982).
21. P.R. Westmoreland, T. Inguilizian and K. Rotem, *Thermochim. Acta*, **367-368**, 401 (2001).
22. T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama and E. Masuda, *Macromolecules*, **19**, 2160 (1986).
23. J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan and C.A. Wilkie, *Chem. Mater.*, **13**, 4649 (2001).
24. Hudson W. P. Carvalho, Celso V. Santilli, Sandra H. Pulcinelli and Valérie. Briois, *Chem. Commun.*, submitted
25. P.K. Sahoo and R. Samal, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1700 (2007).
26. H.W.P. Carvalho, A.P.L. Batista, R. Bertholdo, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli and T.C. Ramalho, *J. Mat. Sci.*, **45**, 5698 (2010).

**ARTIGO 2****IONIC DESORPTION IN PMMA- GAMMA-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HYBRID  
MATERIALS INDUCED BY FAST ELECTRONS: AN EXPERIMENTAL  
AND THEORETICAL INVESTIGATION**

Marcus V. J. Rocha<sup>1</sup>, Hudson W. P. Carvalho<sup>2</sup>, Livia C. T. Lacerda<sup>1</sup>, Grazieli Simões<sup>3</sup>, Gerson G. B. de Souza<sup>3</sup>, and Teodorico C. Ramalho<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Federal University of Lavras, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brazil.

<sup>2</sup>Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology, Engesserstr. 20, Campus Süd, 76131 Karlsruhe, Germany.

<sup>3</sup>Chemistry Institute, Federal University of Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

*Publicado na revista Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Volume 117, pag. 276-283.*



## ABSTRACT

Poly(methylmetacrilate)-maghemite (PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hybrid material was studied by the electron stimulated ion desorption (ESID) techniques coupled with time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) and theoretical investigation about its fragmentation. Moreover, atomic force microscopy was utilized to characterize the morphology before and after ionic desorption. ESID results indicated differences of pattern fragmentation for different compositions of hybrid material in comparison with neat PMMA. Theoretical studies suggest that kinetics effects can take place in the fragmentation process and electrostatic contributions were important in the stabilization of PMMA on maghemite after the grafting process.

## INTRODUCTION

Organic-Inorganic hybrid materials have attracted considerable interest because they usually combine some properties from the inorganic and organic components [1].

In general, polymethylmethacrylate (PMMA) is chosen for the preparation of organic-inorganic nanocomposites due to its properties such as exceptional optical clarity, high strength, and excellent dimensional stability [2]. Despite the importance of these methacrylate-based polymer films for the understanding of the processes involved in optical instruments and solar energy collector housings based on organic-inorganic thin films, photofragmentation studies are still rare. This outlook is aggravated by absence of studies involving the interaction of this kind of material with radiation as well as charged particles [3-5]. This landscape raises the intriguing question of what the influence of the inorganic phase on the physical-chemistry properties of the hybrid materials is. It should be kept in mind, however, that a deeper understanding of this phenomenon requires an interplay of both experimental and theoretical evaluation of the degradation mechanism as well as investigation of thermodynamic and kinetic parameters.

In this context, Mass spectrometry techniques can be used efficiently to characterize materials at the molecular level. In fact, mass spectrometry applications to polymer science and engineering have increased dramatically since the invention of soft ionization methods, in particular matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI [6-7], electrospray ionization, ESI [8] and TOF-MS [9-11], which have enabled the formation of gas-phase molecular ions from most classes of synthetic polymers. For confident structural assignments, the fragmentation mechanisms of polymer ions must be understood, as they provide guidelines on how to deduce the desired information from the fragments observed.

Electron stimulated ion desorption techniques (ESID) are well known techniques based on the production of fragments (positive and negative), due to the impact of photons or electrons of known energy on a solid surface. The energy transfer process for both techniques occurs solely through electronic transitions [12]. This technique can provide important information regarding the fragmentation processes of different polymers [13-14]. It is believed that the main process that governs the ionic desorption these materials when exposed to high-energy radiation is the Auger process, which can be described in a simplified form as a relaxation process due to the excitation (Auger Resonant) or ionization (Auger Normal) of an electron from the inner layer. After the Auger electron emission, the formation of holes in the valence orbitals leading to fragmentation and desorption of positive ions occurs, due to coulombic repulsion between the holes formed (coulombic explosion), giving rise to the mechanism known as ASID ("Auger Stimulated Ion Desorption") [15].

In general, the studies about electron and photon interactions with polymers (or hybrid materials) are fundamental to understand the degradation mechanism by radiation. In this line, in the present work we investigated the fragmentation of PMMA-maghemite material by ionic desorption and theoretical

calculations to correlate the intensity of desorbed fragments and maghemite concentration as well as to improve the discussion about the effect of the inorganic part on the fragmentation process of the hybrid materials.

## EXPERIMENTAL

### *Preparation of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*

Maghemite nanoparticles were obtained by the coprecipitation method. Firstly, 60 mL of FeCl<sub>3</sub> acid solution (HCl 1 M) was mixed with 20 mL of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 1 M. A basic solution (51 mL of NH<sub>4</sub>OH + 870 mL) was added and then the mixture was kept stirring during 30 minutes. The resulting precipitate was filtered and washed until pH = 7. Finally the solid was dried during 24 hours at 50°C.

The nanoparticles were grafted with 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (Aldrich) (TMSM) by dispersing 500 mg of dried nanoparticles in 25  $\mu$ L of NaOH 0.1 M solution during 3 hours in an ultrasound bath. A solution of 1 mL of TMSM and 2 mL of tetrahydrofuran (THF, Aldrich) was mixed with the nanoparticle dispersion and kept in a ultrasound bath for 24 hours at 55°C. The nanoparticles were washed three times in toluene (Aldrich) and recuperated by centrifugation (7000 g during 30 min), then 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 methylmethacrylate (Aldrich) (MMA), 2 mL of THF and 5 mg of BPO. This mixture was then kept in ultrasound for 2 hours. The polymerization of MMA was carried out for 12 hours at 70°C. The nanocomposite was deposited on Teflon<sup>TM</sup> sheets and dried

under air atmosphere and room temperature during 24 hours. The resulting non-supported films were dried for 12 hours at 70°C.

#### *Characterization of morphology*

The morphology was characterized by Atomic Force Microscopy (AFM). AFM measurements were performed using a Nanoscope IIIa (Digital/Veeco, United States) at Brazilian Synchrotron Light Laboratory. The topography and phase images were obtained in the tapping mode using Si-cantilevers. A sample area of 1x 1 mm<sup>2</sup> was scanned. The measurements were performed under air at room temperature at a humidity of 40-45%.

#### *Ionic desorption studies*

The experimental system was based on time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) in the fragmentation study on a solid sample through an electron bundle interaction. Its main components are: 1) vacuum chamber; 2) electrons beam with variable energy from 0.1 keV to 2 keV; 3) sample handler; 4) quadrupole mass spectrometer (Stanford Research Systems, RGA 200) for residual gas monitoring. The TOFMS employed in the present work was developed in Laboratory of Photons and Electrons Impact at Federal University of Rio de Janeiro and has been described in detail elsewhere [16].

All the samples were inserted within vacuum chamber with a final pressure of 7.5x10<sup>-8</sup> torr. The samples were attached to an aluminum support which was mounted onto a X-Y-Z sample manipulator. The electron gun energy was 1.2 keV and the fragments were been defined according previous experimental studies [16]. Time of sample exposition was 10 minutes from beginning of irradiation.

### *Computational Details*

All calculations were carried out with DFT using the Amsterdam Density Functional (ADF 2012.01) program [17]. The performance for computing the geometries were done for the BLYP density functional [18]. The molecular orbitals (MOs) were expanded in a large uncontracted set of Slater-type orbitals (STOs) containing diffuse functions, TZ2P, which is of triple- $\zeta$  quality and was augmented with two sets of polarization functions: 2p and 3d on hydrogen, 3d and 4f on carbon, silicon and oxygen.

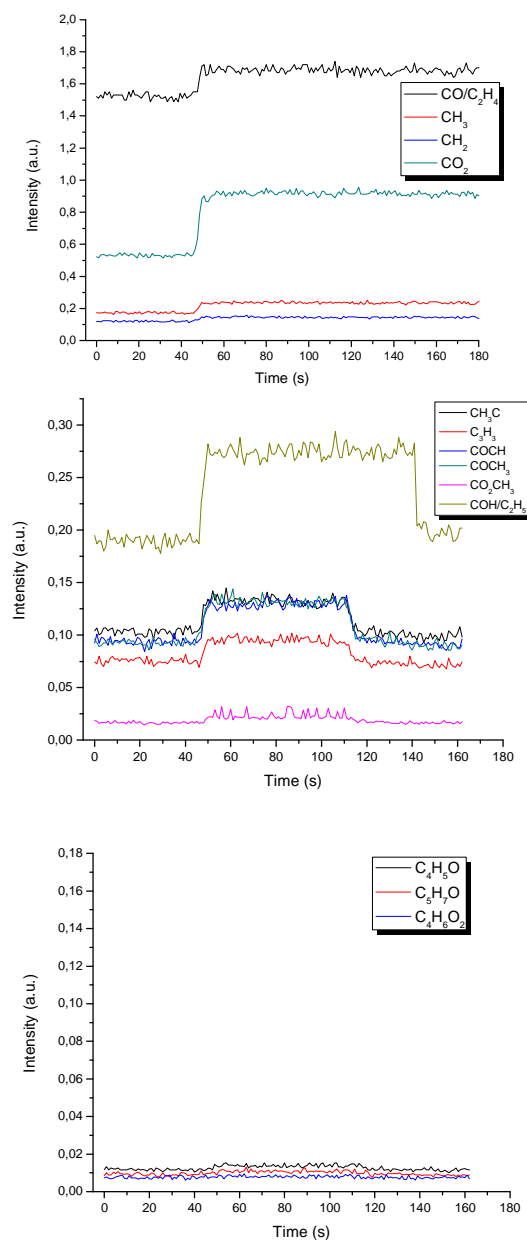
## **RESULTS AND DISCUSSION**

The PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material has been characterized in previous studies [19] (and see chapter 1). The main goal of the current work is to investigate the fragmentation mechanism of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under ionic desorption.

### *Ionic desorption studies*

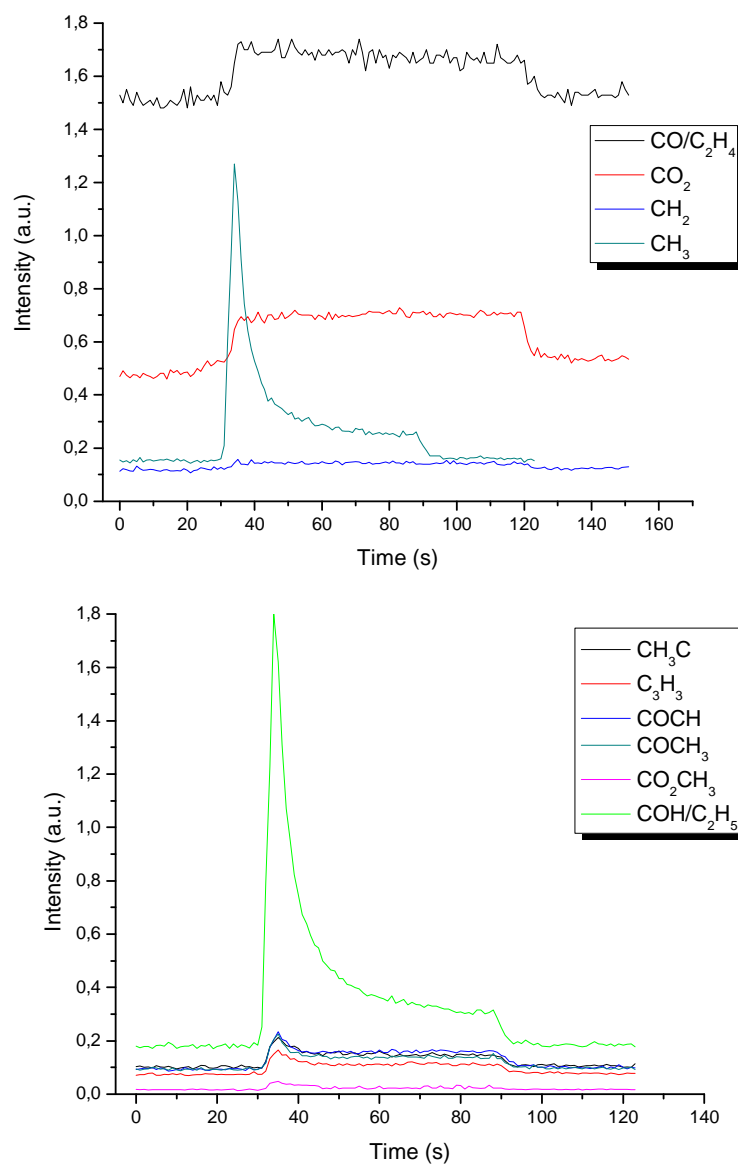
A positive ion desorption spectrum of neat PMMA, induced by 1.2 keV, is shown in Figure 1. Pressure variance is related to the amount of fragments formed during the irradiation. In other words, the amount of fragments formed is proportional to the pressure inside the chamber. All the analyses were conducted at 1.2 keV, enough energy to stimulate the carbon 1s and the oxygen 1s electrons core. The 200 u.m.a. mass limit was determined. As mentioned previously, all the fragment sets were based on previous studies, in which the poly(methylmetacrilate) mass spectra were obtained with the propose of reaching a fragmentation pattern. Then, analysis of the hybrid material was

undertaken to check the influence of maghemite on the polymer fragmentation as well.



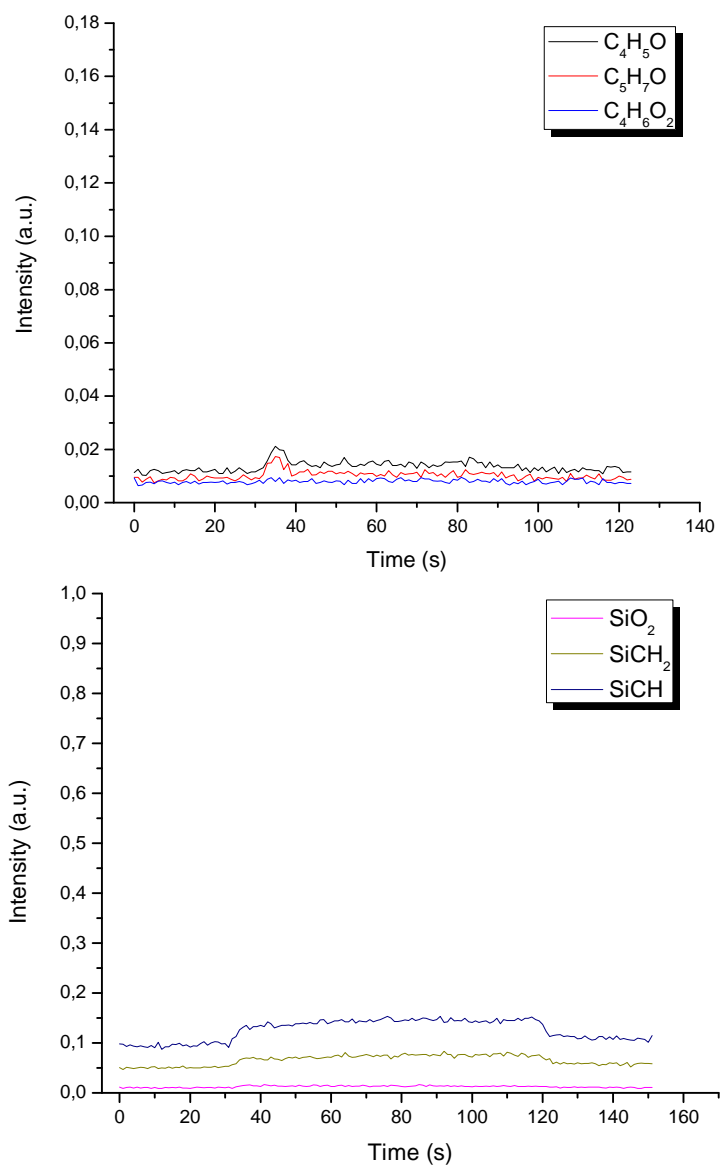
**Fig. 1** ESID spectrum of neat PMMA.

According to the data reported for the neat PMMA (Figure 1), a tendency is observed towards the formation of low molecular weight fragments such as,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{COH}^+$  (and / or  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ) and  $\text{CH}_3\text{C}^+$ . Furthermore, we can also observe the formation of other ionic species and higher molecular weight, such as  $\text{COCH}^+$  (and / or  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ),  $\text{COCH}_3^+$  and  $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ . Species  $\text{H}^+$  were discarded for a more detailed analysis of other species due to the high intensity found in comparison with most of fragments. Ionic species with largest mass/charge ratio equal to 60 are formed in negligible amounts. This may indicate that fragmentation is initiated by the rupture of minor species at the ends of the polymer chain. Probably, the formation of fragments corresponding to the methyl methacrylate monomer takes place by extracting high potential, or increasing exposure time to the electron beam gun.

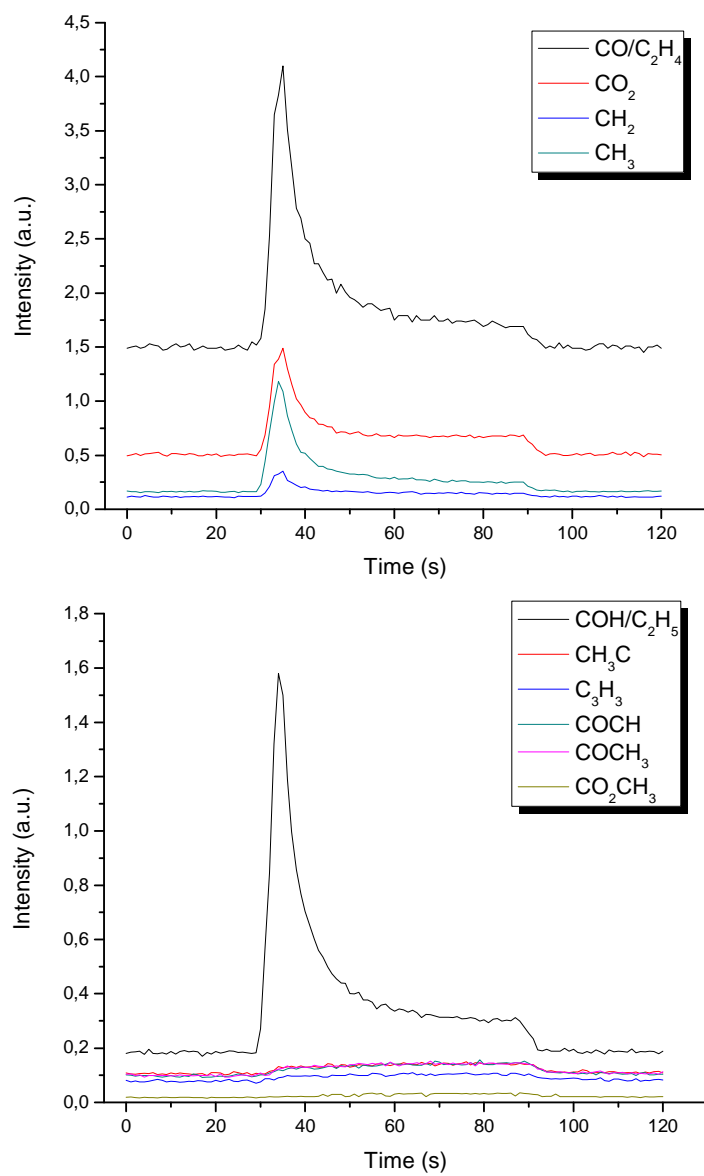


**Fig. 2** ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1%

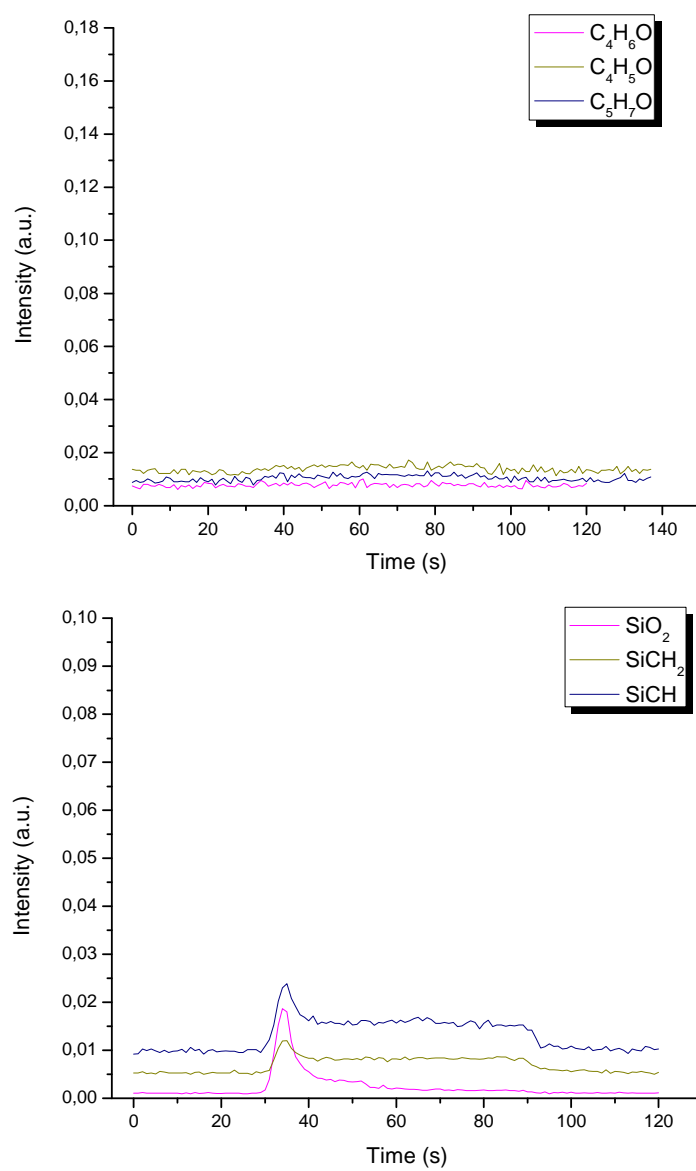




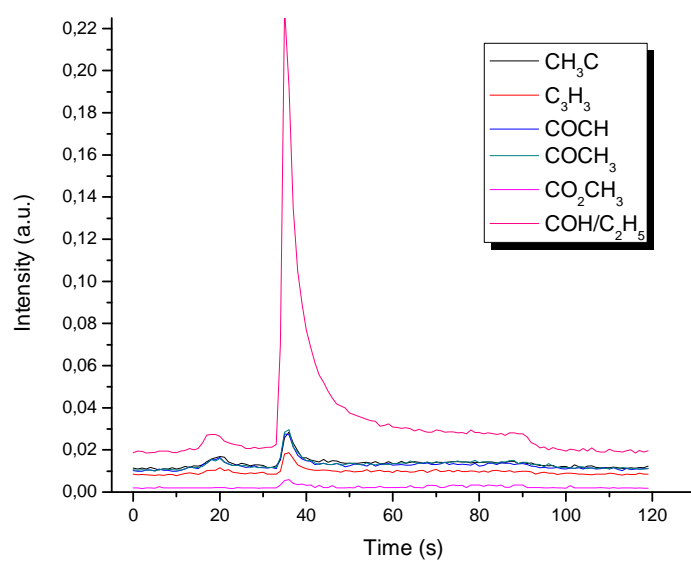
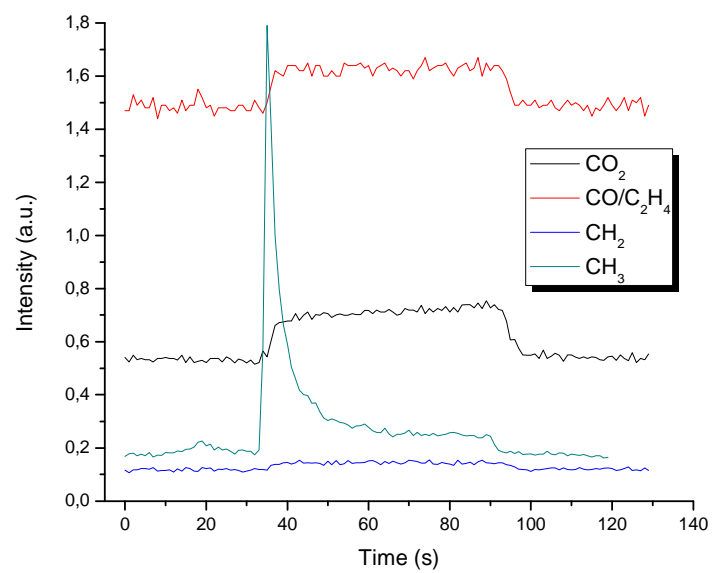
**Fig. 3** ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1%



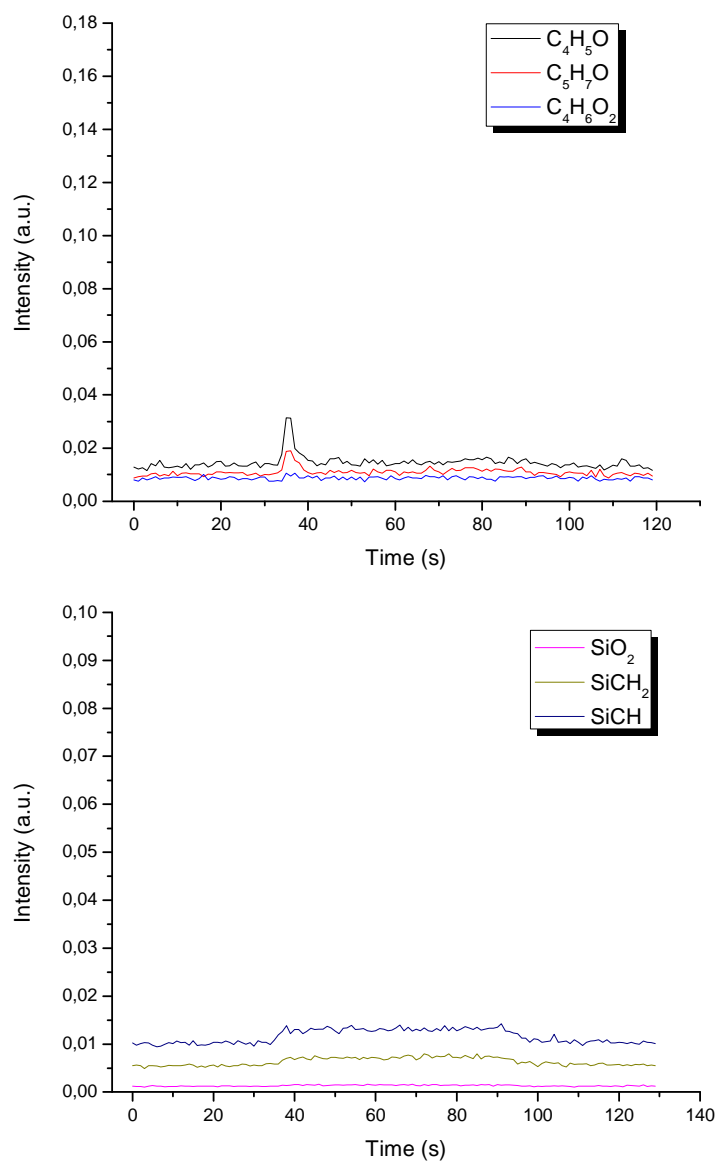
**Fig. 4** ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.5%



**Fig. 5** ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5%



**Fig. 6** ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5%



**Fig. 7** ESID spectrum of PMMA- $\gamma$ - $Fe_2O_3$  2.5%

It has been supposed that the main process governing ion desorption in these materials exposed to high energy photons is the Auger process, which can be described in a simplified form as a relaxation process following ionization or excitation of a core electron. For example, one possible mechanism for the  $\text{CH}_3^+$  ion production is believed to be scission of the O- $\text{CH}_3$  bond through O 1s excitation. That is, the most efficient production of  $\text{CH}_3^+$  observed for the transition of O 1s( $\text{OCH}_3$ )  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ , while the efficient production of  $\text{COH}^+$  is observed for the O1s( $\text{OCH}_3$ )  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{C}-\text{OCH}_3)$  transition [20].

It is important to mention that also the O-COCH<sub>3</sub> bond scissions at the O 1s edge are accelerated at the oxygen excitation due to the similar chemical environment around the C-O bond. This agrees with some other studies [21-22], because according to their experiments, the yield of the  $\text{CH}_3^+$  ion was also enhanced in the same excitation energy region, suggesting that secondary bond scission from COCH<sub>3</sub><sup>+</sup> ion occurs and CO and  $\text{CH}_3^+$  ions are produced.

The fragmentation patterns indicated that the hybrid material there is not a difference between the relative amounts of fragment with the increased concentration of maghemite in each sample (Figures from 2 to 7). Table 1 shows the strength of fragment loss during the time of exposure to the fast electron beam.

**Table 1.**

Intensities of some ion fragments in ionic desorption process for neat PMMA and PMMA grafted with maghemite.

TOF (s)	Sample	Probable ionic fragments				
		$\text{CH}_3^+$	$\text{COH}^+/\text{C}_2\text{H}_5^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^+/\text{CO}^+$	$\text{CO}_2^+$	$\text{CO}_2\text{CH}_3^+$
20	Neat PMMA	0.18	0.19	1.53	0.53	0.016
	PMMA-MN	0.15	0.17	1.53	0.48	0.011
	0.1%					
	PMMA-MN	0.15	0.18	1.48	0.48	0.011
	0.5%					
	PMMA-MN	0.21	0.025	1.49	0.52	0.002
2.5%						
40	Neat PMMA	0.18	0.19	1.51	0.52	0.016
	PMMA-MN	0.54	0.72	1.71	0.68	0.021
	0.1%					
	PMMA-MN	0.50	0.72	2.54	0.89	0.025
	0.5%					
	PMMA-MN	0.56	0.075	1.61	0.68	0.006
2.5%						
60	Neat PMMA	0.23	0.28	1.7	0.92	0.027
	PMMA-MN	0.28	0.35	1.68	0.7	0.028
	0.1%					
	PMMA-MN	0.28	0.35	1.81	0.7	0.031
	0.5%					
	PMMA-MN	0.26	0.032	1.62	0.71	0.004

2.5%						
100						
	Neat PMMA	0.25	0.27	1.68	0.90	0.022
	PMMA-MN	0.17	0.18	1.65	0.7	0.021
	0.1%					
	PMMA-MN	0.18	0.19	1.49	0.48	0.025
	0.5%					
	PMMA-MN	0.18	0.021	1.49	0.54	0.004
	2.5%					

From Table 1, we analyzed the influence of maghemite on fragment-loss during the ionic desorption. There is no significant difference between the pure polymer and the polymer grafted with maghemite during the first 20 seconds. From our experimental data, 2.5% of maghemite produces increased fragments related to peaks  $C_2H_4^+/CO^+$  in relation to others. However, from 40 seconds there is a jump in the intensity for the  $CH_3^+, COH^+/C_2H_5^+, C_2H_4^+/CO^+$  and  $CO_2^+$  fragments in the modified sample with maghemite (see Figures 2-7). That might be because of modification occurred with the polymer during the hybrid formation process. The same happens after 1 minute of radiation, when the intensities decrease a little. Generally, when the nanoparticles surfaces are modified by polymers, several intermolecular interactions or weak hydrogen bonding may take place between organic and inorganic phases, especially when the polymer has carbonyl groups, or a carboxyl or hydroxyl group in its chain. A previous study [23] indicated that the polymer nanoparticles can be strongly influenced by hydrogen bonding. This may help explain why the intensities of the fragments do not increase or decrease linearly over time.



In contrast, the signal intensity from 100 seconds, falls more steeply, especially in the larger sample containing maghemite content. This observation leads to the conclusion that the maghemite, after long exposure to the electron beam gun, can help in the stability of the material. The decline is most evident when the fragments have oxygen in their structure.

*Fragmentation mechanism for the PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a theoretical and experimental discussion*

It was mentioned previously that the electron beam gun energy is enough to excite electron cores of C, Si, O and H atoms. According to the fragmentation pattern the production of low molecular weight fragments is predominant. In order to shed more light on the experimental results, a fragmentation pathway from PMMA-maghemite hybrid material (Figure 8) was proposed. Therefore, in order to rationalize experimental data as well as the fragmentation mechanism, we carried out theoretical calculations involving kinetic and thermodynamic parameters with the Amsterdam Density Functional (ADF) software [17]. The energy is calculated as the difference between the sum (s) of the fragment (s) formed plus energy of the fragmented polymer and energy of the polymer before fragmentation. We consider the oligomer with 2 units of the polymer matrix from TMSM. Figure 8 shows the energies in each pathway proposed.

A deeper analysis of the fragmentation patterns point out three pathways: CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (A), CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (B) or COH<sup>+</sup> (C) loss. All pathways were based on dissociation caused by the excitation of the carbonyl oxygen 1s core. The Paths A and B are divided into four steps, whereas Path B contains three steps. Other fragments formed from different molecular rearrangements after the excitation of the carbonyl oxygen can occur due to fragmentation of the intermediates previously generated by paths A, B or C. The large fragment

proportion of  $\text{H}^+$  is due to the rearrangement of fragments formed upon impact of photons and dissociation species. We focused only on fragments of higher molecular weight for which high intensity was detected by mass spectrometry.

After leaving the carbonyl group, from electron impact, the remaining hydrocarbon groups as well as loss of  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  species in the oligomer may occur. Since ethylene is a neutral molecule, Tilborg et al. [24] reported that the ethylene excitation can form chemical intermediates, such as  $\text{HC-CH}_3^+$ , due to photon absorption by a double chemical bond. Accordingly, this fragment gains reasonable stability for detection in a mass spectrometer.

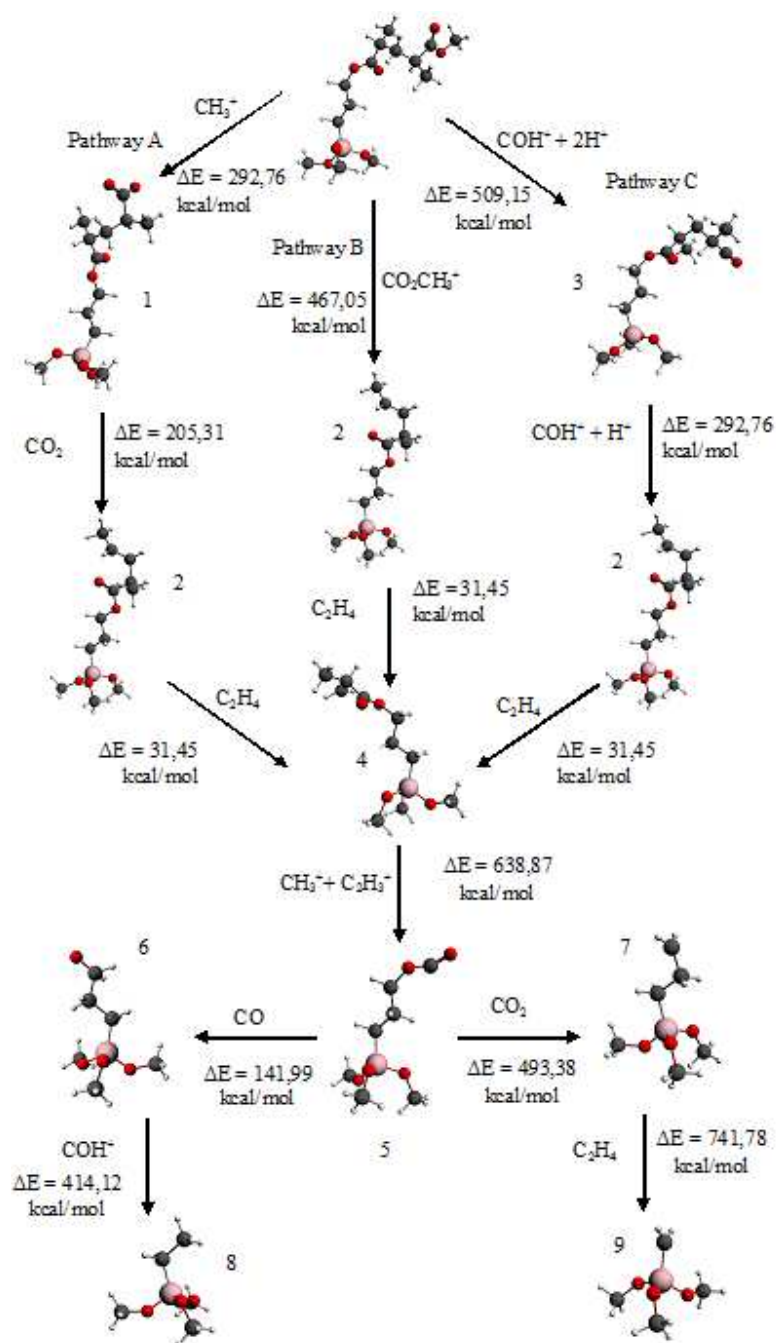


Fig. 8 Fragmentation mechanism proposed for hybrid.

This rearrangement can occur in three ways and from this step, converges in one direction, resulting in (4). The oligomer in (4) can undergo further rearrangement due to the excitation of carbon 1s edge and a new dissociation occurs, where we have the  $\text{CH}_3^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$  loss (Figure 9).



**Fig. 9** Probable rearrangement by excitation of carbon 1s edge.

Also, the ionic desorption yields for  $\text{CH}_3^+$  reflect the processes: i) the break-up of the transient ethylidene configuration  $(\text{HC}-\text{CH}_3)^+$  or ii) the rupture of the  $\text{O}-\text{CH}_3$  chemical bond due to excitation of oxygen 1s edge.

The detection of CO from molecular or fragment ions usually indicates the presence of carbonyl groups. In some cases, multistep rearrangements are necessary to “cut” the CO moiety out of the precursor ion.

After the hydrocarbon loss, the PMMA monomer is obtained and the dissociation restarts from (5). From (5), it is divided into two steps. For (D),  $\text{CO}^+$  and  $\text{COH}^+$  loss and (E)  $\text{CO}_2^+$  and  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  loss.

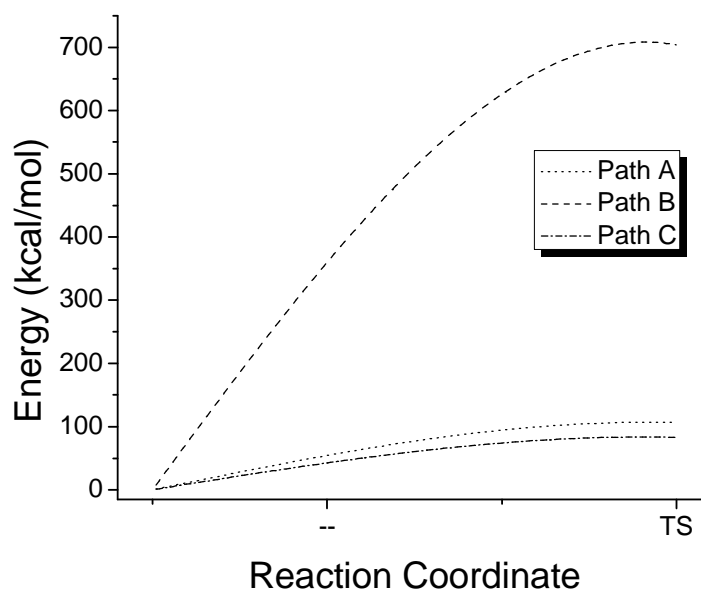
The energy, from a thermodynamics perspective, for the products formation from reactants is reported in Figure 8. Those data put in evidence that the fragment  $\text{CH}_3^+$  in Path A has a lesser dissociation energy ( $\Delta E$ ) than other pathways. Surprisingly, the pathway C has shown higher energy dissociation

despite the bond scission energy to excite O 1s ( $\text{OCH}_3 \rightarrow \sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ ) to be less than C 1s ( $\text{C-C-O} \rightarrow \sigma^*(\text{C-C-O})$ ), determinate experimentally [22].

It is well-known, from Takahashi's work [22], that most of the potential energy surfaces corresponding to C–C single bonds are attractive, while at least one of the potential energy surfaces for the C–O bond is repulsive, leading to an accelerated C–O bond scission. Thus, the repulsive potential is expected to contribute to the site-specific chemical reaction following core excitation.

From our experimental findings (Figures 1 - 7), the intensity order of fragment loss would be:  $\text{COH}^+ > \text{CH}_3^+ > \text{CO}_2\text{CH}_3^+$ . The energy formation for the  $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$  ion would be higher than the others, however, the stability order from theoretical calculations found was  $\text{COH}^+ > \text{CO}_2\text{CH}_3^+ > \text{CH}_3^+$ . This means that the  $\text{CH}_3^+$  fragments would be the most intense according to thermodynamics prediction. We can therefore notice that there is not a good agreement between theory and ionic desorption experiments for our material.

Theoretical calculations about the activation step for the  $\text{CH}_3^+$  (A),  $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$  (B) and  $\text{COH}^+$  (C) losses were carried out to evaluate the kinetic parameters for the fragmentation mechanism. The transition states were characterized by one imaginary frequency. Actually, from Figure 10, we can clearly observe a smaller activation barrier associated to generate  $\text{COH}^+$  and  $\text{CH}_3^+$  in opposition to ionic species  $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ . The activation energy ( $\Delta E^\ddagger$ ) values for  $\text{COH}^+$  loss was 23.05 kcal.mol<sup>-1</sup> less than  $\text{CH}_3^+$  loss. In comparison with  $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$  loss, the difference of  $\Delta E^\ddagger$  values is 597.59 and 620.64 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectively.

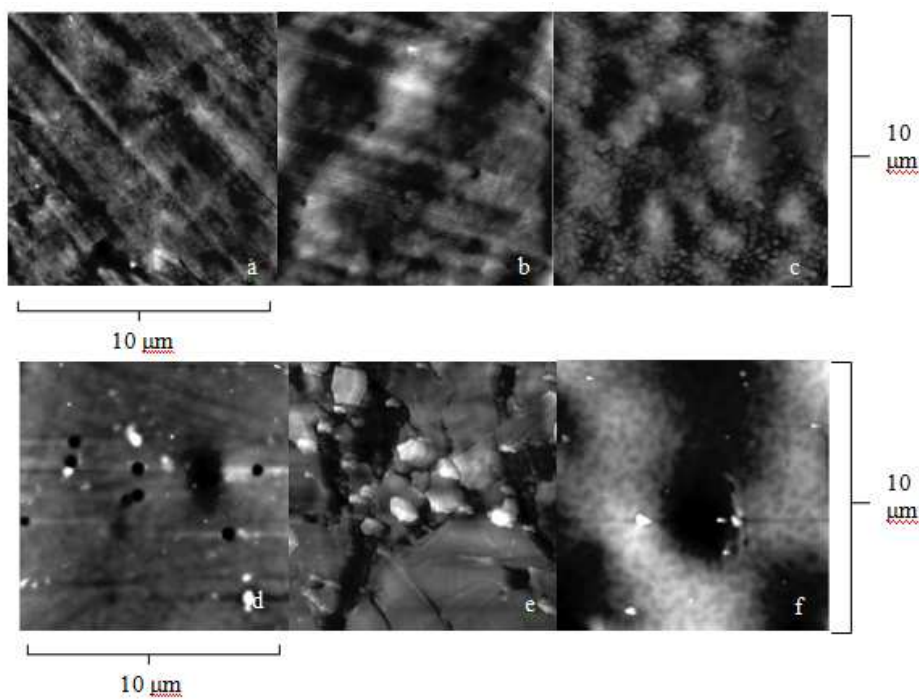


**Fig. 10** Activation barrier calculated for ion fragments.

In this line, we observed a good agreement between the intensities from ionic desorption experiments and theoretical activation energy barriers. Keeping this in mind, the kinetics control can take place in the fragmentation process of PMMA-Maghemite.

#### *Morphology comparison*

It is known that the irradiation by fast electrons strongly influences the morphology of external surfaces. In this current paper, we have characterized the morphology of the external surfaces of the studied samples before and after the ion desorption (Figure 11) by using the Atomic Force Microscopy (AFM) technique.



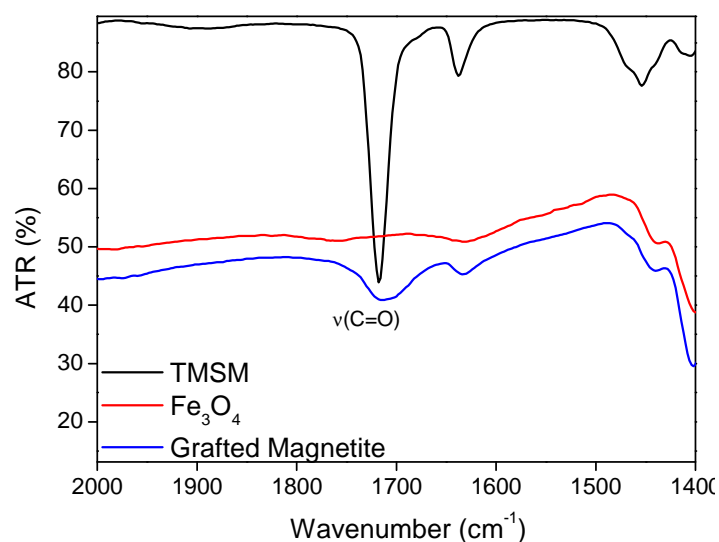
**Fig. 11** Atomic Force Microscopy images before and after ESID process.

From Figure 11, we can notice differences on the material surface as well as surface height indications. Differences in color indicate height, high regions are dark/light. Large grooves are produced on the surface independent of the amount of maghemite material; however there is no homogeneity in the surface, indicating that there may be regions with less damage upon impact.

#### *Influence of the maghemite content in physical-chemical properties*

Maghemite can restrict the conformational flexibility of the polymer, thus, the degradation of the polymer- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  system is slower. We believe that the nanoscale structure of the polymer-maghemite composite plays an important

role for the fragmentation of this material. Actually, the resultant chain conformation from the polymer strongly depends on the PMMA grafting points on the maghemite surface. From our IR result, it is clear that the incorporation of the maghemite significantly modifies the carbonyl vibration from  $1720\text{ cm}^{-1}$  to  $1710\text{ cm}^{-1}$  (Figure 12) amplifying and decreasing the intensity in the peak. Furthermore our theoretical findings put in evidence that the most stable scenario for the hybrid system is PMMA- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2.5% nanocomposite.



**Fig. 12** IR spectrum carbonyl region.

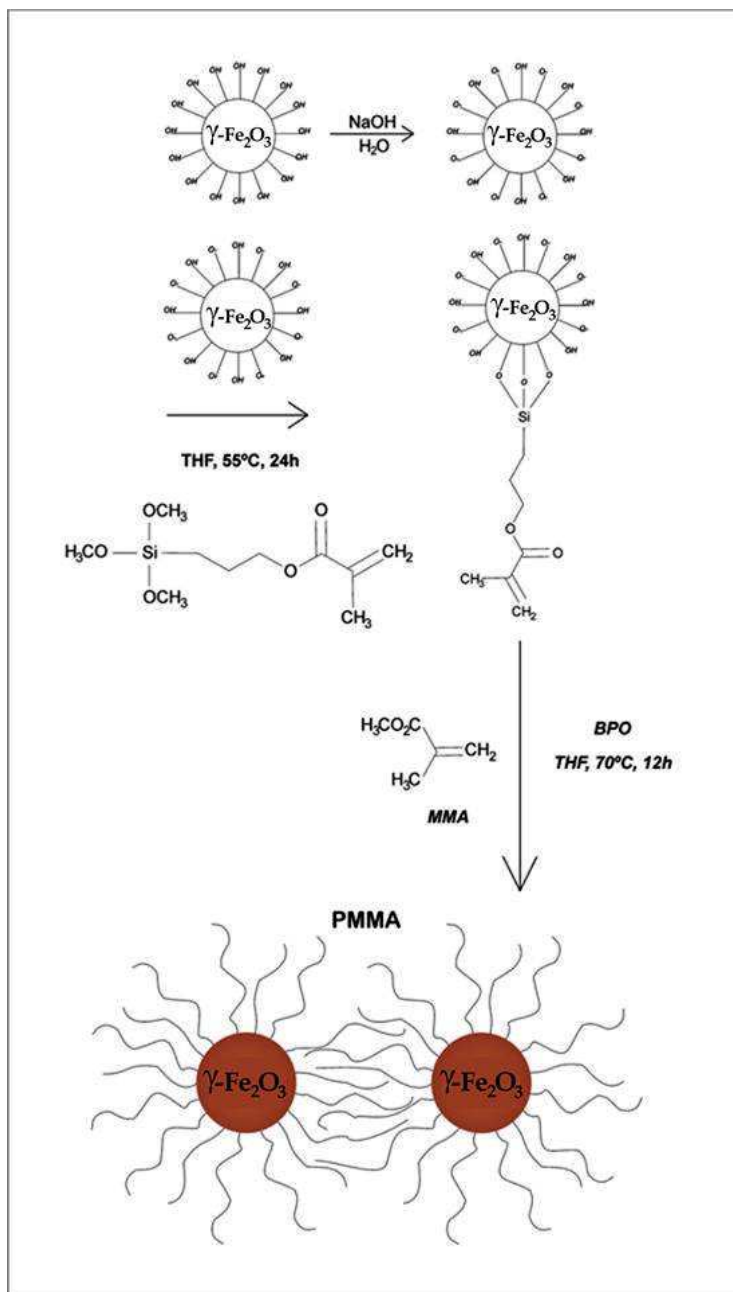
Subramanian and coworkers [25] have predicted the preference conformations of PMMA using molecular simulation techniques. It is known the correlation between physical properties and the chemical constitution can help to elucidate the polymer chain flexibility. In this line, the study concluded that angle bending, van der Waals and electrostatic contributions were important in the stabilization of PMMA. As a result, these contributions can help improve the



stabilization when the graft with maghemite nanocomposites occurs. An alternative is that in the fragmentation process by ionic desorption, the amount of Fe can modulate its ability to stabilize polymers due to its paramagnetic state. Because iron can receive electrons from decaying macrocrystals and that the mechanism stabilization would be similar to that, explains the thermal stability. Chandrasiri and coworkers [26] named this phenomenon as radical trapping.

Furthermore the experimental and theoretical data suggest the formation of brush-like structures. This conclusion agrees well with previous studies developed by Alexander [27]. In fact, properties and polymeric chain conformations are significantly influenced by spatial accommodation of the polymer in the hybrid materials [28]. A polymer molecule within a brush structure is quite different from a regular structure, such as an entangled coil. In a brush-like structure, the movement of the polymeric chains can be reduced due to proximity with its neighboring chains, increasing significantly, thus, the probability of molecular interactions between chains. This scenario can affect intramolecular reactions, chain folding as well as producing extra stability for the ionic desorption. This effect is not so pronounced at the earlier stage, which is before the brush-like structure.

In this context, both processes i) ion trapping or ii) formation of “brush” structures could, in principle, take place to stabilize the polymer in the hybrid material. Furthermore, our findings suggest that although highly energetic electrons may excite both valence and inner-shell processes, the observed energy dependence for the larger fragments seems to favor the importance of inner-shell process excitations in the ionic desorption of PMMA.



**Fig. 13** Scheme of PMMA-maghemite nanocomposites synthesis

To our knowledge, this is the first time that electron stimulated ionic desorption (ESID) results on PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induced by a pulsed electron beam at the energy of 1.2 keV using the time-of-flight technique for ion analysis was employed to study the impact of maghemite concentration on the degradation mechanism of hybrid materials.

## CONCLUSIONS

The electron stimulated ion desorption technique (ESID) coupled with time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) has been employed to PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid materials in order to investigate the influence of the inorganic part on the fragmentation process of the hybrid materials.

Inner-shell ionization processes followed by Auger decay seem to play a major role in the ionic desorption of PMMA as induced by electron impact. The fragmentation patterns indicated that, after the first 60 seconds, there is a significant difference between the relative amounts of fragment with the increased concentration of maghemite in each sample of the hybrid material, however in comparison with neat PMMA, some fragments shown variations during the ionic desorption over time. Our theoretical calculations demonstrated that the kinetics effects can take place in the fragmentation process of PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in opposition to the thermodynamics effects.

The structure of the polymer-maghemite composite plays an important role for the fragmentation and electrostatic contributions or intermolecular interactions are important in the stabilization of PMMA after grafting with maghemite. In addition, Atomic Force Microscopy results show that there is no homogeneity in the surface, indicating modifications after electron impacts.

In this work we have studied PMMA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrids by combining spectrometry technique and theoretical procedures. We expect that the results of

this study will be useful for understanding the desorption process in hybrid materials based on polymers containing neat maghemite nanocrystals.

### **Acknowledgments**

We thank the Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES, and CNPq for funding this work. We also thank the help provided by the staff of the Scanning Probe Microscopy Laboratory in Brazilian Nanotechnology National Laboratory of the National Center for Research in Energy and Materials (Campinas, Brazil) and staff of Photons and Electrons Impact Laboratory (LIFE) at Federal University of Rio de Janeiro for supporting of ESID studies. Finally, we acknowledge the fellowships and scholarships provided by CNPq and CAPES (Nº 8884-11-0).

### **REFERENCES**

- [1] S. Li, J. Qin, A. Fornara, M. Toprak, M. Muhammed, D.K. Kim, *Nanotech.* 20 (2009) 185607.
- [2] J. Zheng, R. Zhu, Z. He, G. Cheng, H. Wang, K. Yao, *J. Appl. Poly. Sci.* 115 (2010) 1975.
- [3] K. Mase, E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, O. Takahashi, K. Tabayashi, J. Ohshita, S. Hashimoto, M. Tanaka, S. Nagaoka, *Surf. Sci.* 607 (2013) 174.
- [4] D.P.P. Andrade, H.M. Boechat-Roberty, S. Pilling, E.F. da Silveira, M.L.M. Rocco, *Surf. Sci.* 603 (2009) 3301.
- [5] H. Kizaki, Y. Matsumoto, H. Ban, K. Morishita, S.I. Wada, K. Tanaka, *Surf. Sci.* 601 (2007) 3956.
- [6] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2299.

- [7] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2 (1988) 151.
- [8] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, *Science.* 246 (1989) 64.
- [9] G. Cerveau, R.J. Corriu, J. Dabosi, C. Fischmeister-Lepeyre, R. Combarieu, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 13 (1999) 2183.
- [10] K. Q. Ngo, P. Philipp, Y. Jin, S. E. Morris, M. Shtein, J. Kieffer, T. Wirtz, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 88.
- [11] J.R. Santa Rita, B.G.A.L. Borges, B. Beck, Y. Garcia-Basabe, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 615.
- [12] T.E. Madey, *Vacuum.* 37 (1987) 31.
- [13] C. Arantes, M.L.M. Rocco, A.G. B. da Cruz, A.M. Rocco, *Quim. Nova.* 31 (2008) 61.
- [14] M.L.M. Rocco, D.E. Weibel, L.S. Roman, L. Micaroni, *Surf. Sci.* 560 (2004) 45.
- [15] M.L.M. Rocco, D.E. Weibel, F.C. Pontes, R.R. Pinho, G.S. Faraudo, G.G.B. de Souza, *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 263.
- [16] M. L.M. Rocco, F.C. Pontes, G.S. Faraudo, G.G.B. de Souza, D.E. Weibel, R.R. Pinho, *Quim. Nova.* 27 (2004) 160.
- [17] E.J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K.

Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev. ADF2012, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

[18] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.B.* 37 (1988) 785.

[19] B. J. Park, M. K. Hong, H. J. Choi, *Colloid Polym. Sci.* 287 (2009) 501.

[20] K. Fujii, D. Taga, Y. Nakashima, S. Waki, S. A. Sardar, Y. Yasui, S. Wada, T. Sekitani, K. Tanaka, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 467 (2001), 1509.

[21] K. Fujii, H. Tomimoto, K. Isshiki, M. Tooyama, T. Sekitani, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 321.

[22] O. Takahashi, K. Tabayashi, S. Wada, R. Sumii, K. Tanaka, M. Odelius, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 124901.

[23] S. Mallakpour, M. Dinnari, *J. Reinf. Plast. Compos.* 32 (2013) 4.

[24] J. van Tilborg, T. K. Allison, T. W. Wright, M. P. Hertlein, R. W. Falcone, Y. Liu, H. Merdji, A. Belkacem, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 42 (2009) 081002.

[25] V. Subramanian, P. S. Asirvatham, R. Balakrishnan, T. Ramasami, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 603.

[26] J. A. Chandrasiri, D. E. Roberts, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 45 (1994) 97.

[27] S. Alexander, *J. Phys.* 38 (1977) 977.

[28] K. Chen, M. A. Susner, S. Vyazovkin, *Macromol.* 26 (2005) 690.

## CONCLUSÕES FINAIS

No século XXI, a nanociência será um dos campos que irá contribuir para um elevado nível do conhecimento científico e desenvolvimento tecnológico. Nesse sentido, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos irão desempenhar um papel importante no desenvolvimento de materiais avançados funcionais. Portanto, a expectativa de expansão desta área do conhecimento é ilimitada, devido às infinitas possibilidades de combinações dos componentes.

Neste trabalho, objetivou-se preparar o híbrido PMMA- óxido de ferro com a inserção de alcóxido de silano na interface entre a fase orgânica e a fase inorgânica. As caracterizações por difração e espalhamento de raios-X indicaram uma matriz de PMMA homogênea, em que as partículas de óxido de ferro foram incorporadas, cuja fase majoritária encontrada foi maghemita. A existência de ligações covalentes entre o grupo silano com os átomos de oxigênio presentes na superfície da maghemita foram confirmadas por espectroscopia na região do infravermelho. As imagens detalhadas de microscopia de força atômica indicaram aumento da rugosidade com o aumento da quantidade de maghemita. Além disso, a matriz polimérica modificada com maghemita aumenta a estabilidade térmica, com base nas análises de termogravimetria.

A despeito da aglomeração de nanopartículas de maghemita na matriz polimérica, foram estudados efeitos da fragmentação por dessorção iônica. A maghemita altera a superfície do material, resultando em diferentes padrões de fragmentação, em função da quantidade de maghemita presente. Fragmentos de massa abaixo de 50 u.m.a. foram formados em maiores quantidades, sendo confirmados através de cálculos teóricos.

Neste trabalho, as propriedades estruturais e térmicas do híbrido PMMA-magemita foram estudadas combinando várias técnicas experimentais e procedimentos teóricos. Espera-se que os resultados deste estudo sejam úteis

para a concepção de novos materiais híbridos à base de polímeros quem contém nanocristais de maghemita.