

## Propriedades estruturais e eletrônicas do híbrido $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA: um estudo teórico-experimental

Marcus V. J. Rocha<sup>1\*</sup> (PQ), Hudson W. P. de Carvalho<sup>2</sup> (PQ), Mateus A. Gonçalves (PG), Teodorico C. Ramalho<sup>1</sup> (PQ) \*mvjrocha@hotmail.com

<sup>1</sup>Laboratório de Modelagem Molecular. Departamento de Química. Universidade Federal de Lavras, Campus Universitário. CEP 37200-000, Lavras-MG

<sup>2</sup>Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry. Engesserstr.20. Campus South, 76131 Karlsruhe Alemanha

Palavras Chave:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA; DFT; híbrido orgânico-inorgânico.

### Introdução

Híbridos orgânico-inorgânicos são formados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações<sup>[1]</sup>. Geralmente híbridos formados a partir de óxidos com propriedades magnéticas são utilizados no tratamento de câncer via hipertermia magnética<sup>[2]</sup>. O objetivo deste trabalho é a investigação das propriedades estruturais e eletrônicas do híbrido formado por maghemita e PMMA utilizando técnicas experimentais, como, difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho e Microscopia de Força Atômica, além de cálculos computacionais em condições periódicas utilizando o método DFT.

### Resultados e Discussão

Inicialmente investigamos a natureza do óxido de ferro que foi inserido na matriz polimérica. Por difração de Raio-X, a predominância da fase maghemita foi observada através da caracterização pelos planos (311) e (220). O parâmetro de rede calculado para  $a = 8,33\text{\AA}$  também confirma a presença da fase maghemita.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho mostram que mudanças ocorreram quando o TMSM se liga à superfície da maghemita. O TMSM (metacrilóxi-propiltrimetoxissilano) é um composto que possui o monômero do metilmetacrilato em sua estrutura. A polimerização é realizada após a inserção deste no óxido de ferro via um ataque nucleofílico. A banda referente à Si-O-CH<sub>3</sub> desaparece no espectro da maghemita funcionalizada e surge uma banda na região de 1100 cm<sup>-1</sup>. Esta banda é referente a uma vibração decorrente da ligação covalente Si-O-Fe, como relatado na literatura<sup>[3]</sup>.

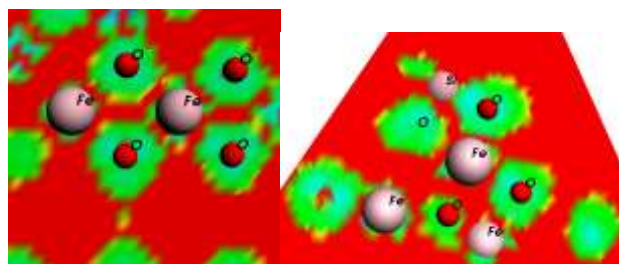
A análise por Microscopia de Força Atômica indica um aumento da rugosidade da superfície proporcional ao aumento de maghemita na matriz polimérica, como mostra a Tabela 1.

Cálculos teóricos foram utilizados para auxiliar no entendimento da superfície do novo híbrido. O método utilizado foi o DFT, com funcional PBE e

função de base TZP no programa BAND. Os resultados apontam mudanças na superfície eletrostática quando o óxido de ferro foi inserido na matriz polimérica pelo TMSM. Desta forma, podemos identificar regiões propícias para a polimerização. A Figura 1 apresenta esta superfície. Isto cria regiões de baixa densidade eletrônica que pode determinar propriedades do novo híbrido.

**Tabela 1.** Parâmetros de rugosidade derivados da análise por MFA.

Amostra	R <sub>a</sub> (nm)
PMMA	6.338
PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1wt%	8.447
PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5wt%	10.304
PMMA- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.5wt%	28.775



**Figura 1.** Densidade de cargas dos átomos na maghemita após a inserção do PMMA.

### Conclusões

O híbrido foi sintetizado com sucesso e o grupo alcoxisilano foi conectado a superfície da maghemita, deixando o grupo metilmetacrilato disponível para polimerização. Os cálculos teóricos indicaram modificações na superfície do novo híbrido pela inserção de silício, ligando diretamente a oxigênios da maghemita.

### Agradecimentos

À CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro e ao LNNano pela cessão do Microscópio de Força Atômica.

<sup>1</sup> José, N. M.; Prado, L. *Quim. Nova* **2005**, 28, 281.

<sup>2</sup> Park, B.J.; Hong, M.K.; Choi, H.J. *Colloid. Polym. Sci.* **2009**, 287, 501.

<sup>3</sup> Karakassides, M. A.; Gournis, D.; Petrides, D. *Clay Minerals* **1999**, 34, 429.