

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**“ESTRATÉGIAS PARA A SÍNTESE DE COMPÓSITOS MOLECULARES  
DERIVADOS DE POLIURETANAS”**

Rafael Augusto Nicolosi Libanori

São Carlos  
2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**“ESTRATÉGIAS PARA A SÍNTESE DE COMPÓSITOS MOLECULARES  
DERIVADOS DE POLIURETANAS”**

Rafael Augusto Nicolosi Libanori

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Co-orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

Agência Financiadora: FAPESP – Processo nº 06/58968-7

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L694es

Libanori, Rafael Augusto Nicolosi.

Estratégias para a síntese de compósitos moleculares  
derivados de poliuretanas / Rafael Augusto Nicolosi Libanori.  
-- São Carlos : UFSCar, 2009.

84 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2009.

1. Compósitos poliméricos. 2. Poliuretanas. 3.  
nanopartículas. 4. Polímeros híbridos. 5. Compósitos  
moleculares. I. Título.

CDD: 620.118 (20ª)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Ricardo e Lidiana, que nunca estiveram em falta nas grandes decisões da minha vida, sempre me apoiando e incentivando. À minha musa inspiradora Gabriela, pelo companheirismo, compreensão e principalmente pela demonstração de amor que sempre tem me confortado. Por último, aos meus familiares e amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui.

*“A atração do conhecimento seria mínima,  
se não houvesse tanto pudor a vencer  
no caminho até ele.”*

Friedrich Nietzsche

## VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela UFSCar (2007)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE  
RAFAEL AUGUSTO NICOLosi LIBANORI  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 20 DE FEVEREIRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. EDSON ROBERTO LEITE  
ORIENTADOR  
DQ - UFSCAR

PROF. DR. ADHEMAR COLLA RUVOLo FILHO  
DQ - UFSCAR

PROF. DR. HENRIQUE EISI TOMA  
IQ – USP/SÃO PAULO

DR. CAUE RIBEIRO DE OLIVEIRA  
CO-ORIENTADOR  
CNPDIa – EMBRAPA





## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Edson R. Leite e Dr. Caue Ribeiro de Oliveira pela orientação deste trabalho e pelo incentivo científico desde a época da minha iniciação científica. Obrigado por estar sempre me mostrando o caminho certo a ser seguido.

Aos Professores Elson Longo, Emerson Rodrigues de Camargo, Adhemar Colla Rúvolo Filho, Sebastião V. Canevarolo que muitas vezes me proporcionaram ótimas discussões científicas a respeito deste trabalho.

Aos amigos e companheiros de laboratório Rafael Oliveira da Silva e Ricardo Henrique Gonçalves pelas discussões a respeito da síntese e caracterização das nanopartículas utilizadas neste trabalho.

Ao técnico Valdir, pela ajuda no tratamento dos solventes orgânicos, e ao Adhemir (vidreiro), pela elaboração das vidrarias de laboratório utilizadas em ocasiões especiais.

Ao engenheiro Marcos Pini França, pela parceria firmada com este projeto, e principalmente, pelas medidas de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

Ao Prof. Antonio Gilberto Ferreira, pelas discussões dos espectros de RMN e pelos momentos agradáveis e engraçados que pude presenciar em seu laboratório.

À técnica Silvana Agostinho, do CAQI/USP, pela atenção e disponibilidade para realizar as medidas de análise elementar (CHNS).

Aos amigos conterrâneos Batata, Davi, Lemão, Daniel, Marlon, Zé. Juninho, Renan, Guilherme, Leonardo, Lucão, Luquinha pela amizade desses anos todos.

Aos companheiros de República Pasta, Yoseph, Índio, Clebão, Roque, Vampeta, Vitão, Érik, Alison, Bruno, Galo, Japonês, Bubina, Locaço, Pimpão, Cabral, Zé Boina, Beeckman, Bruninho, Andrei pelos momentos inesquecíveis e pelo aprendizado contínuo de como se deve viver em comunidade.

Aos amigos do LIEC Dani, Ismael, Priscila, Prof. Ieda, D. Madalena, Seu José, Lemão, Salgado, Bereba, Ricas, Valéria, Ana Paula, Elídia, Francine,

Tati, Fernando, Roberto, Carvalho, Flávio, Mayra, Tiago, Cleocir, Sônia, Ana Paula, Prof. Juan, Mário, Elaine, Laécio, Valdemir, Larissa, Cris Morita, Rori, Vivi, Giovani, Poty, Presley, Tetê e a todos os demais que me acolheram como um verdadeiro amigo no ambiente de trabalho.

Ao PPGCEM pelo apoio prestado nestes 2 anos, em especial ao Geraldo, ao Fernando e à Silmara.

Finalmente, à agência de fomento FAPESP pela bolsa concedida e às agências CAPES e CNPq por acreditar no desenvolvimento da pesquisa no Brasil.

## RESUMO

Neste trabalho, investigaram-se estratégias para a obtenção de compósitos moleculares derivados de poliuretanas contendo nanopartículas de óxidos metálicos ligadas quimicamente às cadeias poliméricas. Na Estratégia 1, nanopartículas funcionalizadas com grupos orgânicos OH foram adicionadas em uma reação de obtenção de uma poliuretana termoplástica (método da polimerização “in situ”). Obtiveram-se materiais transparentes, de cor marrom e com características de polímeros termoplásticos. Os resultados mostraram que a adição das nanopartículas funcionalizadas desempenha um papel importante no processo de crescimento da cadeia polimérica, sugerindo que os grupos OH das nanopartículas sejam consumidos durante a reação, formando uma ligação primária entre os componentes do material. Entretanto, não foi possível identificar a formação desta ligação através dos métodos analíticos utilizados. Já na Estratégia 2, esforços foram realizados no desenvolvimento de métodos para a obtenção de moléculas orgânicas funcionais constituída por cadeias lineares com grupos silano em ambas extremidades (chamadas aqui de agentes de conexão). Os agentes de conexão foram utilizados com “nanoblocos de construção” numa reação de condensação com nanopartículas de óxido metálico para a obtenção de cadeias híbridas lineares com blocos orgânicos e inorgânicos alternados. Apesar de não ter sido possível a obtenção do compósito molecular com cadeia híbrida linear, os resultados contribuíram para uma melhor compreensão do mecanismo envolvido nesta reação, sugerindo que a utilização de nanopartículas pequenas ( $< 10$  nm) e moléculas orgânicas grandes (com massa molar entre 10.000 – 50.000 g/mol) são necessárias para obtenção da cadeia híbrida linear. Além disso, nanopartículas bifuncionais devem ser usadas para evitar a formação de uma rede tridimensional através da formação de ligações inter-cruzadas.



## **“STRATEGIES FOR SYNTHESIS OF POLYURETHANE-BASED MOLECULAR COMPOSITES”**

### **ABSTRACT**

In this work, we investigated strategies to obtain polyurethane-based molecular composites containing metal oxide nanoparticles chemically attached to polyurethane polymeric chain. In Strategy 1, nanoparticles functionalized with OH organic groups were added in a typical reaction to obtain thermoplastic polyurethane. The obtained materials were transparent, presented brown-color and typical characteristics of thermoplastic polymers. The results revealed that the addition of functionalized nanoparticles plays an important role in the chain growth process, suggesting that nanoparticles' OH organic groups are consumed during the polymerization process, forming a primary bond between the material components. However, it was not possible to identify that primary bond by the characterization methods used in this work. On the other hand, in the Strategy 2, efforts were spent on the development of methods to obtain functional organic molecules constituted by linear chains with silane groups in both ends (called here as connecting agents). The connecting agents were used as “nanobuilding blocks” in a condensation reaction with metal oxide nanoparticles in order to obtain a linear hybrid chain with alternated organic and inorganic blocks. Despite it was not possible to obtain linear hybrid chain molecular composite, the results contributed to a better comprehension of the mechanism involved in that method, suggesting that the use of small nanoparticles (< 10 nm) and large organic molecules (molar mass between 10.000 e 50.000 g/mol) is necessary to synthesize the linear hybrid chain. Furthermore, bifunctional nanoparticles must be used to avoid the formation of a tridimensional network by cross-linking processes.



## PUBLICAÇÕES

**LIBANORI, R.**, SILVA, R., FRANÇA, M. P., LONGO, E., CAMARGO, E. R., RIBEIRO, C., LEITE, E. R. Langmuir isotherm model applied to surface modification of solid surfaces in liquid environment, In: BRAZILIAN MRS MEETING, VII, 2008, Guarujá-SP.

SILVA, R., **LIBANORI R.**, LONGO, E., RIBEIRO, C., LEITE, E. R., CAMARGO, E. R. Nonaqueous Synthesis of Antimony Tin Oxide, In: BRAZILIAN MRS MEETING, VII, 2008, Guarujá-SP.

**LIBANORI R.**, SILVA, R., LONGO, E., CAMARGO, E. R., RIBEIRO, C., LEITE, E. R. Silanization Kinetics in SiO<sub>2</sub> nanoparticles using tertiary amines as catalysts, In: BRAZILIAN MRS MEETING, VI, 2007, Natal-RN.

SILVA, R., **LIBANORI R.**, LONGO, E., RIBEIRO, C., LEITE, E. R., CAMARGO, E. R. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles, In: BRAZILIAN MRS MEETING, VI, 2007, Natal-RN.

SILVA, R., **LIBANORI R.**, LONGO, E., RIBEIRO, C., LEITE, E. R., CAMARGO, E. R. Nonaqueous synthesis of indium tin oxide nanocrystals, In: BRAZILIAN MRS MEETING, VI, 2007, Natal-RN.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA: .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xv
LISTA DE FIGURAS .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 DEFINIÇÕES .....	1
1.2 POLIURETANAS .....	3
1.3. AGENTES DE ACOPLAMENTO SILANO.....	5
1.4 MOTIVAÇÕES .....	7
1.5 OBJETIVOS .....	9
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1 MÉTODO DOS “NANOBLOCOS DE CONSTRUÇÃO” .....	11
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS MOLECULARES.....	11
2.3 COMPÓSITOS MOLECULARES DERIVADOS DE SILANOS .....	12
2.4 PRINCIPAIS ROTAS QUÍMICAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS MOLECULARES.....	12
2.5 “NANOBLOCOS DE CONSTRUÇÃO” INORGÂNICOS:.....	15
2.5.1 Clusters: .....	16
2.5.2 Nanopartículas .....	17
2.6 SISTEMAS HÍBRIDOS DERIVADOS DE NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EM MATRIZES POLIMÉRICAS: .....	20

2.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 ESTRATÉGIAS PARA A OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS MOLECULARES .....	23
3.2 PROCEDIMENTOS GERAIS .....	23
3.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS .....	25
3.4 PREPARO DAS DISPERSÕES COLOIDAIIS .....	25
3.5 REAÇÕES DE SILANIZAÇÃO .....	25
3.6 SÍNTESES ORGÂNICAS .....	26
3.6.1 Reações de Polimerização .....	26
3.6.2 Agentes Conexão: .....	27
3.6.3 Síntese dos Compósitos Moleculares.....	28
3.7 CARACTERIZAÇÕES .....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	33
4.2 ESTRATÉGIA 1: POLIMERIZAÇÃO “IN SITU” COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PRÉ-FUNCIONALIZADAS.....	33
4.3 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE SILANIZAÇÃO .....	38
4.4 AGENTES DE CONEXÃO.....	44
4.4.1 Agentes de Conexão de cadeia pequena.....	44
4.4.2 Agentes de conexão de cadeia grande: .....	47
4.5 ESTRATÉGIA 2: COMPÓSITO MOLECULAR DE CADEIA LINEAR HÍBRIDA ‘ .....	52
4.5.1 Análise do Precipitado .....	52
4.5.2 Sobrenadante .....	55
5 CONCLUSÕES .....	59
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
7 REFERÊNCIAS .....	62

A ANEXO .....	75
A.1 SÍNTESE NÃO-AQUOSA E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	75
A.1.1 Materiais e Métodos .....	75
A.1.2 Caracterização.....	75
B ANEXO .....	81
B.1 SÍNTESE NÃO-AQUOSA E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO <sub>2</sub> ).....	81
B.1.1 Materiais e Métodos .....	81
B.1.2 Caracterização.....	81



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Parâmetros da curva de distribuição de massas molares para os materiais obtidos. ....	34
Tabela 4.2 Parâmetros calculados para a adsorção do APTES na superfície da Aerosil 200 <sup>®</sup> . ....	43
Tabela 4.3 Resultados obtidos a partir de SEC para os agentes de acoplamento de cadeia longa. ....	51



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Ilustração do conceito de compósitos e nanocompósitos e as interações que podem ocorrer na interface polímero-cerâmica. ....	2
Figura 1.2 a) Reação típica para obtenção de poliuretanas lineares termoplásticas. b) Blocos Rígidos e Flexíveis na formação da cadeia polimérica. c) Segregação dos blocos rígidos e flexíveis dando origem à morfologia tradicional de uma poliuretana semicristalina.....	5
Figura 1.3 Estrutura típica dos agentes de acoplamento silano, mostrando seus grupos reativos orgânico e inorgânico. ....	6
Figura 1.4 Mecanismos da reação de acoplamento entre um silano e uma superfície hidroxilada. a) hidrólise; b)condensação através de grupos silanóis; c) Condensação em uma única etapa (mecanismo concertado). ....	7
Figura 1.5 Micrografia mostrando a formação de cadeais lineares híbridas. Em detalhe é mostrado uma cadeia com uma sequência de aproximadamente 20 nanopartículas. Escala: 200 nm; Detalhe: 50 nm [24]. ....	8
Figura 2.1 As diferentes rotas químicas utilizadas para a obtenção de compósitos moleculares polímero-cerâmica. Adaptado da ref. [45].....	13
Figura 2.2 Mecanismos de incorporação de nanoblocos inorgânicos em cadeias poliméricas. (a) e (b) Polimerização em etapas. (c) e (d) Polimerização em cadeia [45]. ....	16
Figura 3.1 Estratégias adotadas neste trabalho para a obtenção dos compósitos moleculares. As estruturas dos compósitos moleculares mostradas nesta Figura são apenas exemplos para ilustrar as diferenças entre as duas estratégias.....	24
Figura 3.2 (A) Dispositivo usado para controlar a injeção de gás e a umidade relativa. (B) Caixa-seca, "Dry-Box". ....	24
Figura 3.3 (a) Dipersão das nanopartículas magnéticas em THF. (b) separação das nanopartículas magnéticas através da aplicação de um campo magnético. Adaptado de [101].....	26
Figura 4.1 (a) Espectros de FT-IR no modo transmitância para as amostras PU-0 (preto) e PUMag-10 (vermelho). (b) TGA obtida para a amostra	

PUMag-10, indicando a presença de 0,7% de material inorgânico. (c) Análise de DSC destacando a mesma $T_g$ para as amostras PU-0 (preto) e PUMag-10 (vermelho). .....	36
Figura 4.2 (a) Foto dos materiais obtidos destacando suas cores e transparência. (b) e (c) Demonstração da deformação elástica dos materiais quando submetidos a esforços de tração. ....	37
Figura 4.3 Imagens de FEG-STEM no modo Transmissão em campo claro (BF) para a amostra PUMag-10. ....	38
Figura 4.4 Mecanismo proposto para a reação de silanização na ausência de água. ....	40
Figura 4.5 Curvas de cinética de adsorção do APTES na superfície da Aerosil 200 <sup>®</sup> , mostrando o efeito do uso de bases de Lewis como catalisadores. ....	40
Figura 4.6 Isoterma de adsorção do APTES na superfície do Aerosil 200 <sup>®</sup> . Condições utilizadas: Temperatura 60oC; Tempo de reação: 24 horas; Catalisadores: Piridina + Imidazol. ....	42
Figura 4.7 Aplicação do modelo da isoterma de Langmuir modificada para a adsorção de APTES na superfície da Aerosil 200 <sup>®</sup> . ....	43
Figura 4.8 Espectro de <sup>13</sup> C NMR para o P4EGS mostrando a atribuição dos deslocamentos químicos para os átomos de carbono da estrutura-alvo. ....	45
Figura 4.9 Variação da estrutura do compósito molecular em função do comprimento da cadeia do agente de conexão. Em cima: Nanopartículas grandes e agentes de conexão de cadeia pequena. Em baixo: nanopartículas pequenas e agentes de conexão de cadeia grande. ....	47
Figura 4.10 Estratégia utilizada na tentativa de obtenção de agentes de conexão de cadeia grande. ....	48
Figura 4.11 Estrutura-alvo do agente de conexão de cadeia grande (ACP). ...	49
Figura 4.12 Espectro FT-IR para o agente de conexão de cadeia grande (ACP-010) logo após sua síntese. Em destaque, podemos observar a presença da banda de absorção do grupo isocianato (NCO). ....	49
Figura 4.13 Espectro de <sup>13</sup> C NMR do ACP-010 com as respectivas atribuições dos deslocamentos químicos aos carbonos correspondentes. A	



presença de produtos intermediários (*) e de solvente também foram observadas.....	50
Figura 4.14 - Padrão de difração observado para o PUZ-ppt, indicando a presença da fase cristalina $ZrO_2$ cúbica.....	53
Figura 4.15 Análise de TG-DTA para o PUZ-ppt obtido na síntese do compósito molecular. A porcentagem em massa do componente inorgânico é de aproximadamente 65%. .....	53
Figura 4.16 Imagens de FEG-STEM no modo varredura para o PUZ-ppt obtido durante a síntese do compósito molecular.....	54
Figura 4.17 Estrutura tridimensional em escala nanométrica proposta para PUZ-ppt. Os círculos representam as nanopartículas de $ZrO_2$ e as linhas os agentes de conexão.....	55
Figura 4.18 (a) Imagem de FEG-STEM no modo transmissão em campo claro (BF) para a amostra PUZ-sob. (b) Filtro de Transformada de Fourier Rápida (FFT), aplicada a uma região de (a). (c) Gráfico da intensidade em função da média dos comprimentos de 20 perfis de (a). .....	56
Figura 4.19 Termograma obtido através de DSC para o ACP-10 e o PUZ-sob. No detalhe pode-se perceber a distribuição da Tg para amostra PUZ-sob. ....	57
Figura A.1 (a), (b) e (c) Micrografias da amostra de nanopartículas magnéticas obtida através de FEG-STEM no modo transmissão de campo claro (BF). (d) Distribuição de tamanho das nanopartículas magnéticas. Adaptado de [101].....	76
Figura A.2 Padrão de Difração de Raio-X da amostra (preto) e o padrão de difração simulado (vermelho) através dos dados da ficha cristalográfica para a fase magnetita (PDF 19-629). Adaptado de [101].....	77
Figura A.3 (a) Análise termogravimétrica para a amostra de magnetita obtida. (b) Espectro de FT-IR em modo DRIFT da amostra de magnetita. Adaptado de [101].....	78
Figura A.4 Superfície da nanopartícula magnética funcionalizada com grupo OH. No detalhe é mostrada a formação do grupo carboxilato na interface óxido-fase orgânica. Adaptado de [101].....	78

Figura A.5 Em cima: Esquema ilustrando a reação realizada para confirmar a presença de grupo hidroxila na superfície da nanopartícula magnética. Em baixo: espectro de FT-IR no modo DRIFT para as nanopartículas magnéticas puras (linha tracejada) e as modificadas com o composto orgânico contendo grupos isocianatos. Adaptado de [101].	79
Figura B.1 Reator solvotermal com controle de temperatura utilizado para a síntese de ZrO <sub>2</sub> . (b) Componentes do reator hidrotérmico de aço inox. Adaptado de [118].	82
Figura B.2 Padrão de difração de Raio-X das nanopartículas de ZrO <sub>2</sub> obtidas. (b) Padrão de difração de Raio-X obtido por Garnwetner et al. [123]. Os círculos cinza são os pontos experimentais obtidos e a linha preta é o padrão de difração calculado através de refinamento de Rietveld. A linha preta abaixo é a diferença entre o padrão observado e o calculado. Adaptado de [118].	83
Figura B.3 (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das nanopartículas obtidas de ZrO <sub>2</sub> . (b) Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) das nanopartículas obtidas de ZrO <sub>2</sub> . (c) Imagem de um nanocristal de ZrO <sub>2</sub> isolado mostrando as distâncias interplanares estimadas (d) Distribuição de tamanho das nanopartículas de ZrO <sub>2</sub> obtidas a partir das imagens de TEM. Adaptado de [118].	84
Figura B.4 Espectro de FT-IR no modo DRIFT para a amostra de ZrO <sub>2</sub> após o processo de lavagem. Adaptado de [118]	84

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 DEFINIÇÕES

Compósitos são materiais avançados obtidos a partir de dois ou mais materiais constituintes que possuem propriedades químicas e físicas significativamente diferentes, permanecendo separados ou distintos em nível microscópico [1]. Entre os compósitos, as combinações de materiais poliméricos e cerâmicos são particularmente interessantes, porque fornecem um material com propriedades intermediárias de ambos os componentes [2, 3]. Por exemplo, polímeros orgânicos são geralmente flexíveis, tenazes, e fáceis de processar, porém também podem ser facilmente danificados, tanto quimicamente quanto mecanicamente. Ao contrário, materiais cerâmicos são tipicamente mais duros, possuem uma ótima estabilidade química, porém são frágeis e difíceis de processar. Dessa maneira, a combinação adequada de materiais poliméricos e cerâmicos pode resultar em materiais duros, tenazes, quimicamente estáveis e duráveis, podendo ainda ser de fácil processabilidade.

Os fatores mais importantes que influenciam nas propriedades finais do material compósito polímero-cerâmica são a relação entre a fração volumétrica dos seus componentes, a morfologia das partículas e a sua distribuição de tamanho [4]. Além disso, a interação entre os diferentes componentes nas primeiras camadas a partir da interface [4-6], podem induzir mudanças na estrutura química ou física do compósito, fazendo com que estes efeitos tornem-se particularmente importantes quando a área interfacial onde ocorrem estas interações seja alta [6].

Em analogia aos materiais compósitos, onde a interface entre os diferentes componentes ocorre em escala micrométrica, os nanocompósitos são materiais onde a interação entre as fases constituintes ocorrem pelo menos em escala nanométrica [7]. Em nanocompósitos com domínios da ordem de nanômetros, um centímetro cúbico do compósito pode conter centenas de metros quadrados de interface. Assim, qualquer mudança que afete as interações nesta interface pode ocasionar uma alteração drástica nas propriedades do nanocompósito [6]. Por exemplo, a adição de um terceiro

componente que pode se concentrar nestas interfaces alterando as interações ali existentes, também tem fortes efeitos nas propriedades do material resultante [4, 6, 8-10]. Estes componentes podem ser surfactantes que se concentram na interface por adsorção física, espécies reativas que se adsorvem fisicamente na superfície do material inorgânico, ou até mesmo espécies que reagem com ambas as fases formando uma ligação primária entre as mesmas [9]. A Figura 1.1 ilustra as principais diferenças entre os conceitos de compósitos e nanocompósitos polímero-cerâmica e os principais tipos de interações que podem ser observados na interface entre os seus componentes.

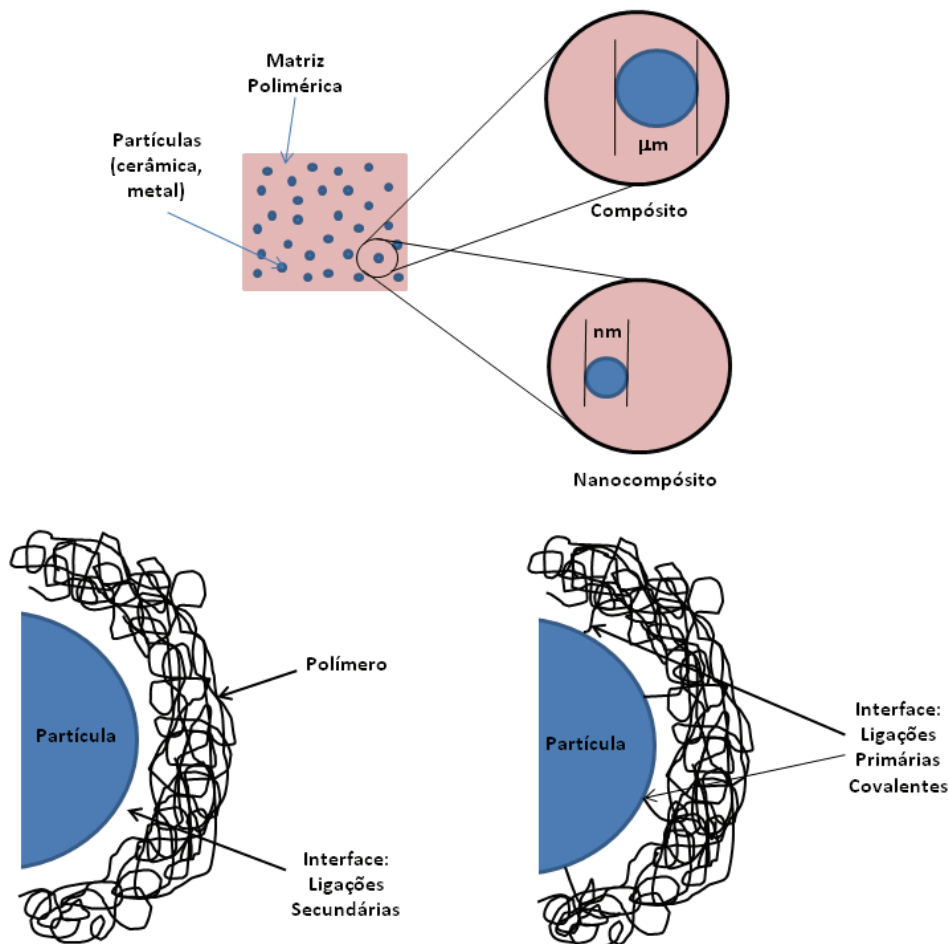


Figura 1.1 Ilustração do conceito de compósitos e nanocompósitos e as interações que podem ocorrer na interface polímero-cerâmica.

Até alguns anos atrás, a maioria dos esforços em pesquisas na área de nanocompósitos polímero-cerâmica tinham-se concentrado na introdução de

materiais de reforços cerâmicos em escala nanométrica a matrizes poliméricas, com o objetivo de anexar algumas das suas propriedades de reforço ao material nanocompósito obtido [4]. Para estes materiais, o termo polímeros nano-reforçados (Nano-filled polymers) parece ser o mais adequado [11]. Porém, a adição de materiais inorgânicos, com o objetivo de promover a formação de uma nanoestrutura híbrida, pode introduzir novos comportamentos e propriedades físicas que não são normalmente observadas nos polímeros puros [12]. Estes materiais são chamados de polímeros híbridos ou, como serão chamados daqui em diante, compósitos moleculares [11], pois as interações interfaciais são controladas em nível molecular, resultando freqüentemente numa combinação sinérgica das propriedades dos materiais componentes [11].

## 1.2 POLIURETANAS

Entre os polímeros de interesse tecnológico, as poliuretanas são potenciais candidatas à formação de compósitos [13-15]. Elas são obtidas a partir da reação de polimerização entre um álcool e um isocianato, na presença ou não de catalisadores organometálicos derivados de metais de transição, principalmente de estanho (IV). A possibilidade de se escolher dois tipos diferentes de monômeros torna os métodos de obtenção muito versáteis, sendo possível ajustar as propriedades do polímero final de acordo com as características dos monômeros utilizados [16], proporcionando a obtenção tanto de poliuretanas flexíveis e altamente elásticas quanto de poliuretanas extremamente rígidas. O processo de obtenção de poliuretanas é baseado nos seguintes princípios gerais [17]:

- O processo de poliadição utilizando monômeros derivados de isocianato e de álcool, permite o uso de uma larga escala de compostos di- ou polifuncionais de baixa massa molar, os quais desempenham o papel de “blocos construtores” na formação da cadeia. Através da estequiometria dos reagentes é possível permitir o crescimento da cadeia polimérica para a

obtenção de produtos com alta massa molar ou interromper a síntese em um ponto desejado.

- A reação de um diisocianato com quantidades equivalentes de um álcool bifuncional, tal como um glicol, leva a uma poliuretana linear. Estes produtos geralmente possuem propriedades similares às das poliamidas (i.e. grande dureza, extensibilidade e habilidade de formação de fibras), mas não são apropriados para uso na fabricação de revestimentos (coatings), tintas e elastômeros. Por outro lado, a reação de um poliisocianato com quantidades equivalentes de um poliálcool fornece uma poliuretana com ligações cruzadas entre as cadeias na sua estrutura, apresentando conseqüentemente, propriedades típicas de polímeros termorrígidos.

Os “blocos construtores” formados por unidades do monômero que possuem possibilidades rotacionais ou configuracionais muito limitadas tendem a ter propriedades características de cadeias rígidas e são, portanto, denominadas de blocos ou segmentos rígidos (hard blocks) [16]. Como exemplo dessas unidades de cadeia, podemos citar os anéis aromáticos, onde a limitação conformacional e rotacional necessária para manter o caráter aromático propiciam rigidez ao local da cadeia que o contém. Uma alta quantidade relativa dessas unidades na cadeia polimérica favorece altos pontos de fusão, altas temperaturas de transição vítrea, alta dureza e reduz a elasticidade e a solubilidade. Por outro lado, unidades de cadeia que possuem alta flexibilidade devido à possibilidade de rotação em torno das ligações químicas, são chamadas de blocos ou segmentos flexíveis (soft blocks), os quais favorecem maciez, flexibilidade, elasticidade, baixo ponto de fusão e baixa temperatura de transição vítrea. Entre os compostos mais utilizados como blocos flexíveis na formulação de poliuretanas, podemos destacar os poliéteres e/ou poliésteres e, como blocos rígidos, podemos citar os isocianatos que contém anéis aromáticos ou compostos cíclicos em sua estrutura. Dessa maneira, os blocos rígidos e flexíveis se segregam formando os domínios rígidos e as regiões flexíveis, respectivamente. A Figura 1.2 ilustra uma reação típica para obtenção de uma poliuretana de cadeia linear, indicando os grupos especificados anteriormente e a segregação das fases em domínios rígidos e flexíveis:

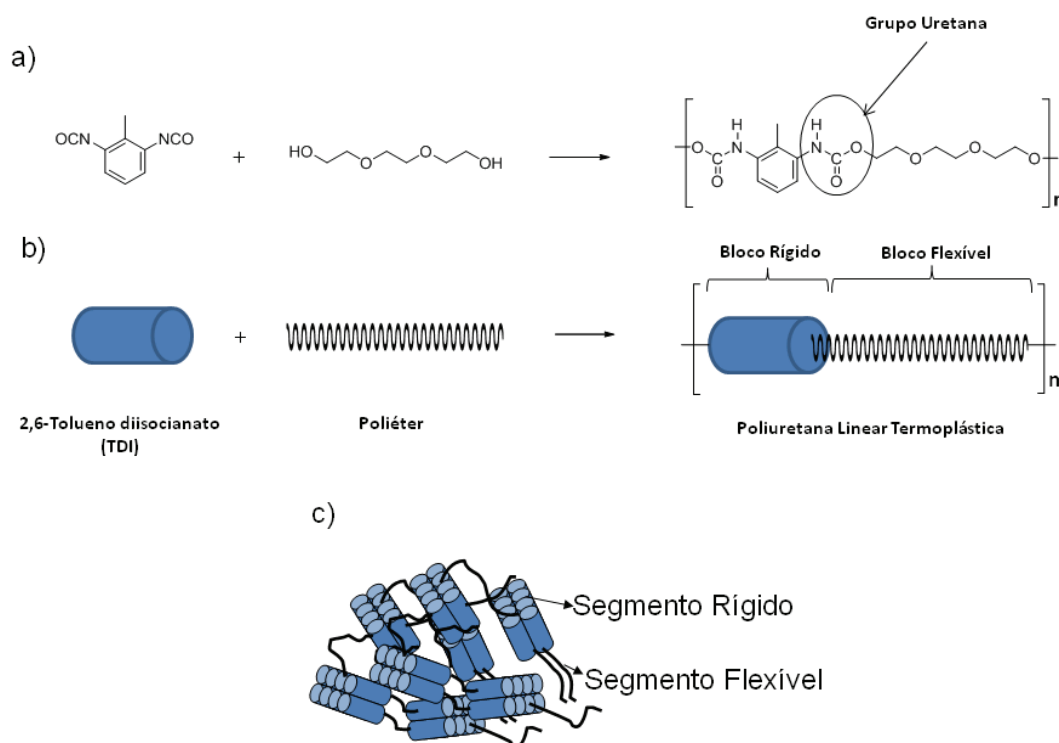


Figura 1.2 a) Reação típica para obtenção de poliuretanas lineares termoplásticas. b) Blocos rígidos e flexíveis na formação da cadeia polimérica. c) Segregação dos blocos rígidos e flexíveis dando origem à morfologia tradicional de uma poliuretana semicristalina.

### 1.3. AGENTES DE ACOPLAMENTO SILANO

Agentes de acoplamento silano são reagentes bifuncionais que possuem dois tipos de reatividade bem distintos na mesma molécula, podendo reagir tanto com compostos orgânicos (i.e. polímeros ou moléculas biológicas) quanto com materiais inorgânicos (i.e. cerâmicas). Uma estrutura geral típica desses compostos pode ser observada na Figura 1.3, onde RO é um grupo hidrolisável, tais como os grupos metóxi, etóxi ou acetóxi, e X é um grupo funcional orgânico, tais como amino, metacrilóxi, epóxi, etc.

Na formação de um compósito polímero-cerâmica, a interface entre a matriz polimérica e a superfície da partícula está sujeita à influência de diversos fatores químicos e físicos [9]. Por exemplo, a característica hidrofóbica de cadeias poliméricas orgânicas, e as superfícies geralmente hidrofílicas de

óxidos metálicos são responsáveis pela fraca interação normalmente observada nas interfaces entre estes dois materiais. O uso de agentes de acoplamento silano possibilita a introdução de grupos orgânicos na superfície de óxido metálicos que podem interagir com o material da matriz polimérica, tanto através de ligações secundárias [18, 19], quanto através de ligações primárias [20, 21].

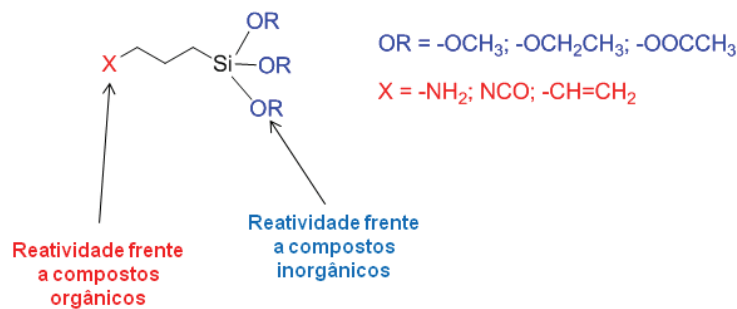


Figura 1.3 Estrutura típica dos agentes de acoplamento silano, mostrando seus grupos reativos orgânico e inorgânico.

A formação da ligação M-O-Si entre o agente de acoplamento e a superfície do óxido se dá através de grupos reativos inorgânicos ligados ao átomo de silício [22]. Dentre estes grupos, os alcóxidos podem sofrer hidrólise (através da adição controlada de água ou com a água residual presente na superfície do óxido) formando grupos silanóis (-Si-OH, Equação 1.1), os quais reagem com grupos hidroxilas presentes na superfície do óxido, formando uma ligação do tipo oxano (M-O-Si) e eliminando água (Equação 1.2). No caso da ausência de água, a condensação também pode ocorrer, porém através do ataque nucleofílico do grupo hidroxila no átomo de silício do agente de acoplamento (Equação 1.3). Neste caso, o grupo hidrolisável presente no silano (metóxi, etóxi ou acetóxi) atua como uma base, formando o ácido conjugado correspondente (metanol, etanol ou ácido acético). Entretanto, através desse mecanismo, espera-se que a reação ocorra mais lentamente, devido à alta energia de ativação necessária para promover uma colisão favorável entre o grupo hidroxila da superfície e o átomo de silício (bloqueado devido à presença dos grupos orgânicos). Esses mecanismos são ilustrados na Figura 1.4.



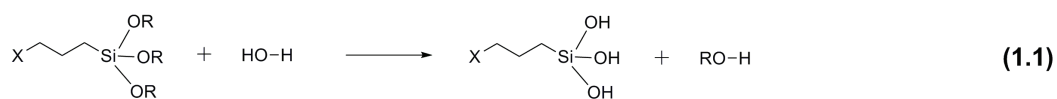
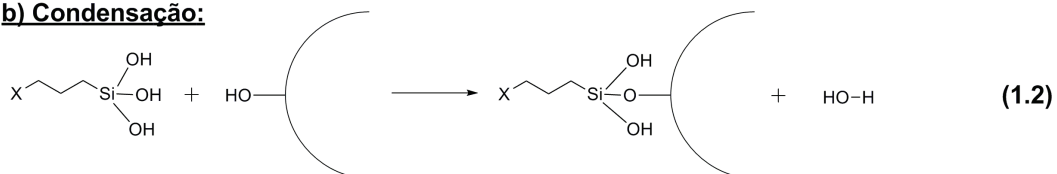
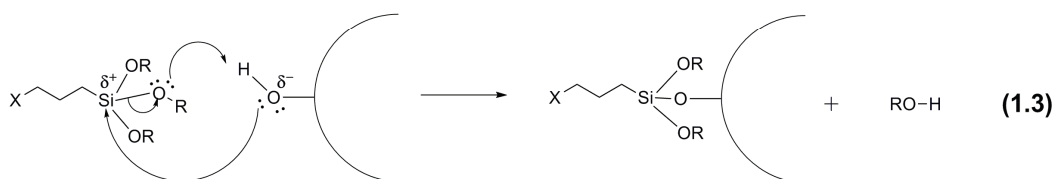
**a) Hidrólise:****b) Condensação:****c) Condensação (Mecanismo Concertado):**

Figura 1.4 Mecanismos da reação de acoplamento entre um silano e uma superfície hidroxilada. a) hidrólise; b) condensação através de grupos silanóis; c) Condensação em uma única etapa (mecanismo concertado).

Além de serem utilizados como agentes de acoplamento para a síntese de compósitos polímero-óxido metálico, os silanos também são utilizados como promotores de adesão, agentes dispersantes e hidrofóbicos, agentes de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, absorvedores de umidade, estabilizadores de silicatos, entre outras [9, 22].

## 1.4 MOTIVAÇÕES

O desenvolvimento de métodos para incorporação de nanopartículas de óxidos metálicos ligadas covalentemente às cadeias poliméricas foi a principal motivação deste trabalho, com destaque para a possibilidade de se obter cadeias lineares híbridas com blocos orgânicos e inorgânicos alternados. Essa idéia teve origem através do estudo de dois artigos publicados no ano de 2007 [23, 24], os quais são brevemente comentados abaixo.

A presença de domínios rígidos e flexíveis em uma poliuretana termoplástica é a principal responsável pelas suas propriedades mecânicas. Os

domínios rígidos são, por exemplo, responsáveis pela resistência mecânica e tenacidade do material, enquanto os domínios flexíveis são responsáveis pela sua elasticidade e extensibilidade. Dessa maneira, espera-se que o reforço seletivo desses diferentes domínios resulte em materiais com propriedades totalmente distintas. De fato, Liff e colaboradores [23] demonstraram que o reforço seletivo dos domínios rígidos de uma matriz de poliuretana resulta em um material que apresenta alta tenacidade e resistência mecânica sem, entretanto, prejudicar sua elasticidade. Eles observaram que este reforço seletivo resultou em um aumento de até 23 vezes do módulo de Young quando comparado com o material puro. Ao contrário, Xu e colaboradores [25] observaram que quando a segregação dos materiais de reforço ocorre preferencialmente nos domínios flexíveis, observa-se uma redução dramática na extensibilidade do material obtido.

DeVries e colaboradores [24] obtiveram cadeias lineares híbridas utilizando nanopartículas metálicas como blocos inorgânicos e moléculas orgânicas como agentes de conexão. Como pode ser visto na Figura 1.5, foi observada a formação de cadeias híbridas contendo seqüências entre 3 e 20 nanopartículas de comprimento. Observou-se também que a distância entre nanopartículas adjacentes aumentava quando se utilizava agentes de conexão com cadeia maior

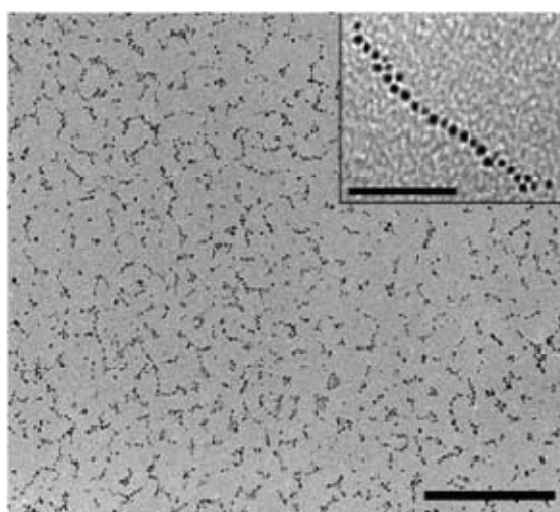


Figura 1.5 Micrografia mostrando a formação de cadeias lineares híbridas. Em detalhe é mostrado uma cadeia com uma seqüência de aproximadamente 20 nanopartículas. Escala: 200 nm; Detalhe: 50 nm [24].

## 1.5 OBJETIVOS

Dentro deste contexto, propõe-se neste trabalho:

- desenvolvimento de estratégias de síntese de blocos orgânicos funcionais que possam ser utilizados como “tijolos” na formação de uma nanoestrutura com as nanopartículas de óxidos metálicos;

- elaborar estratégias de síntese para a obtenção de compósitos moleculares com nanopartículas de óxido metálico ligadas covalentemente às cadeias poliuretanas termoplásticas;

- investigar a possibilidade de obtenção de compósitos moleculares com blocos orgânicos e inorgânicos alternados através de reações de policondensação.

Em termos de avanço científico, este trabalho pretende colaborar para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na formação de cadeias poliméricas híbridas, auxiliando assim no desenvolvimento de rotas sintéticas que possibilitem a sua obtenção. O aspecto tecnológico do trabalho também deve ser ressaltado, uma vez que o desenvolvimento de metodologias para a obtenção de cadeias poliméricas híbridas pode fornecer materiais com propriedades inéditas para serem utilizados em novas aplicações.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 MÉTODO DOS “NANOBLOCOS DE CONSTRUÇÃO”

Como apresentado no Capítulo anterior, o conceito de materiais híbridos orgânico-inorgânico ou compósitos moleculares, surgiu recentemente através do desenvolvimento da Química Inorgânica “Suave” (ou Soft Inorganic Chemistry), onde a utilização de condições sintéticas brandas permitiu a obtenção de materiais híbridos quimicamente projetados [26-33]. Estes materiais híbridos ou, como chamados aqui, compósitos moleculares são obtidos através da habilidade de se utilizar componentes orgânicos e inorgânicos como verdadeiros blocos de construção. Dessa forma, nanopartículas e macromoléculas podem ser usadas como “tijolos” para a construção de estruturas que diferem totalmente das estruturas dos materiais componentes. Neste caso, além da simples transferência das propriedades do material de reforço para o material compósito, observa-se frequentemente um efeito de sinergia na combinação das propriedades dos materiais componentes [23, 34].

Numerosas novas aplicações envolvendo materiais avançados estão relacionadas com a importância da alta razão superfície-volume que partículas em escala nanométrica apresentam. Portanto, a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos em nível nanométrico, num mesmo material, disponibilizou uma nova e imensa área da ciência dos materiais que possui extraordinárias aplicações no desenvolvimento de materiais multifuncionais [26-33, 35-38]. Estes são considerados como materiais avançados inovadores, com potenciais de aplicação em vários campos, incluindo ótica, eletrônica, mecânica, membranas, revestimentos de proteção, catalisadores, sensores e outros [26-33, 35-43].

### 2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS MOLECULARES

Da mesma maneira que para os compósitos e/ou nanocompósitos, as interações existentes na interface orgânico-inorgânico dos compósitos moleculares têm sido utilizada para classificá-los em duas classes principais [44]. A classe I corresponde a todos os sistemas onde estão presentes somente ligações secundárias entre os componentes orgânico e inorgânico. Nestes materiais, estes componentes experimentam somente interações fracas (pelo menos em termo de sobreposição de orbitais), tais como ligação de hidrogênio, forças de Van der Waals e/ou forças eletrostáticas. Ao contrário, na classe II, no mínimo uma fração dos componentes orgânico e inorgânico estão ligados através de ligações primárias (covalente, iônico-covalente ou ligações ácido-base de Lewis).

### 2.3 COMPÓSITOS MOLECULARES DERIVADOS DE SILANOS

Compósitos moleculares da classe II derivados de silanos podem ser facilmente sintetizados porque as ligações  $\text{Si-C}_{\text{sp}^3}$  são muito covalentes e, portanto, muito estáveis em relação ao ataque de espécies nucleofílicas, tais como a água, alcoóis, ligantes hidroxilados, etc. [45]. Os grupos orgânicos presentes nos silanos podem atuar de duas maneiras na formação da rede híbrida [45]: como modificadores de rede ou como formadores de rede. Se o grupo orgânico for um grupo não-hidrolisável (i.e. um grupo alquila ou um corante orgânico) o silano atuará como modificador de rede. Por outro lado, se o grupo orgânico apresentar uma reatividade específica, como por exemplo, participar em uma reação de polimerização (i.e. grupos epóxi, isocianato, aminas, etc.) ou sofrer uma reação de hidrólise-condensação (grupos trialcoxissilila) o silano irá atuar como formador de rede.

### 2.4 PRINCIPAIS ROTAS QUÍMICAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS MOLECULARES

Além da natureza da interface entre os materiais orgânico e inorgânico, as rotas químicas utilizadas na obtenção destes compósitos também são importantes para a formação da rede híbrida. As principais rotas são mostradas na Figura 2.1:

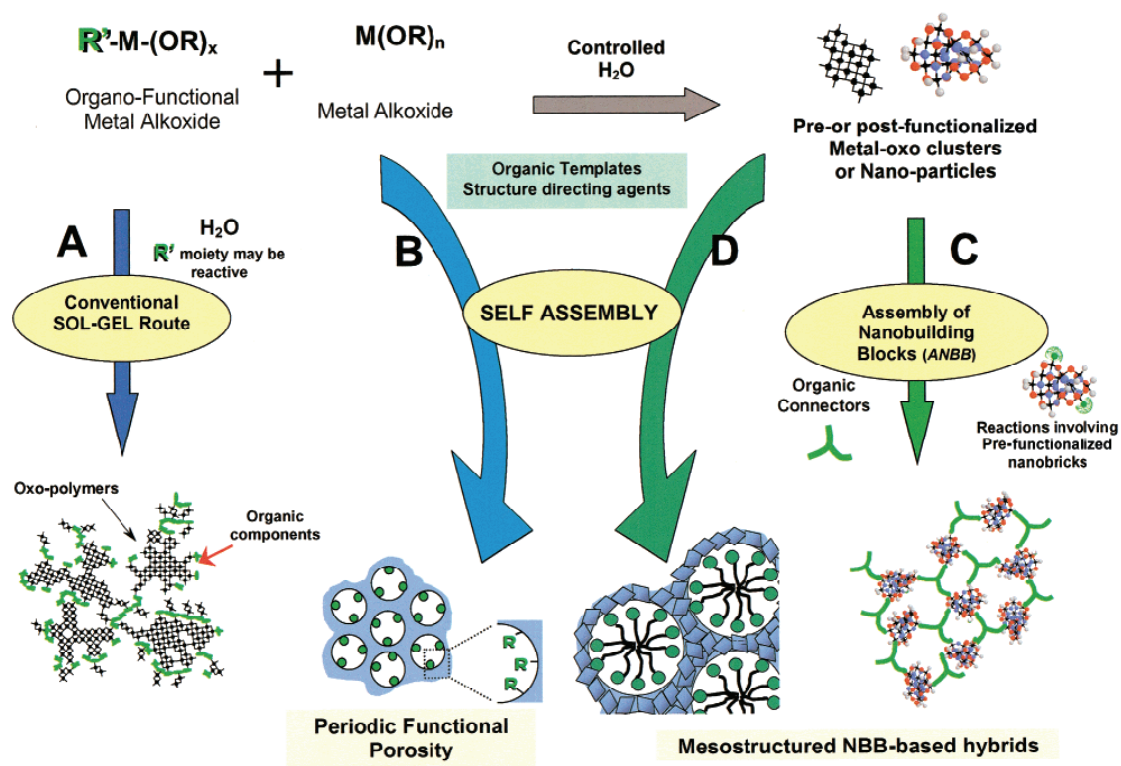


Figura 2.1 As diferentes rotas químicas utilizadas para a obtenção de compósitos moleculares polímero-cerâmica. Adaptado da ref. [45]

A rota A corresponde à química sol-gel convencional, onde redes híbridas são obtidas através da hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos. Esta estratégia é simples e de baixo custo, porém permite somente a síntese de materiais híbridos amorfos [46, 47]. Estes materiais podem exibir uma infinidade de microestruturas sendo geralmente transparentes e de fácil conformação na forma de filmes e corpos sólidos. Entretanto, são geralmente polidispersos em tamanho e heterogêneo localmente em relação à composição química. Um controle melhor da estrutura local desses materiais e dos seus respectivos graus de organização são aspectos importantes quando se deseja melhorar os efeitos sinérgicos obtidos através da formação das redes híbridas [47]. Assim, para promover a organização desses materiais precisa-se

obter um controle da segregação em um nível nanoscópico. Três principais rotas podem ser usadas para obter um controle da estrutura destes materiais, como mostrado na Figura 2.1: procedimentos de auto-montagem (“self-assembly” - rota B); montagem de nanoblocos de construção, (“nanobuilding blocks”- Rota C), ou uma combinação das duas últimas (Rota D).

Utilizando objetos pré-formados, tais como clusters, nanopartículas ou compostos lamelares, podemos promover a integridade do componente inorgânico na material obtido. Estes nanoblocos de construção são geralmente funcionalizados com ligantes polimerizáveis, ou conectados através de espaçadores orgânicos ou até mesmo através de dendrímeros funcionais [48, 49]. O uso destes objetos pré-formados apresenta inúmeras vantagens: eles exibem uma menor reatividade frente à hidrólise ou ataque de compostos nucleofílicos do que alcóxidos metálicos e facilitam a caracterização do material, devido à presença de estruturas perfeitamente definidas. A utilização destes como materiais de partida na obtenção de estruturas híbridas orgânica-inorgânica é um método desenvolvido para vários sistemas, tais como oligosilsesquioxanos e derivados [50-52], clusters de metais de transição [49] e nanopartículas [53].

O método dos NBBs consiste numa polimerização envolvendo blocos orgânicos e inorgânicos [54]. Dessa maneira, o conhecimento dos princípios gerais de ciência dos polímeros, pode ser aplicado, em certo grau, na síntese de materiais híbridos. Considerando a funcionalidade do precursor ( $f$ ) (i.e. o número de funções reativas ou sítios de acoplamento por unidade monomérica), podemos descrever alguns desses princípios gerais abaixo [45] :

(i) Um dos pré-requisitos para a formação de macromoléculas é a de que a funcionalidade do precursor deve ser no mínimo igual a 2. Quando a funcionalidade do precursor é exatamente 2, cadeias lineares são obtidas não importando o qual tipo de método de polimerização foi utilizado. Entretanto, parâmetros como a concentração do grupo reativo, podem alterar o número de grupos reativos disponíveis na molécula do precursor, seja como um efeito estérico (em altas concentrações) ou devido ao equilíbrio entre macrociclos e cadeias lineares que podem ocorrer em condições diluídas;



(ii) Quando a funcionalidade de um monômero é maior do que 2, cadeias ramificadas são formadas, as quais podem levar na maioria dos casos, à formação de uma rede tridimensional através de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas adjacentes.

Ao se projetar uma macroestrutura híbrida, parâmetros tais como tipo de polimerização utilizado, a natureza da conexão entre fases orgânica e inorgânica (classe I ou classe II), a funcionalidade do precursor ( $f=2$  ou  $f \geq 2$ ) e a natureza química do grupo funcional são muito importantes. Por exemplo, o tipo de mecanismo de polimerização define o modo de participação dos nanoblocos construtores na estrutura do material híbrido. Quando um mecanismo de polimerização em etapas é empregado, o nanobloco construtor torna-se parte integral do esqueleto da cadeia (Figura 2.2a e b) não importando a sua funcionalidade inicial [55]. Quando um mecanismo de polimerização em cadeia é adotado, a parte inorgânica do nanobloco construtor funcionalizado se torna um grupo lateral ou um nó, que poderá ou não promover ligações cruzadas na rede [56] (Figura 2.2c e d).

A química sol-gel clássica apresenta muitas dificuldades ligadas com o fato de que a hidrólise de grupos alcóxidos deve ocorrer antes da sua condensação. Dessa maneira, a funcionalidade efetiva não pode ser considerada como o número inicial de grupos alcóxidos na molécula do precursor. Enquanto a hidrólise está ocorrendo, a funcionalidade dos grupos hidróxidos aumenta. Além disso, quando dois grupos hidróxidos condensam, a funcionalidade do dímero resultante é maior do que as dos precursores. Como consequência, as funcionalidades das moléculas presentes no meio reacional são funções do tempo e depende da taxa de hidrólise, de oxolação e de olação. Este é o mais provável motivo de que materiais obtidos através do método sol-gel apresentam domínios heterogêneos [57]. O controle desta funcionalidade dos componentes é um interessante desafio para a obtenção de redes híbridas bem definidas através da química sol-gel.

## 2.5 “NANOBLOCOS DE CONSTRUÇÃO” INORGÂNICOS:

## 2.5.1 Clusters:

Os clusters mais utilizados para sintetizar materiais híbridos são os baseados no elemento silício [48, 50-52]. A grande razão para isso é a estabilidade da ligação Si-C que é formada, oferecendo a possibilidade de funcionalização de superfícies sólidas. Muitos tipos de nanoblocos de construção derivados de silício têm sido descritos na literatura e usados para obter materiais híbridos. A maioria destes nanoblocos correspondem aos compostos com a fórmula geral  $[XSiO_{1,5}]_n$ , onde  $n$  é um número par variando entre 6 a 18 [58]. A síntese desses materiais híbridos são baseados na hidrólise-condensação de derivados de  $RSiX_3$  ( $X = Cl, OMe, OEt$ ) [48, 58-63].

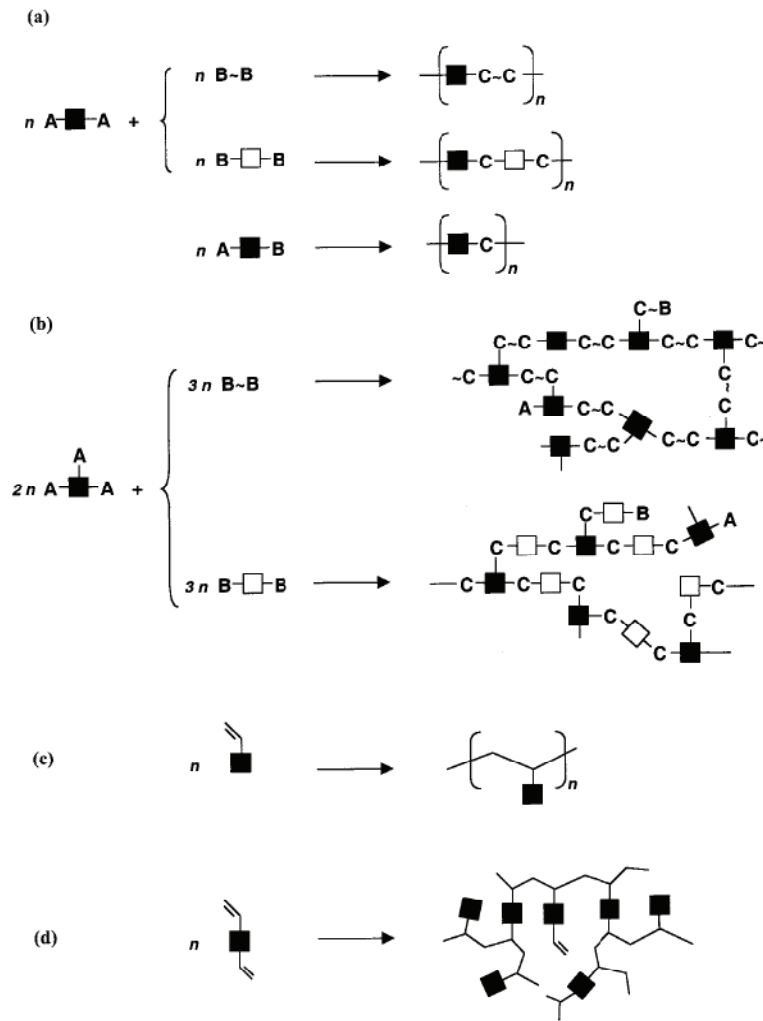


Figura 2.2 Mecanismos de incorporação de nanoblocos inorgânicos em cadeias poliméricas. (a) e (b) Polimerização em etapas. (c) e (d) Polimerização em cadeia [45].

Os clusters de metais de transição de valência alta são normalmente preparados através de uma hidrólise controlada dos seus respectivos alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$  ou dos alcóxidos complexados correspondentes,  $M(OR)_x(LZ)_x$ , onde LZ é um agente complexante, em solução [64, 65]. Estratégias alternativas usando geração “in-situ” de água (através de reações de esterificação ou de aldólise), ou processos sol-gel não-hidrolíticos também podem ser utilizados para evitar problemas de estabilidade que surgem de locais onde há altas concentrações de água ou devido à presença de água residual no meio reacional. Estes clusters são isolados da solução concomitantemente durante sua cristalização, resultando frequentemente em baixos rendimentos.

### 2.5.2 Nanopartículas

As rotas químicas aquosas permitem a obtenção de nanopartículas e materiais nanoestruturados com um baixo custo e, portanto, permitem que “nanobjetos” possam ser fabricados em larga escala. O controle do tamanho e morfologia de nanopartículas inorgânicas, através de processos que utilizam condições brandas de síntese, é baseado em estratégias muito bem conhecidas [66], as quais consistem no controle da cinética de nucleação e crescimento [67]. Este controle pode ser obtido pelo uso de agentes complexantes [68-71]; confinamento do volume de reação através do uso de micelas, vesículas ou microemulsões [72, 73]; e crescimento em uma faixa de pH e força iônica na qual a tensão interfacial é extremamente baixa [74, 75].

Apesar das nanopartículas terem de ser processadas em corpos sólidos ou filmes para serem utilizadas para propósitos tecnológicos, as mesmas ainda devem exibir suas propriedades relacionadas ao confinamento quântico proporcionado pela escala nanométrica (aumento do espaçamento entre as bandas de valência e condução, ressonância plasmon de superfície, nanomagnetismo, superparamagnetismo, etc.) [74]. Algumas destas propriedades especiais derivam do fato de as partículas estarem isoladas e, portanto, podem ser perdidas ou modificadas durante o processamento, devido

à introdução de interações partícula-partícula ou modificações de superfície, mesmo quando o tamanho adequado de grão é conservado. Dessa maneira, os sistemas avançados mais estudados são os constituídos por nanopartículas de ouro, nanocristais de semicondutores e nanopartículas superparamagnéticas [53].

Em princípio, existem muitos caminhos para adaptar o método dos nanoblocos de construção na criação de materiais híbridos derivados de nanopartículas. Estes incluem a introdução de nanopartículas previamente funcionalizadas em matrizes poliméricas [75], a síntese de nanopartículas dentro destas matrizes [76] e conexão de nanopartículas através do uso de espaçadores orgânicos adequados [77]. As nanopartículas devem ser funcionalizadas para ser compatíveis com os componentes orgânicos do material híbrido e, portanto, as interações coloidais devem ser levadas em conta, além da natureza química do sistema.

A hibridização de partículas inorgânicas através da funcionalização da superfície com grupos orgânicos podem ser realizadas em uma etapa, durante a síntese das nanopartículas (funcionalização “in situ”) ou através da funcionalização das nanopartículas já sintetizadas (funcionalização “ex situ”).

#### 2.5.2.1 Nanopartículas funcionalizadas “in situ”

A funcionalização “in situ” pode ser obtida através da policondensação de espécies orgânicas na presença de agentes complexantes orgânicos. Um método típico para a obtenção de dispersões de nanopartículas magnéticas de óxido férrico (os chamados fluídos magnéticos) é a alcalinização de soluções aquosas ou sais metálicos na presença de citratos [78] ou de outros surfactantes, tal como ácido oléico.

A hidrólise de alcóxidos metálicos com orbitais d ou p vazios (i.e Zr(IV), Ce(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III)) na presença de acetilacetona e de um ácido orgânico não complexante (ácido p-tolueno sulfônico), seguido por um envelhecimento do sol resultante a 60-80 °C, levam a uma dispersão de partículas nanocristalinas não-agregadas, cujos tamanhos podem ser ajustados

entre 2 e 4 nm [68-70]. As superfícies destes “nanobjetos” são protegidas pelos ligantes complexantes, os quais estabelecem ligações iono-covalentes com as partículas, resultantes de equilíbrios favoráveis de reações de complexação com os átomos metálicos localizados na superfície das partículas. A estrutura da superfície e a natureza das zonas de proteção têm sido cuidadosamente estudadas na obtenção de materiais híbridos derivados de titânia [68, 70]. Estes materiais híbridos apresentam propriedades muito interessantes:

(i) Os sóis híbridos resultantes podem ser usados como precursores de filmes cerâmicos e membranas. O processo de deposição é direto: não necessitam de ligantes orgânicos adicionais para conformar as peças cerâmicas. Após a remoção da camada orgânica por tratamento térmico a 300-450°C, filmes contendo nanocristais de tamanho controlado podem ser obtidos. Através deste procedimento, revestimentos de zircônia nanométrica têm sido processados como “nanomembranas”, capazes de trabalhar sob condições extremas, tais como meio altamente alcalino e/ou altas temperaturas (400°C); atualmente eles são comercializados pela Orelis-Rhodia [79].

(ii) Os xerossóis resultantes da remoção do solvente também são solúveis em solventes orgânicos apolares e polares [70] sendo, portanto, facilmente redispersos em matrizes orgânicas;

(iii) Além disso, os ligantes protetores de superfície podem ser convenientemente trocados com outros ligantes complexantes, os quais oferecem eventualmente funções orgânicas polimerizáveis ou conectáveis, tais como grupos amino, álcool, metacrilato, pirrole ou tiofeno [80, 81]. Estes ligantes podem ser utilizados como pontos de ancoragem durante a reação de polimerização com monômeros orgânicos. A polimerização deve ocorrer na superfície das nanopartículas inorgânicas funcionalizadas.

#### 2.5.2.2 Nanopartículas pós-funcionalizadas:

Embora existam muitos métodos disponíveis para a obtenção de nanopartículas, os métodos que utilizam meio mono- ou bifásico são os mais utilizados, devido à possibilidade de obtenção do produto em larga escala. As

partículas produzidas podem ser pós-funcionalizadas numa etapa subsequente. Este processo depende muito da natureza da partícula.

A superfície de partículas de sílica podem ser funcionalizadas facilmente por reações em meio orgânico utilizando alcóxisilanos  $[R'-Si(OR)_3]$  ou clorosilanos  $(R'-SiCl_3)$  [82-84]. As ligações entre as partículas de sílica e os grupos orgânicos sililados dependem de vários parâmetros, tais como pré-tratamento da superfície (quantidade de água e silanol), solvente, natureza das funções orgânicas R, etc. A estratégia desenvolvida para a hibridização de nanosílicas tem sido utilizadas também na funcionalização de nanopartículas de alumina, zircônia e titânia com 3-metacrilatopropiltrimetoxisilano, com o intuito de utilizá-las na síntese de materiais de reforço para compósitos derivados de Poli(metil-metacrilato) (PMMA) [85].

Nanopartículas inorgânicas de titânia também podem ser modificadas com agentes de acoplamento organometálicos derivados de Ti(IV) [86-88], os quais reagem com grupos hidroxilas presentes na superfície destas nanopartículas, fornecendo nanopartículas de  $TiO_2$  modificadas com grupos orgânicos hidrofóbicos, tais como  $Ti-O_2C-C(CH_3)=CH_2$  e/ou  $TiO_2C-CH_2-C_{16}H_{33}$ . Como consequência, estas nanopartículas modificadas podem ser dispersas em solução aquosa de dodecil sulfato de sódio, criando uma estrutura do tipo micela, com a nanopartícula inorgânica constituindo o núcleo. Nestes sistemas, uma polimerização com metil-metacrilato pode ser realizada e os materiais obtidos apresentam uma morfologia do tipo “core-shell”, com a titânia no núcleo encapsulada por um polímero de poli(metil-metacrilato) (PMMA).

## 2.6 SISTEMAS HÍBRIDOS DERIVADOS DE NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EM MATRIZES POLIMÉRICAS:

Um método sintético muito utilizado para a obtenção de nanocompósitos é baseado na simples introdução de nanopartículas dentro de uma matriz polimérica. A qualidade da dispersão pode ser melhorada através do ajuste das interações entre a superfície das nanopartículas e a matriz polimérica [45].

Forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações de solvatação asseguram a coesão entre os componentes.

Maguemita pode ser embebida com sucesso numa matriz polimérica de poli(metil-metacrilato) ou de poli(vinil-álcool) [74], ou matrizes híbridas derivadas de sílica ( $\text{HSiO}_{1,5}$ ) [89], alcançando uma excelente dispersão das nanopartículas e, conseqüentemente, mantendo as suas propriedades superparamagnéticas [74]. Géis altamente magnéticos foram obtidos pela inclusão de nanopartículas de magmита recobertas com citrato, dentro de uma matriz de poliacrilamida [90]. Como nenhuma interação específica está presente entre a matriz e as nanopartículas, as últimas podem ser imobilizadas dentro do gel ou serem liberadas durante o processo de inchamento, dependendo do tamanho das unidades da matriz polimérica. Um material polimérico também pode ser utilizado como matriz para a síntese destas nanopartículas, controlando o seu tamanho e auxiliando na sua dispersão [91-93].

Látex magnético comercial foi utilizado para a separação magnética de espécies bioquímicas ou células [94]. O método mais simples de obtenção consiste em dispersar nanopartículas de magnetita funcionalizadas em estireno, o qual é então polimerizado. Uma dispersão híbrida de óxido magnético em uma matriz de poliestireno foi obtida. Processos alternativos têm sido propostos para aumentar a magnetização do látex, visando à redução da polidispersividade das partículas, e diminuição do diâmetro das partículas híbridas, produzindo um nanolátex magnético. Como exemplos, podemos citar a desenvolvimento de sínteses de nanopartículas funcionalizadas com grupos polimerizáveis [95-97].

Nanopartículas magnéticas de óxido férrico de vários tamanhos encapsuladas com cadeias poliméricas de poli(estireno), foram confinadas em domínios da fase esmectita, através da copolimerização de poli(estireno)-poli(metilmacrilato) ou poli(estireno)-poli(butilmetacrilato) [98]. Entretanto, um método mais comum para obter tais híbridos é através da síntese destas nanopartículas dentro da estrutura copolimérica previamente inchada por um solvente [99].

Dendrímeros também têm sido utilizados como matrizes poliméricas para nanopartículas. As nanopartículas encapsuladas com dendrímeros não se aglomeram, tornando-se interessantes candidatas para a aplicação em catálise, ótica não-linear e fotônica [100].

## 2.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Dessa maneira, pode-se concluir que os materiais híbridos orgânico-inorgânico vêm conquistando cada vez mais espaço nos campos da química inorgânica, química orgânica, química de polímeros e biologia. O progresso nestes campos depende muito da competência dos químicos de materiais e ilustra o papel central da química no desenvolvimento de materiais avançados com alto desempenho. Uma grande quantidade de pesquisas tem aparecido nos últimos 30 anos no campo de materiais híbridos, indicando o crescente interesse de químicos, físicos e engenheiros de materiais na exploração das oportunidades para a criação de materiais e dispositivos, beneficiando conjuntamente estas três áreas de estudo: inorgânica, orgânica e biológica.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 ESTRATÉGIAS PARA A OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS MOLECULARES

A síntese dos compósitos moleculares descritos neste trabalho foram realizadas baseando-se em duas estratégias diferentes. Na primeira, uma reação típica de polimerização foi realizada na presença de uma dispersão de nanopartículas previamente funcionalizadas com grupos funcionais complementares aos dos monômeros utilizados. Este procedimento é conhecido com Polimerização “in situ” (“In Situ Polymerization”).

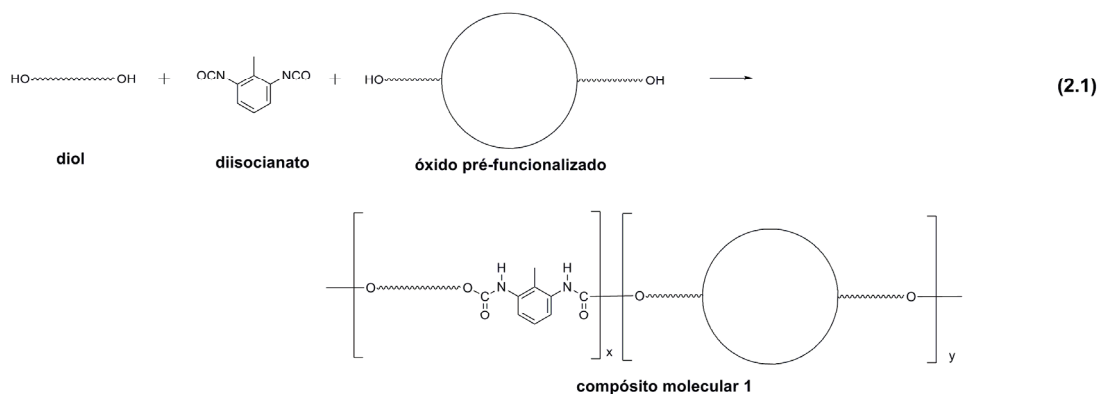
No primeiro procedimento, macromoléculas lineares contendo grupos silanos em ambas as extremidades foram sintetizadas, as quais foram chamadas de agentes de conexão. Posteriormente, estas macromoléculas foram adicionadas a dispersões coloidais das nanopartículas de interesse para a realização da reação de acoplamento. Sempre que possível, procurou-se utilizar dispersões coloidais estabilizadas através da utilização de surfactantes (estabilização estérica) e/ou seleção adequada do par nanopartícula/solvente, além do ajuste da concentração das nanopartículas. Se o uso de surfactantes se fez necessário, procurou-se utilizar a menor quantidade possível, uma vez que em excesso, poderia impedir estericamente o acesso à superfície do nanopartícula, desfavorecendo a ocorrência da reação de acoplamento. A Figura 3.1 representa as 2 diferentes estratégias utilizadas, evidenciando as principais diferenças entre elas.

#### 3.2 PROCEDIMENTOS GERAIS

Como a maioria dos reagentes químicos utilizados neste trabalho apresenta uma alta reatividade frente à água, procurou-se sempre que necessário utilizar procedimentos que evitassem a presença da mesma no meio reacional. Para isso, procedimentos padrões de tratamento de solventes para remoção de água foram utilizados, em parceria com o Laboratório de Síntese de Produtos Naturais, Departamento de Química/UFSCar. Todas as

sínteses foram realizadas com umidade relativa do ar controlada, através do uso de uma caixa-seca ("dry-box", Figura 3.2), que possibilitava o controle da umidade relativa do ar através do uso de nitrogênio gasoso.

**Estratégia 1:**



**Estratégia 2:**

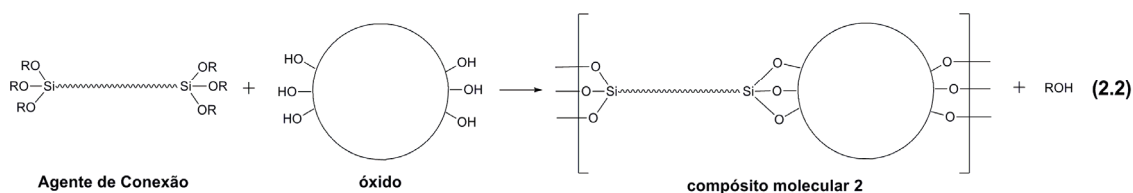


Figura 3.1 Estratégias adotadas neste trabalho para a obtenção dos compósitos moleculares. As estruturas dos compósitos moleculares mostradas nesta Figura são apenas exemplos para ilustrar as diferenças entre as duas estratégias.

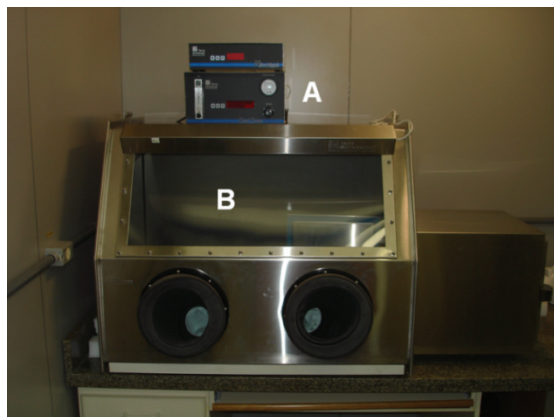


Figura 3.2 (A) Dispositivo usado para controlar a injeção de gás e a umidade relativa. (B) Caixa-seca, "Dry-Box"

As metodologias de síntese e os materiais utilizados para a obtenção das nanopartículas magnéticas e de zircônia são apresentadas e discutidas detalhadamente nos Anexos A e B.

### 3.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

#### 3.4 PREPARO DAS DISPERSÕES COLOIDAIS

**ZrO<sub>2</sub>:** Num procedimento típico, 200 mg de ZrO<sub>2</sub> foram adicionados a 6 mL de uma solução diluída (1,25 mg/mL) de ácido oléico (AO, Sigma Aldrich, grau analítico, ~99%) em clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>, J.T. Baker, grau analítico), produzindo uma dispersão com concentração de sólidos da ordem de 33 mg/mL ou, aproximadamente, 3% em massa. A dispersão obtida (túrbida) foi agitada magneticamente e sonicada com o auxílio de um ultrassom de ponta durante 1 minuto, produzindo uma dispersão transparente. Considerando a densidade do ZrO<sub>2</sub> como 6,1 g/cm<sup>3</sup> e o diâmetro médio das nanopartículas como 4 nm, utilizou-se cerca de 16 moléculas de AO por nanopartícula de ZrO<sub>2</sub>.

**Nanopartículas magnéticas:** Não foi necessária a utilização de surfactantes para a estabilização da dispersão de magnetita em THF. Esta dispersão foi preparada através da diluição da solução-estoque obtida após a síntese e lavagem das nanopartículas. Uma análise gravimétrica da mesma revelou uma concentração de aproximadamente 5 mg/mL de THF. Podemos observar na Figura 3.3a que se obteve uma dispersão de cor avermelhada e transparente, onde através da aplicação de um campo magnético foi possível a separação das nanopartículas magnéticas (Figura 3.3b).

#### 3.5 REAÇÕES DE SILANIZAÇÃO

Em uma síntese típica, 1,00 g de SiO<sub>2</sub> comercial (Aerosil 200, Degussa S.A.), que foram previamente secas em um forno de vidro sob vácuo à uma

temperatura de 120°C durante 24 horas, foi adicionado a 100 mL de N,N-dimetilformamida (DMF, grau HPLC, Tedia). A dispersão resultante foi acoplada a um sistema de refluxo com atmosfera de nitrogênio, com agitação magnética constante e aquecimento 60°C. Adicionaram-se os catalisadores (piridina – 1 mL e imidazol – 1 mL) quando necessários, e aguardou-se 30 minutos para homogeneização da dispersão. Após, adicionou-se a quantidade desejada de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES, 95% em etanol, Gelest Co.) e alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo pré-determinados (no caso do estudo cinético). As alíquotas foram separadas por centrifugação e lavadas 5 vezes com THF para a retirada de resíduos do solvente e de moléculas de silano que não estavam quimicamente adsorvidas na superfície do SiO<sub>2</sub>. As amostras foram secas sob vácuo durante 12 horas e analisadas através de EA-CHNS (análise elementar), para se determinar a percentagem em massa do elemento nitrogênio na amostra.

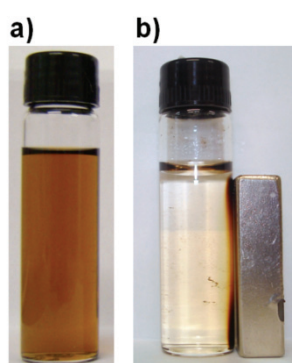


Figura 3.3 (a) Dispersão das nanopartículas magnéticas em THF. (b) separação das nanopartículas magnéticas através da aplicação de um campo magnético. Adaptado de [101].

## 3.6 SÍNTESES ORGÂNICAS

### 3.6.1 Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas adicionando os alcoóis difuncionais em THF e, logo após, o catalisador (octoato de estanho (IV), gentilmente cedidas pela DOW Brasil S.A.). A mistura foi agitada magneticamente durante 30 minutos a 60°C e, em seguida, adicionou-se a

quantidade desejada de diisocianato. Observou-se um aumento da viscosidade da solução e após 12 horas a reação foi interrompida. Em uma síntese típica, 3,4766 g (3,6 mmol) de T1000 foram dissolvidos em 8 mL de THF. Após, 0,310 mL (3,6 mmol) de 1,4-butanodiol (BDO, Aldrich, 99%) foi adicionado ao meio reacional seguido de 0,050 mL de octoato de estanho (IV). Aguardou-se 30 minutos para a homogeneização da mistura e adicionou-se 1,05 mL (7,3 mmol, aproximadamente 2,5% excesso em mol) tolueno-diisocianato (TDI, Aldrich, mistura dos isômeros 2,4-toluenodiisocianato e 2,6-toluenodiisocianato na proporção de 80%/20%). O produto obtido foi diluído com THF e quando desejado, removeu-se o solvente através de evaporação em uma estufa com circulação de ar em uma temperatura de 50°C durante 12 horas, utilizando moldes de Teflon com formato de placas de Petri.

### 3.6.2 Agentes Conexão:

Os agentes de conexão foram sintetizados através de dois métodos diferentes. O Método 1 consistiu na reação de tetra-etilenoglicol (4EG - Aldrich, 99%) com 3-isocianatopropiltriétoxissilano (IPTES - 95% em etanol, Gelest Co.) numa estequiometria 1 mol 4EG:2 mol IPTES. Por exemplo, adicionou-se 0,780 mL (4,5 mmol) 4EG em 20,0 mL de DMF. A esta mistura adicionou-se 2,108 mL (9,0 mmol) de IPTES. A reação foi mantida sob agitação magnética constante e temperatura de 60°C durante 24 horas. O produto obtido foi chamado de P4EGS.

No Método 2, uma reação de polimerização com controle de crescimento da cadeia polimérica foi empregada, através da adição de excesso controlado de um dos monômeros. Ao produto obtido, adicionou-se uma quantidade equivalente de silano para funcionalizar as extremidades das cadeias poliméricas. Por exemplo, para a síntese do agente de conexão que utilizou 20% de excesso do monômero na etapa de controle do crescimento da cadeia (ACP-020), adicionou-se 0,312 mL de BDO (3,5 mmol) a 3,00 mL de THF. A essa mistura, adicionou-se 1,00 mL de TDI (7,0 mmol). A mistura reacional foi aquecida a 60°C e agitada magneticamente por 12 horas. Após essa etapa,

4,2220 g de T1000 (4,3 mmol), dissolvidos em 5,00 mL de THF, foram adicionados ao balão de fundo redondo. A reação foi mantida nas mesmas condições da etapa anterior durante 24 horas. Em seguida, adicionou-se 0,420 mL de IPTES (1,6 mmol), quantidade estequiométrica para reagir com o excesso de T1000 adicionado na etapa anterior). A reação foi mantida novamente nas mesmas condições durante outras 24 horas.

### 3.6.3 Síntese dos Compósitos Moleculares

#### 3.6.3.1 Polimerização “in-situ” com nanopartículas magnéticas

A síntese deste compósito molecular foi realizada da mesma maneira que as reações de polimerização descritas acima. Somente substituiu-se a quantidade desejada do solvente THF puro pela dispersão previamente preparadas das nanopartículas magnéticas.

#### 3.6.3.2 Policondensação entre blocos orgânicos e inorgânicos

Para a síntese do deste compósito, adicionou-se o agente de conexão obtido pelo Método 2 à dispersão coloidal de  $ZrO_2$  previamente preparada. Por exemplo, 84,8 mg do composto AC2-020 (aprox.  $3,4 \times 10^{-3}$  mmol;  $2,04 \times 10^{18}$  moléculas, considerando massa molar igual a 25000 g/mol, obtida por Cromatografia por Exclusão de Tamanho - SEC) foram adicionados à 6 mL da dispersão contendo 200 mg de  $ZrO_2$  (aprox.  $5,0 \times 10^{17}$  partículas considerando uma estequiometria de 4 moléculas:1 partícula). A mistura reacional foi acoplada a um sistema de refluxo e aquecido a 60°C durante 48 horas. Em seguida, o sistema de circulação de água do condensador de refluxo foi desligado, permitindo uma evaporação lenta do solvente. Adicionou-se THF ao produto obtido e observou-se a formação de duas fases: uma fase sólida no

fundo do recipiente e o sobrenadante. Os mesmos foram analisados separadamente.

### 3.7 CARACTERIZAÇÕES

**Espectroscopia de absorção no Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FT-IR):** Para análises no modo transmitância, gotejou-se a solução do polímero desejado em uma pastilha de KBr previamente seca e aguardou-se a evaporação do solvente. Quando necessário, utilizou-se secagem a vácuo para remoção do solvente. Observou-se a formação de um filme polimérico sobre a pastilha. A resolução utilizada foi  $4\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e utilizando a pastilha de KBr puro como referência. O equipamento utilizado foi o Bruker mod. Equinox 55.

Para análise no modo de reflectância difusa (DRIFT) diluiu-se o sólido de interesse em KBr utilizando um almofariz, numa proporção entre 1-5% em massa. Utilizou-se resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com 64 varreduras e KBr puro como referência. Aplicou-se uma ferramenta matemática para correção da linha de base após as análises, tomando-se o cuidado para que não houvesse nenhuma alteração que comprometesse a interpretação do espectro obtido.

**Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):** Utilizou-se entre 10,0 e 20,0 mg do produto em um cadinho de alumínio com a tampa furada. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio seco com um fluxo de 30 mL/min na câmara de análise e de 10 mL/min na câmara de proteção. A análise padrão foi realizada em três segmentos (a menos que indicado o contrário): uma rampa de aquecimento a uma taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , uma rampa de resfriamento a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e novamente uma rampa de aquecimento a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Utilizou-se o último segmento como resultado para interpretação. O equipamento utilizado foi o Netzsch mod. DSC 204 Phoenix calibrado com padrões de índio, mercúrio e estanho metálico e, nitrato de potássio, utilizando como porta amostra cadinhos de alumínio com a tampa furada.

**Ressonância Magnética Nuclear (NMR):** As análises de NMR foram obtidas em parceria com o Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, sob

coordenação do Prof. Antônio Gilberto Ferreira. Para isso, a amostra obtida foi destilada a vácuo e o produto dissolvido em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Todos os experimentos foram realizados em um equipamento Bruker mod. DRX400, de 9,4 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio), nas sondas BBI e BBO de 5mm de diâmetro, utilizando TMS (tetrametilsilano) como referência interna e mantendo-se a temperatura constante em 298K.

Os experimentos de hidrogênio foram realizados utilizando-se uma janela espectral (SWH) 4990, tempo de aquisição (AQ) 6,6 s, tempo de relaxação (d1) 1,8 s e o número de pontos na aquisição (TD) de 64 K. Os espectros foram processados utilizando-se 64 K pontos (SI) e sem a utilização da função de apodização.

Os experimentos de carbono 13 foram realizados utilizando-se uma janela espectral (SWH) 23981, tempo de aquisição (AQ) 0,68 s, tempo de relaxação (d1) de 0,1 s e o número de pontos na aquisição (TD) de 32 K. Os espectros foram processados utilizando-se 32 K de pontos (SI) e uma função de apodização  $lb=3$  Hz. A atribuição dos deslocamentos químicos baseou-se além dos valores de deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  obtidos nos espectros de NMR de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT135, nos experimentos de gCOSY, gHSQC e gHMBC.

**Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura com Feixe de Emissão de Campo (FEG-STEM):** Uma ponta de espátula da amostra foi dispersa em etanol (ou outro solvente volátil) com ajuda de um banho ultrassônico. Em seguida, a dispersão foi depositada às placas de silício (para análise em modo de varredura) e às telas de carbono (para análise em modo de transmissão). O microscópio utilizado foi o Zeiss mod. Supra 35, operado a 27kV.

**Difração de RaioX (XRD):** As análises de Difração de Raio-X foram realizadas no difratômetro Rigaku D-Max 2500 usando radiação do Cu K $\alpha$  (1.5406 Å). As amostras foram preparadas através de sonicação dos colóides em um banho ultrassônico e gotejando os mesmos em um porta amostra de vidro a 60°C para promover a formação de um filme fino.

**Análise Elementar (CHNS-AE):** Para a realização da análise elementar (AE), o pó lavado e seco foi encaminhado para a técnica Silvana Agostinho, do



Centro de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química da USP-São Carlos. O equipamento utilizado foi um Eager 200.

**Análise Termogravimétrica (TG)** – As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando entre 10 e 20 mg da amostra finamente dividida ou cortada em pedaços. O porta amostra utilizado foi um cadinho de alumina. Utilizou-se atmosfera de oxigênio (30 mL/min) e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado foi o Netzsch mod. STA 409.

**Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC):** As análises de SEC foram obtidas em parceria com a DOW Brasil S.A. sob a supervisão do Eng. Marcos Pini França. A análise foi realizada injetando 50 µL de uma solução diluída da amostra em THF, numa coluna 79911 GP-MXD PLgel (30 cm × 7,5 mm × 5 µm) utilizando THF isocrático como fase móvel a uma vazão de 1 mL/min. A temperatura da coluna foi ajustada em 40°C e detector usado foi de índice de refração. O equipamento foi calibrado através do uso de padrões de poliestireno.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas utilizadas neste trabalho para a síntese dos compósitos moleculares foram obtidas em parceria com dois trabalhos de mestrado que ocorriam concomitantemente a este, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC/UFSCar). O mestrando Ricardo Henrique Gonçalves [101] forneceu as nanopartículas magnéticas e o mestrando Rafael Oliveira da Silva [102], forneceu as nanopartículas de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ). Os resultados da caracterização destas nanopartículas são apresentados e discutidos detalhadamente nos Anexos A e B.

### 4.2 ESTRATÉGIA 1: POLIMERIZAÇÃO “IN SITU” COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PRÉ-FUNCIONALIZADAS

A presença dos grupos orgânicos reativos hidroxila (OH) na superfície das nanopartículas magnéticas (veja caracterização no Apêndice A) possibilitou o seu uso numa reação de polimerização para a obtenção de uma poliuretana de cadeia linear. Em primeira análise, realizou-se uma reação utilizando um poliéter de cadeia linear (poli(tetrahidrofurano – T1000) e um diol de cadeia curta (1,4-butanodiol - BDO) como fonte de grupos OH e um diisocianato (tolueno diisocianato – TDI) como fonte de grupos isocianatos (NCO). Como solvente, utilizou-se uma dispersão previamente preparada das nanopartículas magnéticas em THF (gravimetria da dispersão = 5 mg/ml) e como catalisador octoato de estanho (IV). Em paralelo, uma reação controle foi realizada nas mesmas condições da reação anterior, porém utilizando THF puro. Através dos resultados de Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC), observou-se que a presença das nanopartículas magnéticas impede o crescimento da cadeia polimérica durante o processo de polimerização. Na Tabela 4.1, pode-se observar que a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) apresentada pela amostra

controle (PU-0,  $M_w = 1.420.000$  g/mol) foi muito maior do que a apresentada pela amostra com nanopartículas magnéticas (PUMag-0,  $M_w = 60.000$  g/mol). Este resultado já era esperado, uma vez que já havia sido observado que as nanopartículas magnéticas possuem grupos OH reativos frente a grupos NCO (Anexo A). Assim, os grupos OH provenientes das nanopartículas magnéticas podem contribuir para um desequilíbrio estequiométrico entre os monômeros complementares, favorecendo o processo de inativação das pontas reativas de cadeia e, conseqüentemente, diminuindo a  $M_w$  da amostra PUMag-0. De fato, aumentando a quantidade de grupos NCO na reação de polimerização, observa-se que ocorre um aumento da  $M_w$  das amostras. Novamente na Tabela 4.1, pode-se observar que utilizando um excesso de 5% em mol de TDI (PUMag-05), obtém-se um material com  $M_w = 127.000$  g/mol e com 10% de excesso (PUMag-10) um material com  $M_w = 294.000$  g/mol.

Tabela 4.1 Parâmetros da curva de distribuição de massas molares para os materiais obtidos.

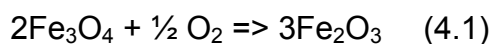
Código Amostra	Características; Solvente	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PD ( $M_w/M_n$ )
PU-0	Condição Estequiométrica; THF puro	475.000	1.420.000	2,97
PUMag-0	Condição Estequiométrica; Dispersão	18.000	60.000	3,33
PUMag-5	5% excesso TDI; Dispersão	43.000	127.000	2,97
PUMag-10	10% excesso TDI, Dispersão	105.000	294.000	2,80

Este resultado sugere que os grupos OH das nanopartículas magnéticas participam da reação de polimerização, já que em uma reação de polimerização típica, quanto maior o desequilíbrio estequiométrico, menor deve ser a  $M_w$  do produto obtido [103]. Os materiais obtidos apresentaram Índices de Polidispersividade (PDI) próximo de 3, indicando um alargamento da distribuição de massas molares quando comparada com a distribuição de

massas molares teórica para uma reação de policondensação, onde o PDI teórico é 2 [103, 104] .

A análise de FT-IR das amostras PU-0 e PUMag-10 apontou a presença de grupos funcionais típicos de poliuretanas, como pode ser observado na Figura 4.1a. Podemos identificar as absorções específicas das ligações C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ); N-H ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ), as quais constituem o grupo uretana formado durante a polimerização. Além disso, não foi observada a banda de absorção característica do grupo NCO ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ), indicando o consumo completo destes grupos durante a polimerização. É importante ressaltar que esta análise foi realizada logo após a síntese das amostras.

Na Figura 4.1b é apresentado o resultado de TGA obtido sob atmosfera de oxigênio (fluxo =  $30\text{ mL/min}$ ) e com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C/min}$ . Pode-se observar que o material inicia a perda de massa em torno de  $200^{\circ}\text{C}$  e a massa residual após a oxidação completa da matéria orgânica é de 0,7%. Este valor está de acordo com a porcentagem em massa de nanopartículas magnéticas que foram adicionadas na reação de polimerização “in situ” (0,6%). Porém, é possível que tenha ocorrido alguma mudança de fase durante a análise, principalmente se a amostra for constituída por íons ferro (II). Neste caso, o oxigênio da atmosfera pode oxidar os íons ferro (II), levando a uma alteração do resultado final da massa residual da amostra. Um exemplo de uma reação desse tipo é a oxidação da fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para a fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), de acordo com a seguinte equação:



Entretanto, como não há evidências suficientes de que a amostra é constituída por magnetita (a análise de difração de raio-X é inconclusiva, pois os padrões de difração das fases magnetita e maguemita são muito similares), a correção do resultado obtido torna-se impossível de se realizar. Além do mais, a diferença entre o resultado obtido da análise de TGA (0,7 %) com porcentagem adicionada na reação (0,6%) é da ordem do erro do equipamento (0,1%).

As análises de DSC obtidas das amostras PU-0 e PUMag-10 não mostraram nenhuma diferença significativa em função da adição das nanopartículas magnéticas na matriz polimérica. Como pode ser visto na Figura 4.1c, ambas as amostras apresentaram uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em  $-37^\circ\text{C}$ , além de que as curvas coincidem em quase todo o intervalo de temperatura analisado. Embora normalmente se observe um deslocamento da temperatura de transição vítrea ao se adicionar nanopartículas em matrizes poliméricas [104], o comportamento apresentado pelas amostras pode ser explicado devido à baixa quantidade de nanopartículas adicionadas (somente 0,6%). Dessa maneira, é possível que esta quantidade não seja suficiente para afetar a mobilidade das cadeias poliméricas em nível molecular, mantendo a mesma  $T_g$  para as duas amostras (com e sem nanopartículas).

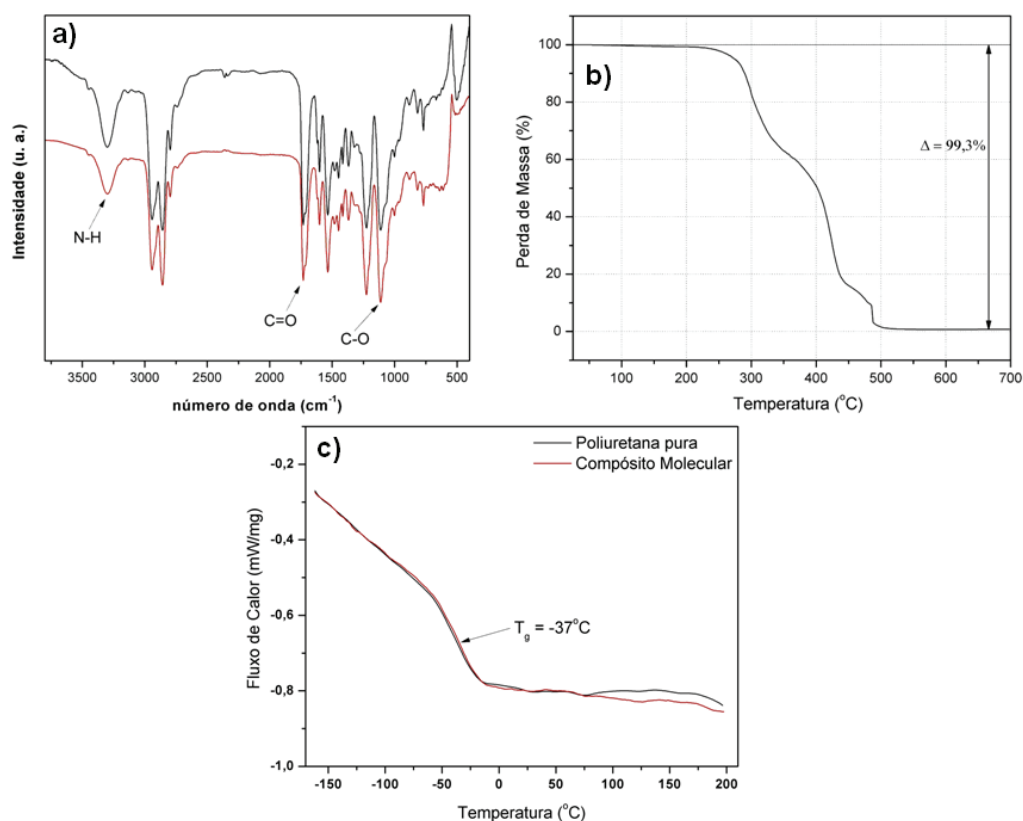


Figura 4.1 (a) Espectros de FT-IR no modo transmitância para as amostras PU-0 (preto) e PUMag-10 (vermelho). (b) TGA obtida para a amostra PUMag-10, indicando a presença de 0,7% de material inorgânico. (c) Análise de DSC destacando a mesma  $T_g$  para as amostras PU-0 (preto) e PUMag-10 (vermelho).

As amostras do PU-0 e PUMag-10 apresentaram características típicas de poliuretanas termoplásticas lineares, tais como solubilidade em THF, transparência e deformação elástica quando submetidas à tração. Como pode ser visto na Figura 4.2a, a amostra PU-0 obtida apresentou-se incolor e transparente, enquanto a amostra PUMag-10 apresentou uma cor marrom (mesma cor da dispersão das nanopartículas magnéticas) e também transparente. Apesar do uso destas nanopartículas magnéticas como pigmentos estarem fora do escopo deste trabalho, é importante ressaltar aqui que a adição de uma pequena quantidade destas na reação de polimerização (0,6%) forneceu um material com uma forte cor marrom e transparente. Na Figura 4.2b pode se observar a deformação elástica das amostras quando submetidas a esforços de tração. As análises quantitativas das propriedades mecânicas destes materiais também estão fora do escopo desse trabalho.

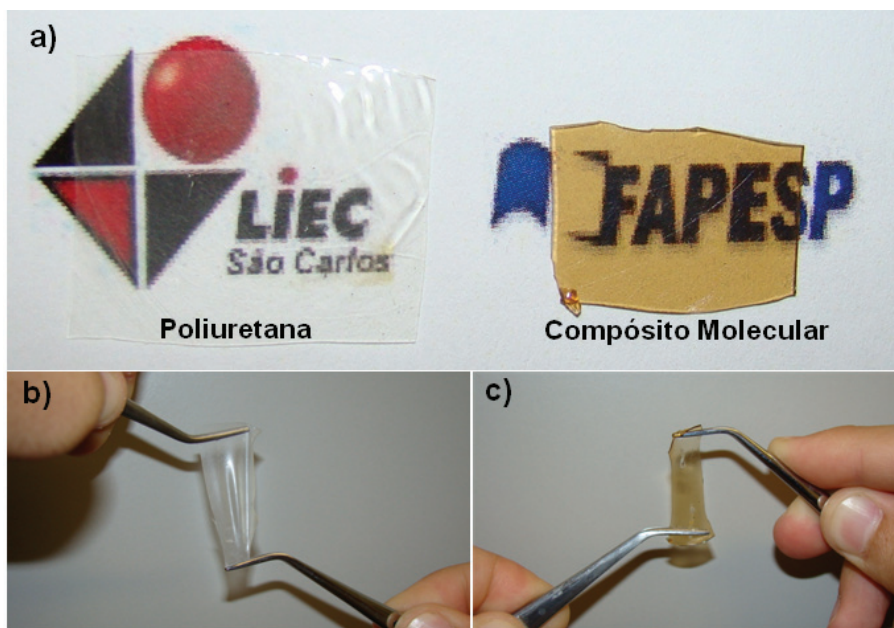


Figura 4.2 (a) Foto dos materiais obtidos destacando suas cores e transparência. (b) e (c) Demonstração da deformação elástica dos materiais quando submetidos a esforços de tração.

Uma análise microestrutural do compósito molecular obtido foi realizada através de FEG-STEM no modo transmitância em campo claro (BF). Para isso, depositou-se uma camada da amostra PUMag-10 no lado hidrofóbico de uma

tela de cobre, através do mergulho da mesma em uma solução diluída da amostra. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 4.3. A transparência apresentada pela amostra PUMag-10, pode nos levar a acreditar que as nanopartículas estejam distribuídas discretamente e homogêneas na matriz polimérica. Porém, uma análise da Figura 4.3 revela a presença de aglomerados e que os mesmos estão distribuídos aleatoriamente na matriz polimérica. Estes aglomerados podem ter sido formados durante a reação de polimerização ou durante a evaporação do solvente das telas de carbono, já que a análise não foi realizada através da técnica de microtonia.

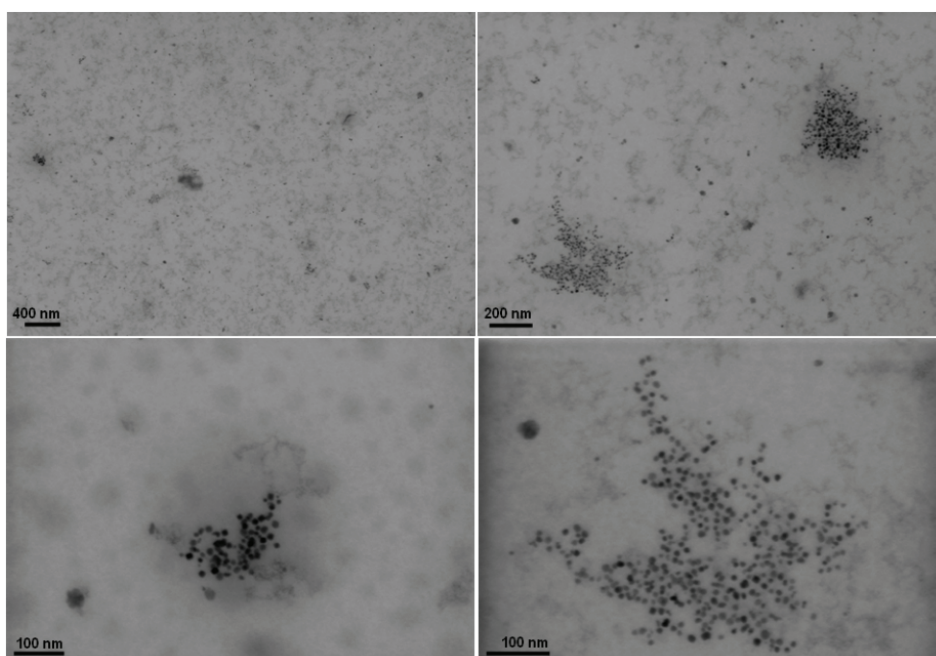


Figura 4.3 Imagens de FEG-STEM no modo Transmissão em campo claro (BF) para a amostra PUMag-10.

#### 4.3 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE SILANIZAÇÃO

Dada a importância da reação de silanização para o desenvolvimento desse trabalho, escolheu-se um sistema modelo para o estudo da cinética de adsorção química de silanos na superfície de óxidos. Este modelo foi constituído por 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), sílica nanométrica



comercial (Aerosil 200<sup>®</sup>, Degussa Co.) e N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente. Existem vários trabalhos na literatura que reportam dados a respeito desses tipos de sistema [105-108]. Nestes trabalhos, os autores frequentemente utilizam aminas terciárias como catalisadores, pois as reações ocorrem lentamente. Porém, apesar do grande número de dados que pode ser encontrado na literatura a respeito desse sistema, nenhum estudo cinético detalhado da reação em condições semelhantes que se iriam utilizar neste trabalho foi encontrado, justificando assim a realização deste. Dessa maneira, as concentrações relativas escolhidas para o estudo da cinética de adsorção do APTES foram 1 g Aerosil 200<sup>®</sup> por 100 mL de DMF e 2,5 mmol de APTES por grama Aerosil 200. A temperatura da reação foi ajustada em 60°C.

O mecanismo proposto para a reação de silanização (na ausência de água) na superfície de óxidos metálicos pode ser observado na Figura 4.4. A primeira etapa deste mecanismo é atribuída ao equilíbrio de ionização ácida apresentada pelas hidroxilas localizadas na superfície do óxido (Equação 4.2). Dessa maneira, a forma desprotonada da hidroxila da nanopartícula pode realizar um ataque nucleofílico no átomo de silício da molécula de silano (Equação 4.3), devida à carga positiva parcial apresentada pelo mesmo. Em seguida, tem-se a formação da ligação M-O-Si, que é a responsável pela ponte entre o material inorgânico e o material orgânico. Finalmente, o grupo alcóxila é liberado e forma o respectivo álcool pela reação com um íon H<sup>+</sup>.

De fato, como pode ser visto nas curvas de cinética de adsorção mostradas na Figura 4.5, o uso de bases orgânicas aumentou a velocidade da reação de silanização estudada. A adição de 1 mL de piridina ( $pK_b = 8,77$ ) [109] para cada 100 mL de mistura reacional reduz o tempo de reação pela metade, indo de 50 horas para 25 horas. Além disso, o uso de 1,0 mL de piridina mais 1,0 g de imidazol ( $pK_b = 7,01$ ) [109] por 100 mL de mistura reacional reduz ainda mais o tempo de reação, desta vez para 15 horas. Este resultado está de acordo com o mecanismo proposto, uma vez que aumentando a concentração de base orgânica e/ou da sua força básica ( $pK_b$ ), a velocidade da reação também deve aumentar, através do deslocamento do equilíbrio apresentado pela Equação 4.4. Os pontos experimentais foram obtidos através de análise

elementar (AE – CHNS) e utilizando a seguinte fórmula para o cálculo da densidade de fixação do silano [110]:

$$\delta = \frac{X_N}{M_N \cdot Z_N} \quad (4.4)$$

onde  $\delta$  é a densidade de fixação do silano ( $\text{mol}_{\text{silano}}/\text{g}_{\text{amostra}}$ ),  $X_N$  é fração de nitrogênio na amostra (obtido pela análise elementar),  $M_N$  é a massa molar do nitrogênio e  $Z_N$  é o número de átomos de nitrogênio contido no fragmento da molécula adsorvido na superfície da nanopartícula.

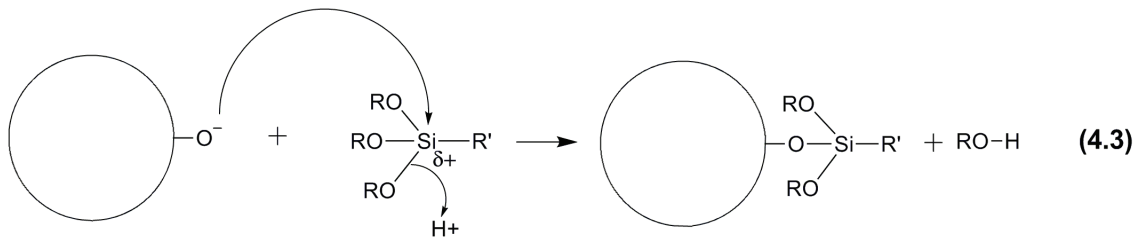
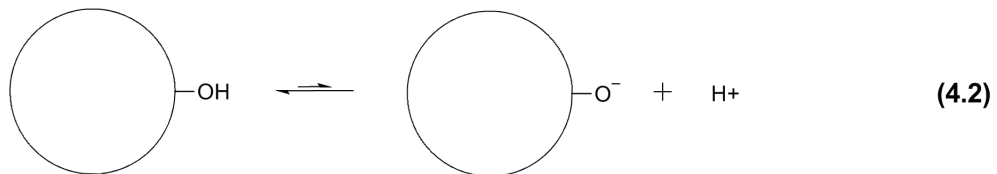


Figura 4.4 Mecanismo proposto para a reação de silanização na ausência de água.

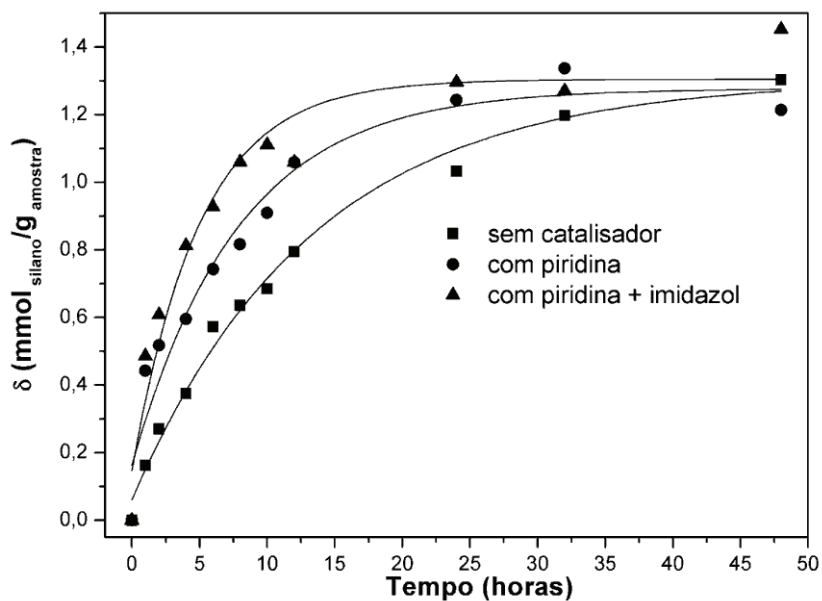


Figura 4.5 Curvas de cinética de adsorção do APTES na superfície da Aerosil 200<sup>®</sup>, mostrando o efeito do uso de bases de Lewis como catalisadores.

Avaliou-se também a isoterma de adsorção do APTES nas mesmas condições estabelecidas previamente e utilizando piridina e imidazol como catalisadores. Os resultados são mostrados na Figura 4.6. A partir de 2,5 mmol de APTES adicionado por grama de Aerosil 200<sup>®</sup> já se pode observar a saturação da superfície e, portanto, qualquer quantidade que seja adicionada acima desta não aumenta consideravelmente a quantidade de APTES fixado na superfície do Aerosil 200<sup>®</sup>.

A isoterma de Langmuir [111] é um dos modelos mais simples para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas e está baseado em 3 hipóteses: 1. A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; 2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica); 3. A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos. Essa hipótese pressupõe que não existam interações entre as moléculas adsorvidas.

A equação da isoterma de Langmuir é dada pela seguinte fórmula:

$$\theta = \frac{K.p}{1+K.p} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{e} \quad \theta = V/V_\infty \quad (4.5)$$

onde  $\theta$  é o grau de recobrimento,  $V$  é o volume do gás adsorvido,  $V_\infty$  é o volume de uma monocamada de gás adsorvido,  $K$  é a constante proporcionalidade e  $p$  é a pressão parcial do gás. A equação 4.5 pode ser reorganizada da seguinte maneira:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{K.V_\infty} \quad (4.6)$$

Esta equação é adequada para a descrição da adsorção de gases em superfície, uma vez que utiliza parâmetros como pressão e volume. No caso de adsorção em meio líquido podemos, por analogia, substituir a pressão do gás pela concentração do adsorvato [APTES] e o volume do gás pelo número de moléculas do adsorvato ( $N$ ):

$$\frac{[\text{APTES}]}{N} = \frac{[\text{APTES}]}{N_\infty} + \frac{1}{K.N_\infty} \quad (4.7)$$

Então, o gráfico de  $[APTES]/N$  contra  $[APTES]$  deve ser linear e o coeficiente angular da reta é  $1/N_{\infty}$ ; a ordenada à origem é  $1/K.N_{\infty}$ . De acordo com os dados obtidos através das medidas de análise elementar, construiu-se o gráfico mostrado na Figura 4.7 para a isoterma de adsorção do APTES em Aerosil 200<sup>®</sup>:

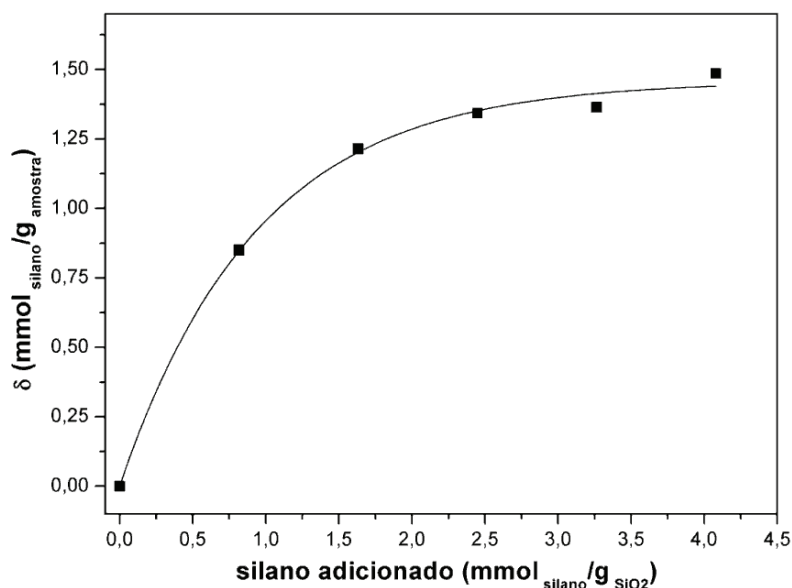


Figura 4.6 Isotherma de adsorção do APTES na superfície do Aerosil 200<sup>®</sup>. Condições utilizadas: Temperatura 60oC; Tempo de reação: 24 horas; Catalisadores: Piridina + Imidazol.

Através do gráfico apresentado na Figura 4.7, podem-se estimar parâmetros importantes da reação, tais como o valor da constante de proporcionalidade  $K$ , o número de moléculas que formam uma monocamada na superfície do óxido e, conseqüentemente a densidade de moléculas na superfície do sólido. Apesar deste modelo ser bastante utilizado para a adsorção de gases em superfícies sólidas, pode-se observar que os resultados experimentais para a adsorção de APTES em sílica se ajustaram bem à isoterma de Langmuir modificada ( $R = 0,984$ ). Os parâmetros obtidos estão listados na Tabela 4.2, onde pode-se estimar que a sílica funcionalizada apresenta aproximadamente 9 moléculas/nm<sup>2</sup>, o qual está de acordo com valores reportados na literatura (entre 5 a 15 moléculas/nm<sup>2</sup>) [112].

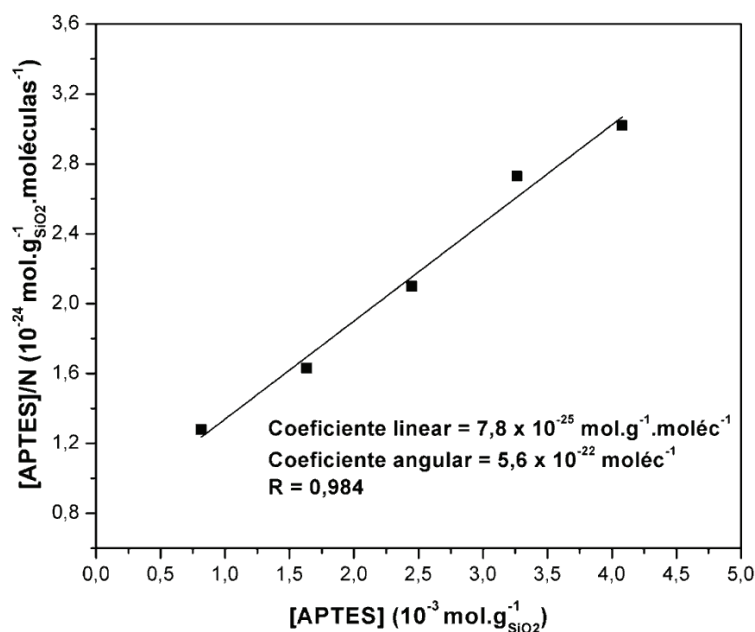


Figura 4.7 Aplicação do modelo da isoterma de Langmuir modificada para a adsorção de APTES na superfície da Aerosil 200<sup>®</sup>.

Tabela 4.2 Parâmetros calculados para a adsorção do APTES na superfície da Aerosil 200<sup>®</sup>.

$N_{\infty}$	$1,78 \times 10^{21} \text{ moléculas/g}_{\text{SiO}_2}$
K	$7,22 \times 10^2 \text{ g}_{\text{SiO}_2}/\text{mol}$
$N_{\infty}/AS^*$	$9 \text{ moléculas/nm}^2$

\* AS = área da superfície, considerada  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  de acordo com o fornecedor (Degussa Co.)

Para a obtenção de compósitos moleculares formados por cadeias lineares de blocos orgânicos e inorgânicos alternados, utilizou-se o método dos nanoblocos de construção (NBBs) [45]. Dessa maneira, selecionou-se uma molécula linear orgânica bifuncional (agente de conexão) como bloco orgânico e uma nanopartícula como bloco inorgânico. A ligação entre os dois tipos de blocos foram realizadas através da presença de grupo funcionais nas extremidades dos agentes de conexão, os quais apresentam reatividade frente a grupos localizados na superfície da nanopartícula. Como primeira estratégia para a obtenção dos blocos orgânicos, desenvolveu-se uma metodologia para obtenção de agentes de conexão de cadeia pequena, com funções silano em ambas as extremidades.

#### 4.4 AGENTES DE CONEXÃO

Neste trabalho, estudaram-se duas metodologias diferentes para a obtenção de agentes de conexão. Uma delas forneceu compostos puros, porém de cadeia linear curta, enquanto a outra forneceu agentes de conexão de cadeia linear longa, porém verificou-se a presença de produtos intermediários no produto final. Segue abaixo uma apresentação dos principais resultados obtidos para a caracterização destes compostos orgânicos.

##### 4.4.1 Agentes de conexão de cadeia curta

Na síntese do agente de conexão de cadeia curta, quantidades equivalentes de 4EG e de IPTES foram utilizadas de modo a obter uma molécula linear onde o 4EG formaria o corpo e as duas moléculas de IPTES as extremidades. O produto obtido (P4EGS) foi isolado através da remoção do solvente por destilação à vácuo.

De fato, a elucidação estrutural realizada através de FT-IR e NMR  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  revelou a formação da estrutura desejada. Na Figura 4.8, é apresentado o espectro de NMR  $^{13}\text{C}$  obtido para o produto obtido (P4EGS), o qual é suficiente para confirmar a estrutura-alvo. As atribuições dos deslocamentos químicos para os carbonos foram feitas através da comparação com os espectros dos precursores e da simulação dos espectros utilizando o software ChemDraw Ultra 11.0. Este resultado revelou que a estratégia utilizada foi adequada para a síntese da molécula de interesse.

Porém, a utilização deste agente de acoplamento como bloco orgânico na síntese do composto molecular se mostrou impraticável, devido à diferença de massa entre nanopartículas e as moléculas de P4EGS. Por exemplo, ao selecionar como bloco inorgânico nanopartículas comerciais de sílica (Aerosil 200<sup>®</sup> - Degussa Co.), as quais apresentam uma área de superfície de  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  e uma massa específica de  $2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$  (de acordo com o fabricante), e considerarmos uma amostra monodispersa com partículas esféricas, podemos

estimar o diâmetro de 1 nanopartícula, através da Equação: 4.8, onde  $d$  é o diâmetro da partícula,  $\rho$  é a densidade e  $AS$  é a área de superfície do material. De acordo com esta equação o diâmetro de uma nanopartícula da amostra de sílica é de aproximadamente 14 nm.

$$d (\mu\text{m}) = \frac{6}{\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \cdot AS \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)} \quad (4.8)$$

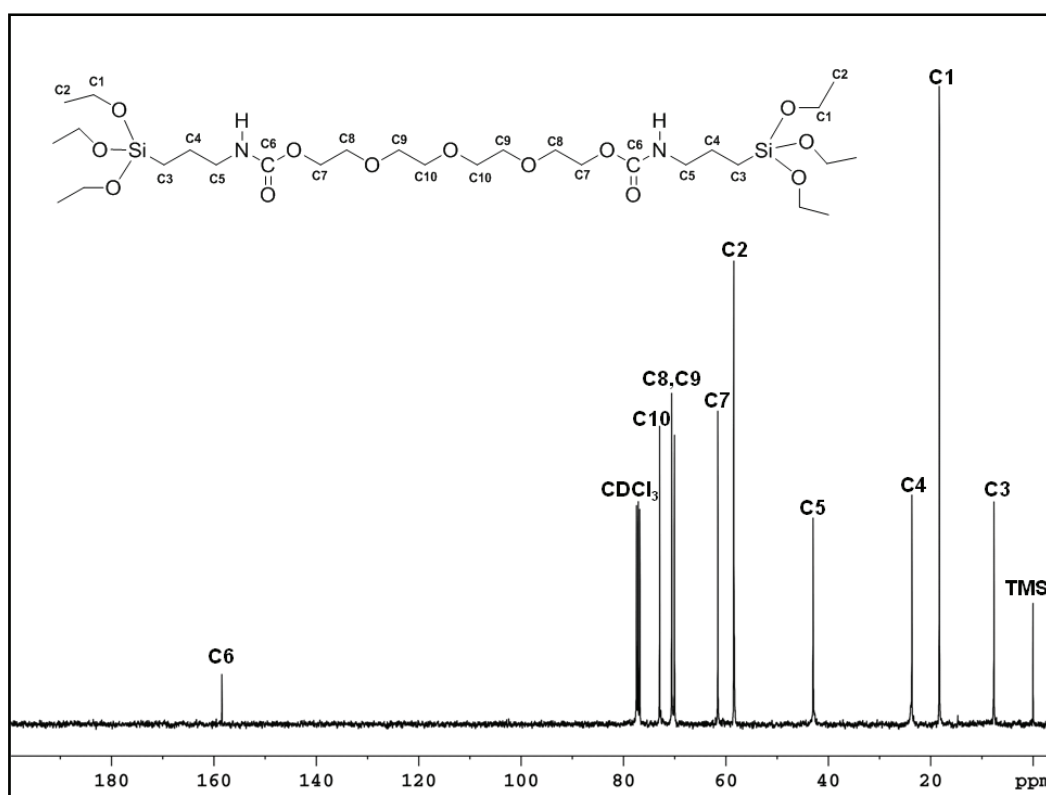


Figura 4.8 Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR para o P4EGS mostrando a atribuição dos deslocamentos químicos para os átomos de carbono da estrutura-alvo.

Para garantir a alternância entre blocos orgânicos e inorgânicos durante uma reação típica de policondensação, é necessária a utilização de uma estequiometria de 1:1, ou seja, uma molécula orgânica para uma nanopartícula. Porém, a massa de uma nanopartícula com as características da Aerosil 200<sup>®</sup> é cerca de 3 ordens de grandeza maior do que a massa de uma molécula do composto orgânico sintetizado. Essa diferença em massa dos dois blocos de construção inviabiliza a síntese do composto molecular, pois a massa de

material inorgânico que deveria ser utilizada é muito maior do que a massa de material orgânico. Os cálculos abaixo ilustram esta conclusão:

### **Nanopartícula:**

$$d = 15 \text{ nm}; \quad \rho = 2,2 \text{ g/cm}^3;$$

$$\text{O volume de uma nanopartícula é : } V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 1,8 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$$

$$\text{Assim, a massa é igual a: } m_{\text{partícula}} = \rho \times V = 3,96 \times 10^{-18} \text{ g/nanopartícula}$$

### **Molécula Orgânica:**

$$M = 690 \text{ g/mol};$$

$$\text{Então a massa de uma molécula é: } m_{\text{molécula}} = 1,1 \times 10^{-21} \text{ g/molécula}$$

Agora, considerando o uso de 1g de Aerosil<sup>®</sup> 200 e utilizando uma relação estequiométrica de 1:1 (nanopartícula : molécula orgânica), a massa equivalente do material orgânico seria:

$$\text{Massa equivalente de material orgânico} = 0,28 \text{ mg}$$

Neste caso, a porcentagem em massa de material orgânico em relação à massa do compósito (material orgânico + Aerosil<sup>®</sup>) seria de apenas 0,03%. Assim, pode-se concluir que para aumentar a porcentagem em massa de material orgânico no compósito molecular, mantendo a mesma estequiometria, é necessária a utilização de blocos orgânicos com massas molares maiores e nanopartículas de menores tamanhos e baixa densidade. A Figura 4.9 ilustra a diferença entre as possíveis situações utilizando agentes de conexão de diferentes comprimentos de cadeia.



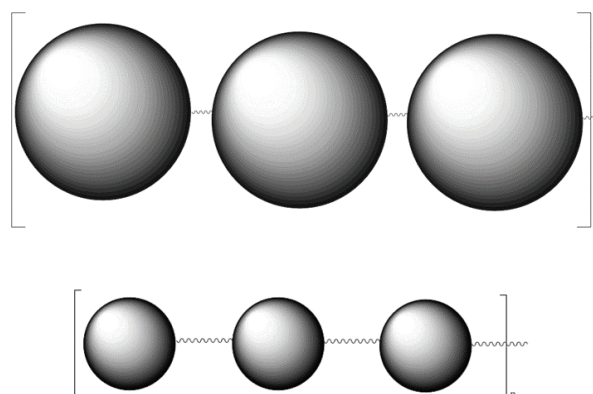


Figura 4.9 Variação da estrutura do compósito molecular em função do comprimento da cadeia do agente de conexão. Em cima: Nanopartículas grandes e agentes de conexão de cadeia pequena. Em baixo: nanopartículas pequenas e agentes de conexão de cadeia grande.

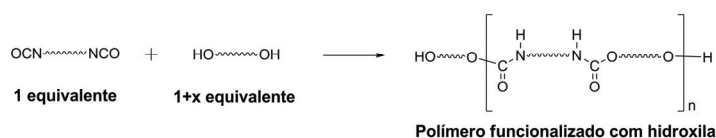
Assim, os esforços neste trabalho foram direcionados para o desenvolvimento de estratégias para a obtenção de agentes de conexão de cadeias grandes (entre 10.000 e 100.000 g/mol) e a utilização de nanopartículas menores ( $< 10$  nm). Procurou-se utilizar amostras de nanopartículas com uma considerável monodispersividade (ver Anexo A e B), para que as estimativas do número de nanopartículas através do método discutido acima se aproximassem ao máximo do valor real da amostra.

#### 4.4.2 Agentes de conexão de cadeia longa:

A estratégia da síntese de agentes de conexão de cadeias longas está baseada na funcionalização das extremidades de cadeias poliméricas lineares com grupos que possam formar ligações primárias com superfície hidroxiladas de óxidos, tais como os silanos. Entretanto, quanto maior o tamanho da cadeia polimérica funcionalizada, menor é a concentração de grupos reativos por massa de material e, portanto, a probabilidade de ocorrer uma colisão favorável entre uma ponta de cadeia e o grupo hidroxila da superfície também é reduzida. Dessa maneira, é necessário controlar o crescimento da cadeia polimérica, com o objetivo de obter materiais com massa molar entre  $10^4 - 10^5$

g/mol. Para obter esse controle, um excesso de um dos monômeros foi utilizado para promover um desequilíbrio estequiométrico numa reação de policondensação e dessa maneira, controlar o tamanho da cadeia polimérica obtida [103]. Utilizou-se 5, 10 e 20% de um excesso do monômero que contém grupos OH (T1000) para verificar a sua influência nos valores de  $M_w$  dos materiais obtidos e, também, para garantir que as extremidades das cadeias poliméricas sejam constituídas somente por grupos OH. Assim, pode-se utilizar silanos com grupo NCO terminais, na funcionalização destas extremidades, permitindo a obtenção de macromoléculas orgânicas de cadeia linear funcionalizadas com grupos silanos. Essa estratégia está esquematizada na Figura 4.10.

**Reação de Polimerização com controle de massa molar:**



**Funcionalização das extremidades:**

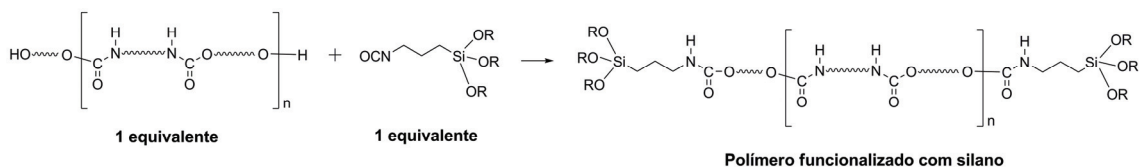


Figura 4.10 Estratégia utilizada na tentativa de obtenção de agentes de conexão de cadeia grande.

Utilizando esta estratégia, os monômeros utilizados para a obtenção do agente de conexão de cadeia grande (ACP), cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 4.11, foram o BDO e o T1000 como fonte de grupos OH e o TDI e o IPTES como fonte de grupos NCO. A primeira etapa consistiu numa reação de extensão de cadeia, utilizando 2 equivalentes de TDI para 1 equivalente de BDO. Em seguida, adicionou-se a quantidade de T1000 desejada (com o excesso) e, finalmente, quantidades estequiométricas de IPTES para reagir com o excesso de grupos OH. Os produtos obtidos foram chamados de ACP-05, ACP-10 e ACP-20 para 5, 10 e 20% de excesso em

equivalentes respectivamente, e analisados por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), FT-IR, NMR e DSC.

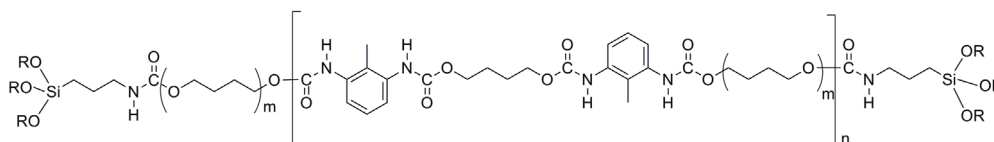


Figura 4.11 Estrutura-alvo do agente de conexão de cadeia grande (ACP).

Logo após a síntese, os produtos foram analisados por FT-IR no modo transmitância, onde o espectro obtido pode ser observado na Figura 4.12. O espectro revela a presença de uma banda de absorção em  $2270\text{ cm}^{-1}$ , típica do grupo funcional isocianato [113], indicando a sua presença no produto obtido. Isto sugere que parte dos grupos NCO que foram adicionados na reação não foram consumidos completamente durante o processo, já que os mesmos foram adicionados em quantidades equivalentes aos grupos OH.

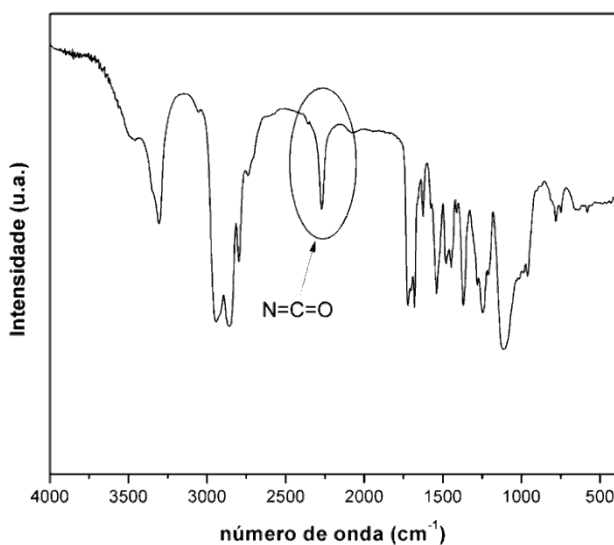


Figura 4.12 Espectro FT-IR para o agente de conexão de cadeia grande (ACP-010) logo após sua síntese. Em destaque, podemos observar a presença da banda de absorção do grupo isocianato (NCO).

Analisando as etapas utilizadas para obtenção dos agentes de conexão de cadeia grande, pode-se sugerir que a etapa mais crítica da síntese seja a última, pois o tamanho da cadeia polimérica reduz sua mobilidade, dificultando a sua funcionalização. Além disso, todas as etapas foram realizadas sem

nenhum processo de purificação dos produtos intermediários, explicando a presença de grupos característicos dos precursores no produto obtido

A análise de  $^{13}\text{C}$  NMR, apresentada na Figura 4.13, confirmou a presença de prováveis produtos intermediários no composto obtido. Foram observados deslocamentos químicos característicos dos materiais de partida, os quais foram assinalados com um asterisco (\*). Estes deslocamentos químicos podem ser atribuídos tanto aos átomos de carbono próximos ao grupo hidroxila numa molécula de T1000 quanto aos átomos de carbono próximos ao grupo hidroxila da ponta de cadeia polimérica. Como esses carbonos experimentam um ambiente químico semelhante, não foi possível distingui-los através das análises de NMR.

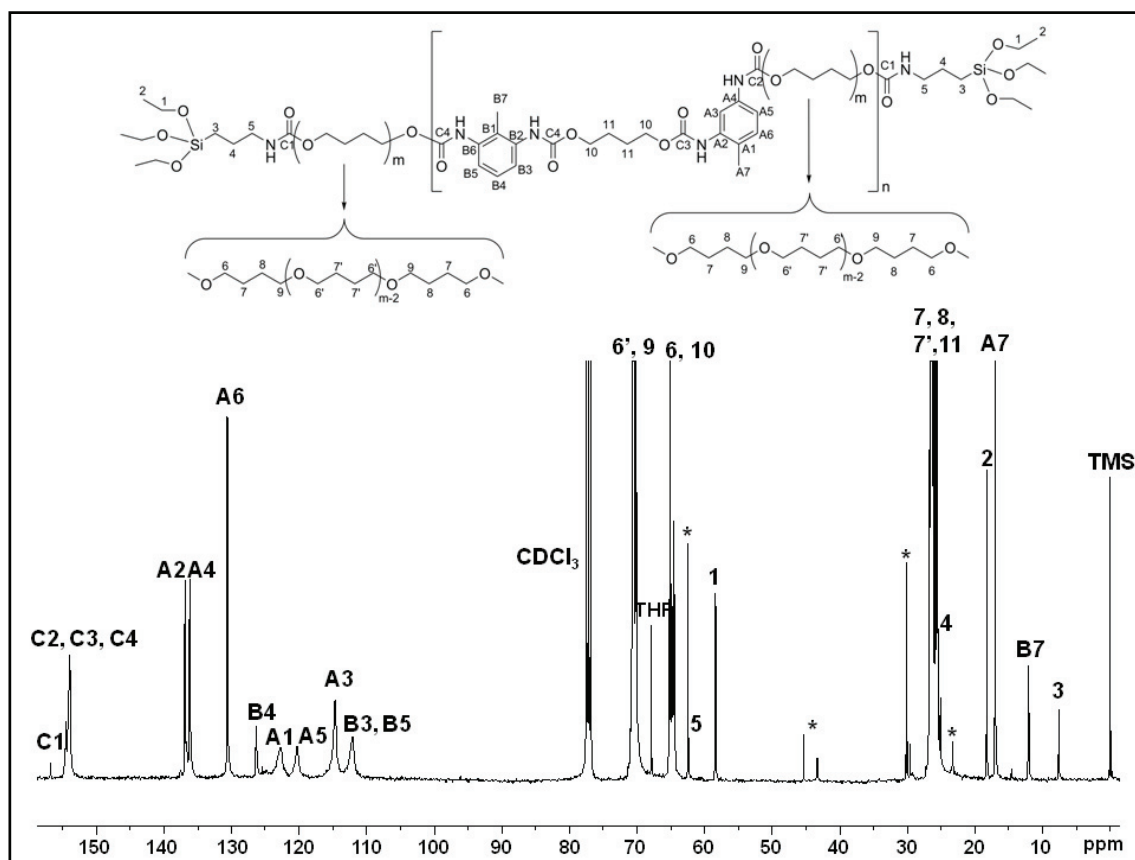


Figura 4.13 Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do ACP-010 com as respectivas atribuições dos deslocamentos químicos aos carbonos correspondentes. A presença de produtos intermediários (\*) e de solvente também foram observadas.

Estes resultados são coerentes com o procedimento utilizado, uma vez que não se utilizou nenhum processo para separar e/ou purificar os produtos das etapas intermediárias. Na Figura 4.13 também pode ser observado a estrutura-alvo do composto com a devida atribuição dos deslocamentos químicos aos seus respectivos carbonos. A elucidação estrutural foi realizada com base em espectros de NMR de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT135, além do uso de técnicas NMR 2D (gCOSY, DEPT135, gHSQC e gHMBC)

Entretanto, o espectro  $^{13}\text{C}$  NMR não indicou a presença de grupos NCO tal como o espectro de FT-IR. Como o preparo de amostras para NMR requer maior manipulação das mesmas, o contato com a umidade do ar pode ter causado o consumo destes grupos, já que estes apresentam uma alta reatividade frente a água.

A análise de SEC indicou que o uso de excesso de um dos monômeros realmente influencia na massa molar do produto obtido. Observando os valores da massa molar ponderal média ( $M_w$ ) apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, pode-se verificar que quanto maior o excesso de T1000 utilizado, menor é o valor de  $M_w$  para a amostra obtida. Os índices de polidispersividade obtidos (PDI), por volta de 6 a 7, são coerentes com as condições utilizadas, uma vez que o valor teórico de 2 somente é alcançado com altos grau de polimerização [103, 104]. Na verdade, a função do monômero em excesso é justamente prevenir que altos grau de polimerização sejam alcançados.

Tabela 4.3 Resultados obtidos a partir de SEC para os agentes de acoplamento de cadeia longa.

Amostra	Excesso de OH em equivalente	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
ACP-05	5%	3700	23000
ACP-10	10%	3300	21000
ACP-20	20%	2200	16000

Apesar de não ter sido possível a obtenção de uma amostra pura e das dificuldades técnicas da elaboração de um método efetivo para o isolamento do composto de interesse, ainda sim o produto foi utilizado numa reação com nanopartículas de  $ZrO_2$  obtidos através da rota não-aquosa (Anexo B). Para a síntese desse composto, estimaram-se a massa de uma nanopartícula de  $ZrO_2$  (com diâmetro de 4 nm, densidade de  $6,1 \text{ g/cm}^3$  e considerando as nanopartículas com geometria esférica) e de uma macromolécula com massa molar de  $21.000 \text{ g/mol}$  (ACP-10). Em seguida realizou-se a reação utilizando uma estequiometria de 1,5 moléculas para cada nanopartícula de  $ZrO_2$ . No decorrer da reação observou-se a precipitação de um material sólido, o qual foi analisado separadamente do sobrenadante.

## 4.5 ESTRATÉGIA 2: COMPÓSITO MOLECULAR DE CADEIA LINEAR HÍBRIDA

### 4.5.1 Análise do Precipitado

O material sólido que precipitou durante a reação (PUZ-ppt) apresentou indícios de comportamento de um polímero termorrígido, apresentando insolubilidade nos solventes que são geralmente utilizados para poliuretanas e um comportamento de fratura frágil. Esse material foi analisado através de XRD, TG-DTA e FEG-STEM no modo varredura.

O difratograma apresentado na Figura 4.14 mostra a indexação dos picos de difração à ficha cristalográfica do  $ZrO_2$  fase cúbica (PDF nº 49-1642), confirmando a presença do material inorgânico no precipitado obtido.

Para a determinação da fração em massa de  $ZrO_2$  no material sólido, utilizou-se uma análise de TG-DTA, a qual é mostrada na Figura 4.15. De acordo com esse resultado, o material obtido apresentou 65% em massa de material com estabilidade térmica (neste caso, o  $ZrO_2$ ). O restante (35%) era constituído por matéria orgânica, proveniente tanto do composto orgânico que foi adicionado na reação quanto da camada orgânica que as nanopartículas de  $ZrO_2$  adquirem durante a sua síntese não-aquosa (veja Anexo B). Trabalhos

publicados recentemente e que utilizam o mesmo material e procedimento de obtenção, apontam a presença de aproximadamente 5% em massa de matéria orgânica adsorvida na superfície [114].

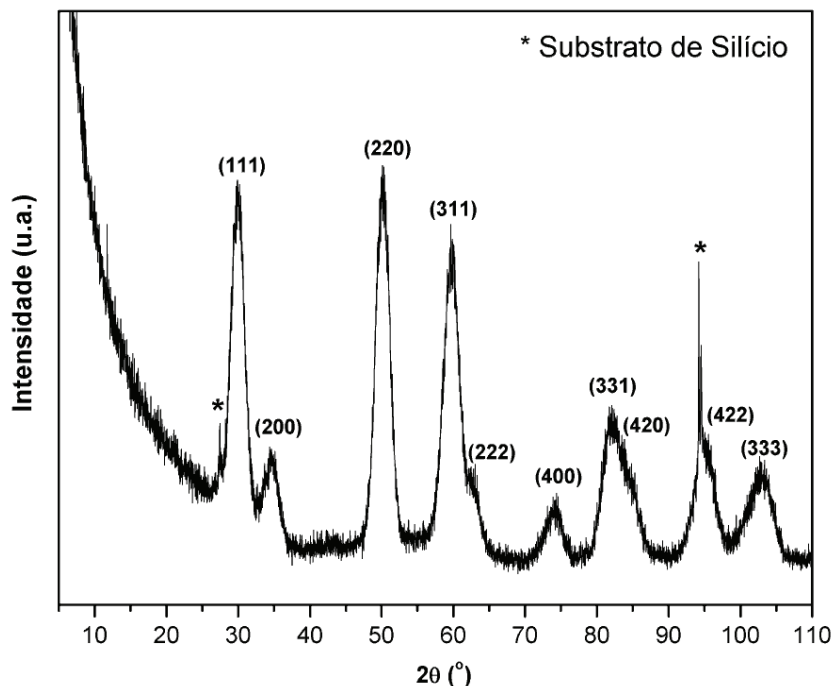


Figura 4.14 Padrão de difração observado para o PUZ-ppt, indicando a presença da fase cristalina  $ZrO_2$  cúbica.

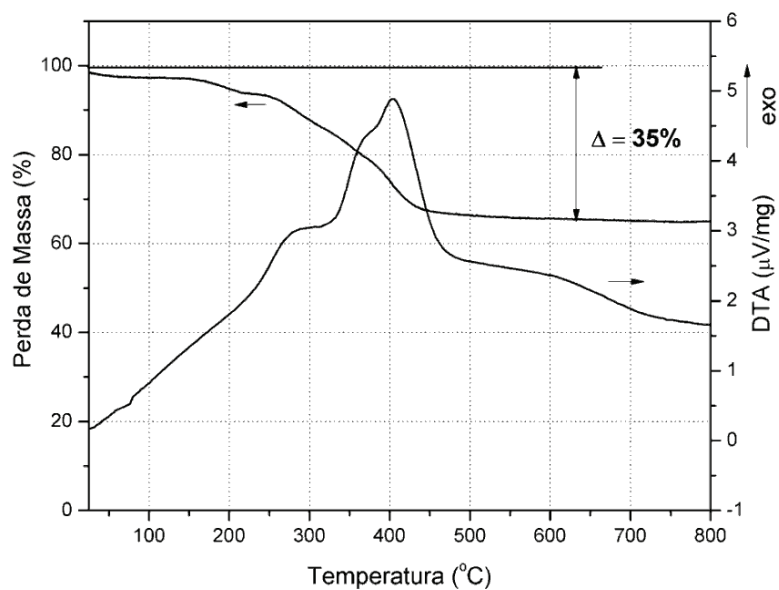


Figura 4.15 Análise de TG-DTA para o PUZ-ppt obtido na síntese do composto molecular. A porcentagem em massa do componente inorgânico é de aproximadamente 65%.

As micrografias obtidas através de FEG-STEM no modo varredura são mostradas na Figura 4.16. Nestas imagens, podem-se observar as características da superfície do precipitado, a qual apresenta uma superfície lisa com a formação de algumas fibras nos locais de fratura do corpo sólido durante a sua preparação. O material apresentou um comportamento de fratura frágil (é possível fraturá-lo através de estiramento com auxílio de duas pinças, não observando nenhum alongamento considerável).

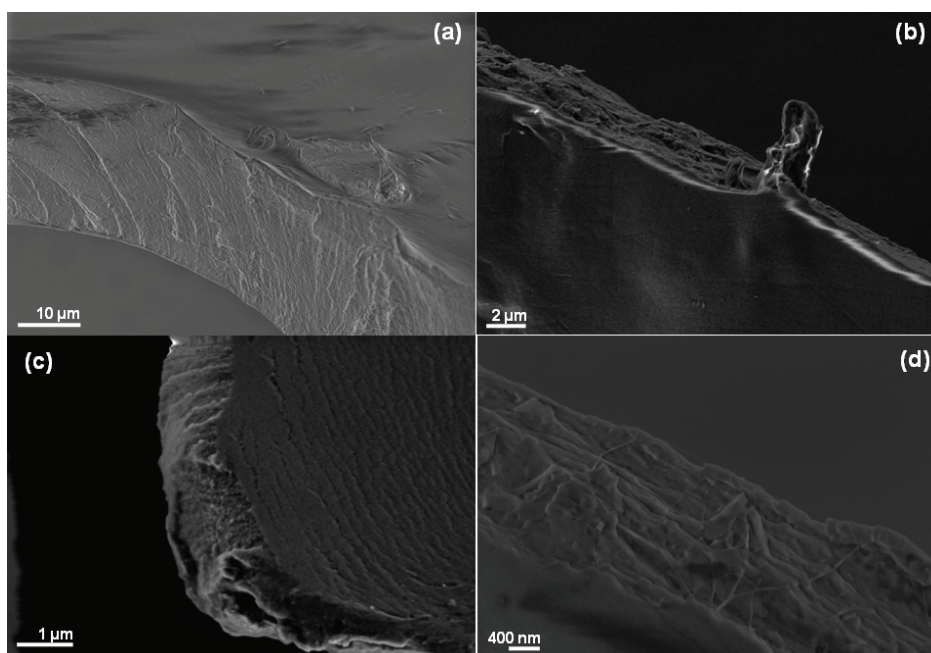


Figura 4.16 Imagens de FEG-STEM no modo varredura para o PUZ-ppt obtido durante a síntese do compósito molecular.

Como dito anteriormente, o estudo das propriedades mecânicas dos materiais obtidos estão fora do escopo deste trabalho. O foco principal é o desenvolvimento de metodologias de síntese e caracterização do material resultante. Além disso, como a síntese do material inorgânico ( $ZrO_2$ ) era realizada em pequena escala, não seria possível obter corpos de prova suficientes para fornecer um estudo detalhado das propriedades mecânicas.

Assim, de acordo com os resultados obtidos das análises e das propriedades apresentadas pelo material do precipitado, pode-se propor uma provável estrutura para o compósito obtido. Esta estrutura é esquematizada na Figura 4.17 e consiste na conexão entre nanopartículas de  $ZrO_2$  adjacentes,



através da reação dos grupos silanos dos agentes de conexão com grupos complementares da superfície do  $ZrO_2$ . Como a superfície do  $ZrO_2$  deve apresentar mais do que 2 grupos complementares por nanopartícula (multifuncionalidade), a formação de ligações cruzadas entre as cadeias híbridas pode ocorrer, induzindo a formação de uma rede tridimensional, e causando a precipitação do material.

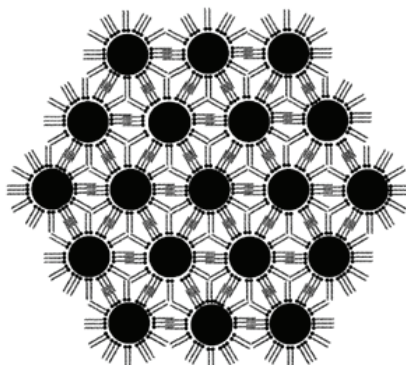


Figura 4.17 Estrutura tridimensional em escala nanométrica proposta para PUZ-ppt. Os círculos representam as nanopartículas de  $ZrO_2$  e as linhas os agentes de conexão.

#### 4.5.2 Sobrenadante

O sobrenadante (PUZ-sob) também foi analisado através de FEG-STEM, porém no modo de transmissão em campo claro (BF). Como pode ser observado na Figura 4.18a, o material apresentou morfologia típica de materiais com separação de microfases, a qual pode ser facilmente identificada devido à grande diferença de contraste entre o componente orgânico e inorgânico.

É importante ressaltar que não foi necessária a utilização nenhum reagente químico para proporcionar o contraste observado, como por exemplo os reagentes  $OsO_4$  ou  $RuO_4$  que são normalmente utilizados para aumentar o contraste entre as fases cristalina e amorfa de polímeros puros. Na Figura 4.18a, as regiões escuras foram atribuídas aos nanocristais de  $ZrO_2$  (devido à alta difração experimentada pelos elétrons em estruturas cristalinas compactas)

e as regiões claras, à matriz polimérica. Na Figura 4.18b é apresentada uma imagem tratada da região indicada na Figura 4.18a, onde se aplicou um filtro de Transformada de Fourier Rápida (FFT) aumentando o contraste entre as duas fases. Selecionou-se 20 perfis similares ao indicado na Figura 4.18a e os valores médios da intensidade em função da distância foram utilizados para a construção do gráfico mostrado na Figura 4.18c. Analisando este gráfico, constata-se que as nanopartículas de  $ZrO_2$  (locais de baixa intensidade) estão separadas pelo material orgânico com distâncias regulares da ordem de 2-3 nm, resultando num confinamento do material polimérico em escala nanométrica.

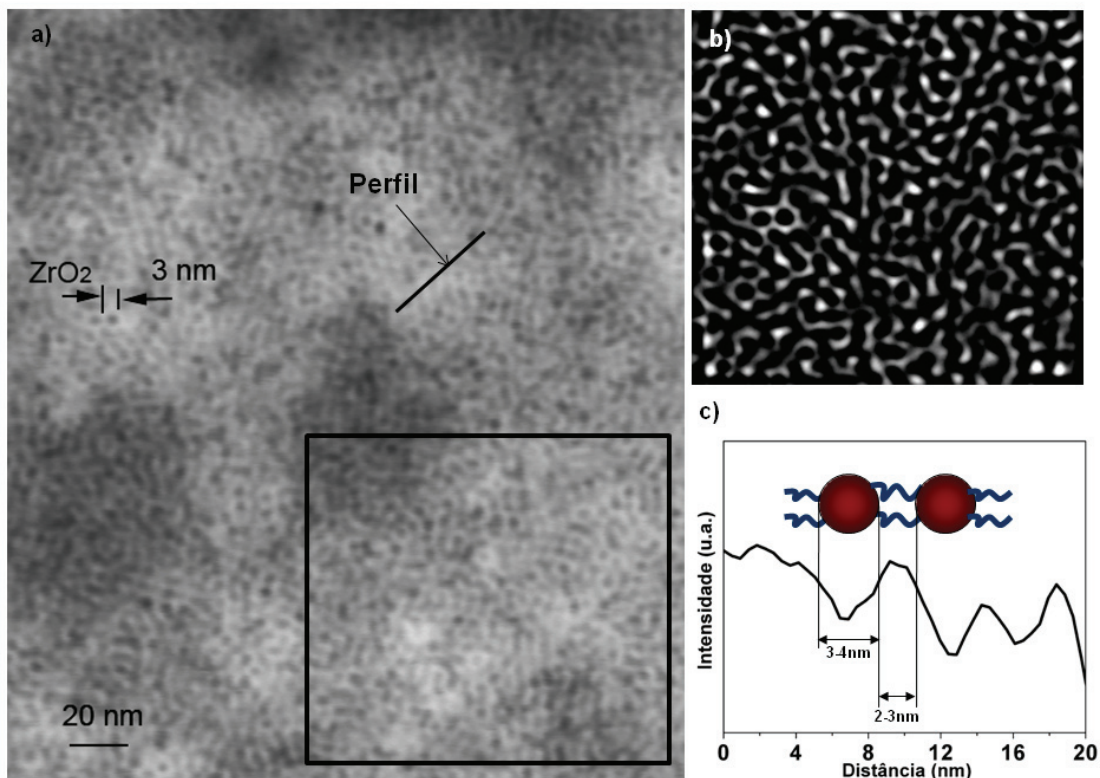


Figura 4.18 (a) Imagem de FEG-STEM no modo transmissão em campo claro (BF) para a amostra PUZ-sob. (b) Filtro de Transformada de Fourier Rápida (FFT), aplicada a uma região de (a). (c) Gráfico da intensidade em função da média dos comprimentos de 20 perfis de (a).

A análise dos resultados de DSC apontaram comportamentos térmicos diferentes para o componente orgânico puro (ACP-10) e o produto obtido do sobrenadante (PUZ-sob), como pode ser visto na Figura 4.19. Enquanto o ACP-10 apresentou apenas uma temperatura de transição vítrea em  $T_g = -51^\circ\text{C}$ , a amostra PUZ-sob apresentou duas temperaturas de transição vítrea ( $T_{g1} = -32^\circ\text{C}$  e  $T_{g2} = 58^\circ\text{C}$ ).

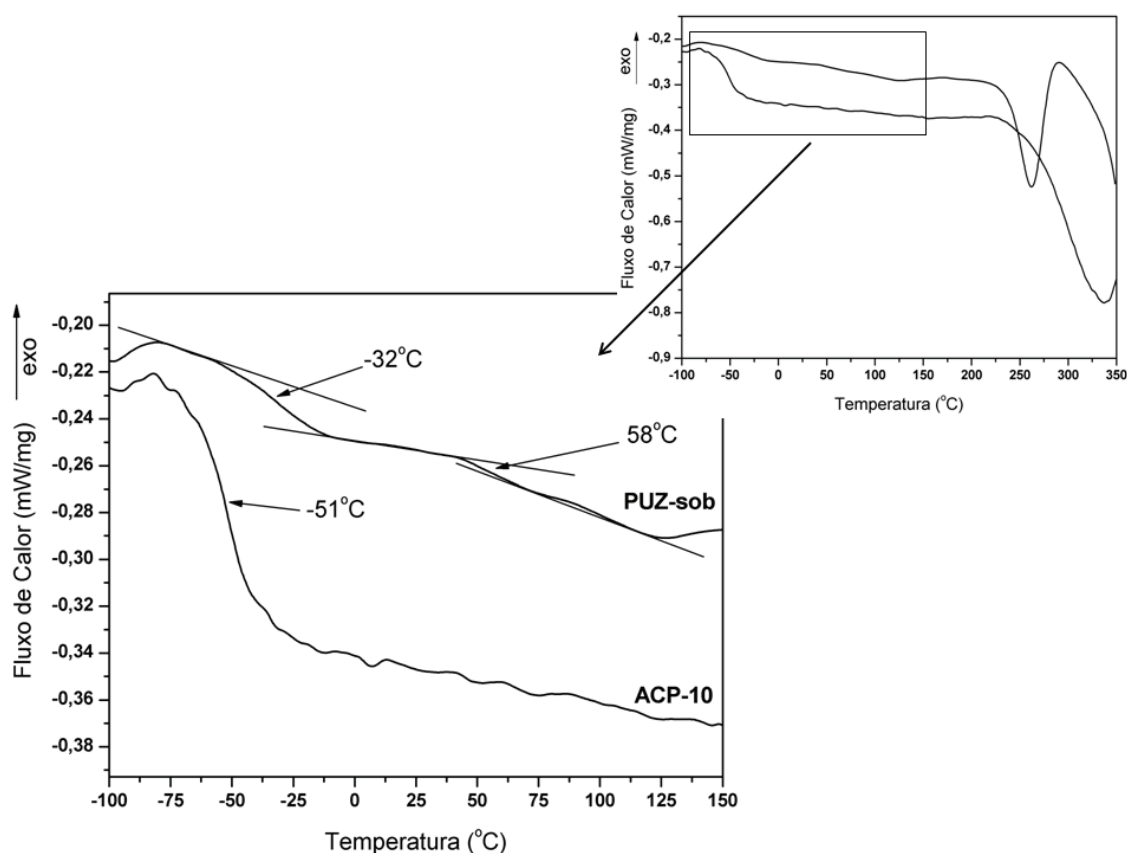


Figura 4.19 Termograma obtido através de DSC para o ACP-10 e o PUZ-sob. No detalhe pode-se perceber a distribuição da  $T_g$  para amostra PUZ-sob.

Este fenômeno de distribuição de  $T_g$  tem sido geralmente atribuído quando se obtém um confinamento do material polimérico em escala nanométrica [115], o qual está de acordo com os resultados obtidos através de microscopia eletrônica mostrados na Figura 4.18. Além disso, a formação de regiões contendo cadeias poliméricas de tamanhos variados e com diferentes mobilidades também pode resultar numa distribuição dos valores de  $T_g$ . Pode-se também observar modificações nas transições endotérmicas, onde o PUZ-sob apresentou uma transição endotérmica bem definida em torno de  $260^\circ\text{C}$  e

o ACP-10 apresentou uma transição mais larga e em maior temperatura (340°C).

Estes resultados sugerem que o método utilizado não foi adequado para a síntese do compósito molecular desejado, com blocos orgânicos e inorgânicos formando uma cadeia linear híbrida. A principal limitação deste método, talvez seja a impossibilidade de se obter dispersões coloidais estáveis de nanopartículas com concentração próxima de 10% em massa. Dessa maneira, a quantidade máxima de nanopartículas que se consegue dispersar em um determinado solvente, com ou sem a ajuda de surfactantes, limita a quantidade de material orgânico que pode ser utilizado. Essa limitação ocasiona uma baixa concentração relativa dos grupos funcionais dos agentes de conexão, a qual pode não ser suficiente para proporcionar uma velocidade de reação considerável. Assim, é fundamental o desenvolvimento de métodos eficientes para a preparação de dispersões coloidais contendo altas concentrações de nanopartículas.

Outro fator limitante na utilização deste método foi a utilização de blocos inorgânicos que não eram simplesmente difuncionais, como é requerido para a formação de uma cadeia linear [103, 104]. A presença de muitos grupos reativos na superfície da nanopartícula pode promover ramificação da cadeia e/ou formação de ligações cruzadas, como foi observado no produto obtido do precipitado. Entretanto, não foi possível caracterizar a formação da ligação primária entre os dois componentes através dos métodos analíticos empregados, embora alguns resultados sugiram que isto realmente ocorreu.

## 5 CONCLUSÕES

As nanopartículas de óxidos metálicos obtidas através das rotas não-aquosa se mostraram adequadas para o uso na obtenção de compósitos moleculares, devido ao seu pequeno tamanho, alta cristalinidade, alta monodispersividade e superfície com caráter hidrofóbico;

Blocos orgânicos pequenos e blocos inorgânicos grandes não são adequados para a síntese de compósitos moleculares que apresentem uma cadeia linear híbrida, devido à grande diferença de massa e de tamanho entre eles;

Não foi possível o desenvolvimento de uma estratégia simples e viável que fornecesse agentes de conexão de cadeia grande puros. O procedimento desenvolvido neste trabalho forneceu o produto desejado, porém a presença de produtos intermediários e/ou precursores também foi observada através de análises de  $^{13}\text{C}$  NMR.

O procedimento utilizado para a obtenção de poliuretanas termoplásticas se mostrou adequado. Através deste, obteve-se materiais poliméricos transparentes e com  $M_w$  da ordem de  $10^6$  g/mol. Observou-se que a adição das nanopartículas magnéticas funcionalizadas no meio reacional influencia no crescimento da cadeia polimérica, sugerindo que os grupos OH da superfície das nanopartículas sejam consumidos durante a reação de policondensação. Entretanto, nenhuma outra evidência da formação da ligação covalente entre os dois blocos orgânicos foi observada através dos métodos analíticos utilizados. Através deste procedimento foi possível a obtenção de compósitos poliuretana-nanopartículas magnéticas com  $M_w$  da ordem de  $10^5$  g/mol, de cor marrom e transparentes. Entretanto, a quantidade de nanopartículas magnéticas que podem ser dispersas para a formação de uma solução transparente limita a porcentagem em massa de material inorgânico que pode ser incorporado ao compósito (0,6% m/m). Este deve ser o principal motivo de não se ter observado um deslocamento da  $T_g$  quando comparado o compósito obtido e a amostra controle. Apesar de o compósito ter se apresentado transparente, foi possível identificar através das análises de FEG-STEM a

presença de alguns aglomerados de nanopartículas da ordem de 200-400 nm. Como a quantidade relativa desses aglomerados é pequena, os mesmos devem contribuir pouco para o espalhamento de luz, justificando a transparência apresentada pelo material.

A rota utilizada para a síntese dos compósitos obtidos a partir de nanopartículas de  $ZrO_2$  e macromoléculas orgânicas com grupos silanos nas extremidades não forneceu o compósito desejado, porém contribuiu para um melhor entendimento do processo. A limitação da quantidade de nanopartículas que se pode adicionar em solventes para obter uma dispersão estável, além da multifuncionalidade apresentada pelas mesmas são, provavelmente, os fatores mais deletérios observados.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de rotas de síntese que forneçam macromoléculas orgânicas adequadas para a utilização como bloco orgânico na obtenção de compósitos moleculares de cadeia linear híbrida através do método dos “nanoblocos de construção”;

Utilização de óxidos metálicos de outra natureza na obtenção de compósitos moleculares derivados de poliuretanas, com o intuito de obter uma sinergia na combinação das propriedades dos componentes;

Desenvolvimento de metodologias para a obtenção de dispersões coloidais estáveis e com uma alta quantidade de nanopartículas;

Incorporar uma maior quantidade de nanopartículas magnéticas na matriz de poliuretana e realizar um estudo detalhado da sua influência nas propriedades mecânicas, magnéticas e térmicas do compósito molecular obtido. Se o material apresentar propriedades magnéticas significantes, um estudo a respeito da influência de um campo magnético nas propriedades mecânicas do material pode ser realizado, abrindo portas para o desenvolvimento de materiais inteligentes, os quais podem responder a estímulos externos, tal como neste caso, o campo magnético.

Projetar um compósito molecular constituído por uma matriz polimérica condutora e por nanopartículas de óxidos dopados condutores e analisar as suas propriedades elétricas, em função da quantidade e da natureza do material inorgânico.





## 7 REFERÊNCIAS

- 1 MITCHELL, B.S. **An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers**. 1<sup>a</sup> ed., New Jersey: Wiley-Interscience, 2004. 984 p.
- 2 WU, J., LERNER, M.M. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers. **Chem. Mater.**, v. 5, p. 835-838, 1993.
- 3 LAN, T., PINNAVAIA, T.J. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. **Chem. Mater.**, v. 6, p. 2216-2219, 1994.
- 4 ROTHON, R. **Particulate-filled polymer composites**. 1<sup>a</sup> Ed., Harlow: Longman Scientific & Technical, 1995. 375 p. (Polymer Science and Technology Series).
- 5 THEOCARIS, P.S. Phase transformation at the boundary layers between polymers and solid surfaces **Colloid Polym. Sci.**, v. 263, p. 863-872, 1985.
- 6 ENIKOLOPYAN, N.S. et al. Filled Polymers: Mechanical properties and Processability. In: **Filled Polymers I Science and Technology**. Berlin/Heidelberg: Springer, 1990. p. 1-67. (Advances in Polymer Science).
- 7 AJAYAN, P.M. et al. **Nanocomposite Science and Technology**. Braun: Wiley VCH, 2003. 246 p.
- 8 RONG, M.Z. et al. Graft polymerization onto inorganic nanoparticles and its effect on tribological performance improvement of polymer composites. **Tribology International**, v. 36, p. 697-707, 2003.
- 9 PLUEDDEMANN, E.P. **Silane coupling agents**. 2<sup>a</sup> Ed., New York: Plenum Publishing Corporation, 1982. 272 p.

- 10 TEN BRINKE, J.W. et al. Interactions of Stöber Silica with Natural Rubber under the Influence of Coupling Agents Studied by  $^1\text{H}$  NMR T2 Relaxation Analysis. **Macromolecules**, v. 35, p. 10026-10037, 2002.
- 11 MANIAS, E. Stiffer by design. **Nature Materials**, v. 6, p. 9-11, 2007.
- 12 VAIA, R.A., WAGNER, H.D. Framework for nanocomposites. **Mater. Today**, v. 7, p. 32-37, 2004.
- 13 HIRAI, T. et al. Composite nano-CdS–polyurethane transparent films. **J. Mater. Chem.**, v. 9, p. 1217-1221, 1999.
- 14 CHEN, S. et al. Positional assembly of hybrid polyurethane nanocomposites via incorporation of inorganic building blocks into organic polymer **Colloid Polym. Sci.**, v. 283, p. 66-73, 2004.
- 15 CAO, X. et al. Fabrication of Strongly Fluorescent Quantum Dot-Polymer Composite in Aqueous Solution **Chem. Mater.**, v. 19, p. 3773-3779 2007.
- 16 SAUNDERS, J.H., FRISCH, K.C. **Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part 1 (Chemistry)**. New York: John Wiley, 1962. 368 p.
- 17 DIETERICH, D. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties **Prog. Org. Coat.**, v. 9, p. 281-340, 1981.
- 18 POPE, E.J.A. et al. Transparent silica gel–PMMA composites. **J. Mater. Res.**, v. 4, p. 1018-1026, 1989.
- 19 JENG, R.J. et al. Stable second-order nonlinear optical polyimide/inorganic composite. **Chem. Mater.**, v. 4, p. 1141–1144, 1992.
- 20 MOUREY, T.H. et al. Hydrolysis and condensation coupling of (trimethoxysilyl)phenyl-terminated polystyrene macromonomers. **Macromolecules**, v. 25, p. 45-52, 1992.

- 21 WANG, S. et al. Polyimide-Silica Hybrid Materials Modified by Incorporation of an Organically Substituted Alkoxysilane. **Chem. Mater.**, v. 6, p. 943–946, 1994.
- 22 MARK, H.F. Silane Coupling Agents. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. v. 8. Wiley-Interscience, 2004. p.
- 23 LIFF, S.M. et al. High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing. **Nature Materials**, v. 6, p. 76-83, 2007.
- 24 DEVRIES, G.A. et al. Divalente Metal Nanoparticles. **Science**, v. 315, p. 358-361, 2007.
- 25 XU, R. et al. New Biomedical Poly(urethane urea)–Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 337-339, 2001.
- 26 SUR, G.-S., MARK, J.E. Elastomeric networks cross-linked by silica or titania fillers. **Eur. Polym. J.**, v. 21, p. 1051-1052, 1985.
- 27 AVNIR, D. et al. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. **J. Phys. Chem.**, v. 88, p. 5956-5959, 1984.
- 28 MORIKAWA, A. et al. Feature article. Preparation of new polyimide–silica hybrid materials via the sol–gel process. **J. Mater. Chem.**, v. 2, p. 679-671, 1992.
- 29 CHUJO, Y., SAEGUSA, T. **Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of the sol-gel method** Berlin / Heidelberg: Springer, 1992. 11-29 p. (Advances in Polymer Science).
- 30 NOVAK, B.M. Hybrid Nanocomposite Materials - between inorganic glasses and organic polymers. **Adv. Mater.**, v. 5, p. 422-433, 1993.
- 31 SCHUBERT, U. et al. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. **Chem. Mater.**, v. 7, p. 2010–2027, 1995.

- 32 LOY, D.A., SHEA, K.J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 1431–1442, 1995.
- 33 CORRIU, R.J.P., LECLERCQ, D. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 35, p. 1420-1436, 1996.
- 34 SCHWARTZ, M. Composites, Survey. In: **Encyclopedia of Smart Materials**. v. John Wiley & Sons, 2002. p.
- 35 CORRIU, R.J.P. The Control of Nanostructured Solids: A Challenge for Molecular Chemistry. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2001, p. 1109-1121, 2001.
- 36 DUNN, B.S., ZINK, J.I.J. Optical properties of sol-gel glasses doped with organic molecules. **J. Mater. Chem.**, v. 1, p. 903-915, 1991.
- 37 AVNIR, D. Organic Chemistry within Ceramic Matrixes: Doped Sol-Gel Materials. **Acc. Chem. Res.**, v. 28, p. 328–334, 1995.
- 38 MOLLER, K., BEIN, T. Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 2950–2963, 1998.
- 39 SCHAUDEL, B. et al. Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic–inorganic matrices with very fast photochromic responses. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 61-67, 1997.
- 40 LEBEAU, B. et al. Design, Characterization, and Processing of Hybrid Organic–Inorganic Coatings with Very High Second-Order Optical Nonlinearities. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 1012–1020, 1997.
- 41 ROTTMAN, C. et al. Surfactant-Induced Modification of Dopants Reactivity in Sol–Gel Matrixes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 121, p. 8533–8543, 1999.
- 42 DANTAS DE MORASI, T. et al. Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes. **Adv. Mater.**, v. 11, p. 107-112, 1999.

- 43 REETZ, M. et al. Efficient Heterogeneous Biocatalysts by Entrapment of Lipases in Hydrophobic Sol-Gel Materials. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 34, p. 301-303, 1995.
- 44 JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. **J. Mater. Chem.**, v. 6, p. 511-527, 1996.
- 45 SANCHEZ, C. et al. Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3061-3083, 2001.
- 46 SOREK, Y. et al. Zirconia and zirconia-ORMOSIL planar waveguides prepared at room temperature. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 670-676, 1997.
- 47 RIBOT, F., SANCHEZ, C. Organically functionalized metallic oxo-clusters: Structurally well-defined nanobuilding blocks for the design of hybrid organic-inorganic materials. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 20, p. 327-371, 1999.
- 48 RIBOT, F., SANCHEZ, C. Organically Functionalized Metallic Oxo-Clusters: Structurally Well-Defined Nanobuilding Blocks for the Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials. **Comments Inorg. Chem.**, v. 20, p. 327-371, 1999.
- 49 SOLER-ILLIA, G.J.A.A. et al. New Mesotextured Hybrid Materials Made from Assemblies of Dendrimers and Titanium(iv)-Oxo-Organic Clusters. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 39, p. 4249-4254, 2000.
- 50 HOEBBEL, D. et al. Inorganic-organic polymers derived from functional silicic acid derivatives by additive reaction. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 176, p. 179-188, 1994.
- 51 HADDAD, T.S., LICHTENHAN, J.D. Hybrid Organic–Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers. **Macromolecules**, v. 29, p. 7302–7304, 1996.
- 52 ZHANG, C. et al. Highly Porous Polyhedral Silsesquioxane Polymers. Synthesis and Characterization. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 8380–8391, 1998.

- 53 WANG, Z.L. Structural Analysis of Self-Assembling Nanocrystal Superlattices **Adv. Mater.**, v. 10, p. 13-30, 1998.
- 54 DIRE, S. et al. Hybrid organic/inorganic materials for photonic applications via assembling of nanostructured molecular units. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 48, p. 217-223, 2008.
- 55 MANTZ, R.A. et al. Thermolysis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) macromers and POSS-siloxane copolymers. **Chem. Mater.**, v. 8, p. 1250-1259, 1996.
- 56 LICHTENHAN, J.D. et al. Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers. **Macromolecules**, v. 28, p. 8435–8437, 1995.
- 57 WEN, J.Y., WILKES, G.L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. **Chem. Mater.**, v. 8, p. 1667-1681, 1996.
- 58 SELLINGER, A., LAINE, R. Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. 3. Photocurable, Liquid Epoxides as Inorganic/Organic Hybrid Precursors. **Chem. Mater.**, v. 8, p. 1592–1593, 1996.
- 59 AGASKAR, P.A. New synthetic route to the hydridospherosiloxanes OH- $H_8Si_8O_{12}$  and  $D_5H-H_{10}Si_{10}O_{15}$ . **Inorg. Chem.**, v. 30, p. 2707–2708, 1991.
- 60 BROWN, J.F. et al. Preparation and Characterization of the Lower Equilibrated Phenylsilsesquioxanes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, p. 1120–1125, 1964.
- 61 MARTYNOVA, T.N., CHUPAKHINA, T.I. Heterofunctional oligoorganylsilsesquioxanes. **J. Organomet. Chem.**, v. 345, p. 10-18, 1988.
- 62 FEHER, F.J., BUDZICHOWSKI, T.A. New polyhedral oligosilsesquioxanes via the catalytic hydrogenation of aryl-containing silsesquioxanes. **J. Organomet. Chem.**, v. 373, p. 153-163, 1989.

- 63 FEHER, F.J., BUDZICHOWSKI, T. A. Syntheses of highly-functionalized polyhedral oligosilsesquioxanes. **J. Organomet. Chem.**, v. 379, p. 33-40, 1989.
- 64 SOLER-ILLIA, G.J.D.A. et al. Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks. **New J. Chem.**, v. 25, p. 156-165, 2001.
- 65 HAY, J.N.,RAVAL, H.M. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3396-3403, 2001.
- 66 SCHMID, G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. **Chem. Rev.**, v. 92, p. 1709–1727, 1992.
- 67 LA MER, V.K.,DINEGAR, R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 72, p. 4847–4854, 1950.
- 68 SCOLAN, E. et al. Surface and bulk characterisation of titanium–oxo clusters and nanosized titania particles through  $^{17}\text{O}$  solid state NMR. **J. Mater. Chem.**, v. 9, p. 2467-2475, 1999.
- 69 CHATRY, M. et al. The role of complexing ligands in the formation of non-aggregated nanoparticles of zirconia. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 1, p. 233-240, 1994.
- 70 SCOLAN, E.,SANCHEZ, C. Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 3217–3223, 1998.
- 71 HERRON, N. et al. Synthesis and characterization of surface-capped, size-quantized cadmium sulfide clusters. Chemical control of cluster size. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, p. 1322–1326, 1990.
- 72 GOLTNER, C.G.,ANTONIETTI, M. Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases **Adv. Mater.**, v. 9, p. (p 431-436, 1997.
- 73 FÖRSTER, S.,ANTONIETTI, M. Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids **Adv. Mater.**, v. 10, p. 195-217, 1998.

- 74 SZABÓ, D.V., VOLLATH, D. Nanocomposites from Coated Nanoparticles. **Adv. Mater.**, v. 11, p. 1313-1316, 1999.
- 75 VAYSSIÈRES, L. et al. Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 205, p. 205-212, 1998.
- 76 ABU BAKAR, N.H.H. et al. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in natural rubber. **Mater. Chem. Phys.**, v. 104, p. 276-283, 2007.
- 77 WU, L.L.S. et al. A one-pot method to prepare gold nanoparticle chains with chitosan. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 319-323, 2008.
- 78 BEE, A. et al. Synthesis of very fine maghemite particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 149, p. 6-9, 1995.
- 79 Kerasep membranas para nanofiltração produzido por Orelis-Rhodia, Bolonha, França.,
- 80 ROUX, S. et al. Functionalization of polypyrroles with acids and -diketones as complexing groups. Part 1: electrochemical synthesis and properties. **New J. Chem.**, v. 24, p. 877-885, 2000.
- 81 ROUX, S. et al. Functionalization of polypyrroles with acids and -diketones as complexing groups. Part 2: electrochemical growth of polypyrrole into hybrid zirconium oxopolymer sol-gel coatings. **New J. Chem.**, v. 24, p. 885-893, 2000.
- 82 ZAITSEVA, G.N., STRELKO, V.V. **Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces**. New York: Springer-Verlag, 1999. p.
- 83 YU, D., BELYAKOVA, L.A. Oxygen-containing organosilicas: Synthesis and properties. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 50, p. 333-336, 1993.
- 84 BECK, C. et al. Covalent Surface Functionalization and Self-Organization of Silica Nanoparticles **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 38, p. 1297-1300, 1999.



- 85 ABBOUD, M. et al. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1: Chemical modification and characterisation of ceramic particles. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 1527-1533, 1997.
- 86 GAO, Y. et al. Tribological properties of oleic acid - modified TiO<sub>2</sub> nanoparticle in water. **Mater. Sci. Eng., A**, v. 286, p. 149-151, 2000.
- 87 O'REGAN, B., GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature (London)**, v. 353, p. 737-740, 1991.
- 88 HAGFELDT, A., GRÄTZEL, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 49-68, 1995.
- 89 CHANÉAC, C. et al. Magnetic iron oxide–silica nanocomposites. Synthesis and characterization. **J. Mater. Chem.**, v. 6, p. 1905-1913, 1996.
- 90 MAYER, C.R. et al. Magnetic Nanoparticles Trapped in pH 7 Hydrogels as a Tool to Characterize the Properties of the Polymeric Network **Adv. Mater.**, v. 12, p. 417-420, 2000.
- 91 YANAGIHARA, N. et al. Effect of Radical Initiators on the Size and Formation of Silver Nanoclusters in Poly(methyl methacrylate). **Langmuir**, v. 15, p. 3038–3041, 1999.
- 92 SIDOROV, S.N. et al. Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hyper-Cross-Linked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 3210-3215, 1999.
- 93 CASTRO, C. et al. Production of Magnetic Nanoparticles in Imine Polymer Matrixes. **Chem. Mater.**, v. 12, p. 3681-3688, 2000.
- 94 YANASE, N. et al. Preparation of magnetic latex particles by emulsion polymerization of styrene in the presence of a ferrofluid. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 50, p. 765-776, 1993.
- 95 DRESCO, P. et al. Preparation and Properties of Magnetite and Polymer Magnetite Nanoparticles. **Langmuir**, v. 15, p. 1945–1951, 1999.

- 96 SHEN, L. et al. Polymerization of Olefin-Terminated Surfactant Bilayers on Magnetic Fluid Nanoparticles. **Langmuir**, v. 16, p. 9907–9911, 2000.
- 97 UNDERHILL, R., LIU, G. Triblock Nanospheres and Their Use as Templates for Inorganic Nanoparticle Preparation. **Chem. Mater.**, v. 12, p. 2082–2091, 2000.
- 98 LEFÉBURE, S. et al. Lamellar composite magnetic materials. In: **Progress in Colloid & Polymer Science**. Berlin / Heidelberg: Springer 1998. p. 94-98.
- 99 HASHIMOTO, T. et al. Incorporation of Metal Nanoparticles into Block Copolymer Nanodomains via in-Situ Reduction of Metal Ions in Microdomain Space. **Macromolecules**, v. 32, p. 6867–6870, 1999.
- 100 FISCHER, M., VÖGTLE, F. Dendrimers: From Design to Application - A Progress Report **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 38, p. 884-905, 1999.
- 101 GONÇALVES, R.H. **Síntese de Nanocristais de Magnetita com Superfície Macromolecular**. 2009. f. Mestrado - Depto. de Química, UFSCar, São Carlos 2009.
- 102 SILVA, R.O. **Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálico**. 2008. f. Mestrado - Depto. de Química, UFSCar, São Carlos 2008.
- 103 ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4<sup>a</sup>, New Jersey: Wiley - Interscience, 2004. 839 p.
- 104 SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4<sup>a</sup>, New Jersey: Wiley - Interscience, 2006. 866 p.
- 105 MCGOVERN, M.E. et al. Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane. **Langmuir**, v. 10, p. 3607-3614, 1994.
- 106 TRIPP, C.P., HAIR, M.L.J. Chemical attachment of chlorosilanes to silica: a two-step amine-promoted reaction. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 5693–5698, 1993.
- 107 KALLURY, K.M.R. et al. Effect of Surface Water and Base Catalysis on the Silanization of Silica by (Aminopropyl)alkoxysilanes Studied by X-ray

Photoelectron Spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  Cross-Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. **Langmuir**, v. 10, p. 492–499, 1994.

108 VIGANÒ, M. et al. Glass silanization with blocked-isocyanate for the fabrication of DNA microarrays. **Surf. Sci.**, v. 601, p. 1365-1370, 2007.

109 LIDE, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press, 2004. 2475 p.

110 PRUCKER, O., RÜHE, J. Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators. **Macromolecules**, v. 31, p. 592-601, 1998.

111 ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 6<sup>a</sup> ed., Oxford: Oxford University Press, 1998. 690 p.

112 ILER, R.K. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica**. 1<sup>a</sup> ed., New York: Wiley - Interscience, 1979. 866 p.

113 PAVIA, D.L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 2<sup>a</sup> ed., Saunders College, 1996. 613 p.

114 ZHOU, S. et al. Dispersion Behavior of Zirconia Nanocrystals and Their Surface Functionalization with Vinyl Group-Containing Ligands. **Langmuir**, v. 23, p. 9178-9187, 2007.

115 ELLISON, C.J., TORKELESON, J.M. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers **Nature Materials**, v. 2, p. 695-700, 2003.

116 PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 46, p. 4630-4660, 2007.

117 WARREN, B.E. **X-Ray Diffraction**. Dover Publications, 1990. 381 p.

118 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986. 484 p.

- 119 OLIVEIRA, R.O. **Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálico**. 2008. f. Mestrado - Depto. de Química, UFSCar, São Carlos 2008.
- 120 NIEDERBERGER, M. et al. Tailoring the Surface and Solubility Properties of Nanocrystalline Titania by a Nonaqueous In Situ Functionalization Process. **Chem. Mater.**, v. 16, p. 1202-1208, 2004.
- 121 GARNWEITNER, G. et al. Nonaqueous synthesis of crystalline anatase nanoparticles in simple ketones and aldehydes as oxygen-supplying agents. **Chem. Commun.**, v. 291, p. 397–399, 2005.
- 122 GARNWEITNER, G., NIEDERBERGER, M. Nonaqueous and Surfactant-Free Synthesis Routes to Metal Oxide Nanoparticles. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, p. 1801–1808 2006.
- 123 NIEDERBERGER, M. et al. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 40, p. 259–266, 2006.
- 124 GARNWEITNER, G. et al. Large-Scale Synthesis of Organophilic Zirconia Nanoparticles and their Application in Organic–Inorganic Nanocomposites for Efficient Volume Holography. **Small**, v. 3, p. 1626 – 1632, 2007.

## A ANEXO

### A.1 SÍNTESE NÃO-AQUOSA E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As nanopartículas magnéticas foram obtidas em parceria com o projeto de mestrado do aluno Ricardo Henrique Gonçalves [101], o qual ocorreu concomitantemente com este. Segue abaixo uma descrição detalhada da metodologia de síntese além da discussão dos resultados obtidos.

#### A.1.1 Materiais e Métodos

Para a síntese das nanopartículas magnéticas, adicionou-se acetilacetato de Ferro (III) (Sigma-Aldrich, 97%) e politetrahydrofurano (T1000) fundido (Sigma-Aldrich,  $M_w = 970$  g/mol, nome comercial Terathane<sup>®</sup> 1000, Dupont) a um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de injeção de gás nitrogênio para o controle da atmosfera da reação. Em uma síntese típica, 2,18 gramas (6,0 mmol) de acetilacetato de ferro (III) foram adicionados a 10,0 gramas (10,3 mmol) de Terathane 1000 fundidos previamente (Ponto de Fusão = 33°C). Então, a mistura reacional foi aquecida a 260 °C por 1 hora sob agitação magnética constante. Após a síntese, o produto obtido foi separado por centrifugação e lavado 3 vezes com THF. Finalmente, o material foi adicionado a 100 mL de THF previamente tratado.

#### A.1.2 Caracterização

A amostra foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura no modo transmissão em campo claro (BF-STEM) para observar a sua morfologia e estimar o tamanho médio da nanopartícula. Na Figura A.1 pode-se observar que as nanopartículas magnéticas possuem formato esférico e com

diâmetro da ordem de 10 nm. A formação de aglomerados de nanopartículas e a presença de uma fina camada de uma fase orgânica na superfície destas também foram verificadas, como pode ser visto na Figura A.1c. Para a análise estatística, contaram-se 354 nanopartículas que originaram o histograma de distribuição de tamanho apresentado na Figura A.1d. Os parâmetros obtidos considerando uma distribuição normal da amostra foram de 8,5 nm para o diâmetro médio da nanopartícula com um desvio-padrão de 2,4 nm. Segundo Park e colaboradores [116], a amostra não pode ser considerada monodispersa, pois apresenta um desvio-padrão maior do que 5% do valor do tamanho médio (valor observado = 28%).

Como pode ser visto na Figura A.2, os picos de difração de Raio-X observados coincidiram com os picos relatados na ficha cristalográfica (PDF 19-629 – fase magnetita,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ) contida no banco de dados do programa Crystallographica Search Match versão 2.1.1.1. Porém, este resultado é inconclusivo, pois o padrão de difração da fase maguemita (PDF 39-1346) é muito similar ao da fase magnetita, utilizando radiação do  $\text{CuK}\alpha 1$ . O tamanho de cristal também foi calculado através da equação de Scherer [117] a qual forneceu o valor de 9,4 nm, concordando com os resultados de microscopia eletrônica (8,5 nm).

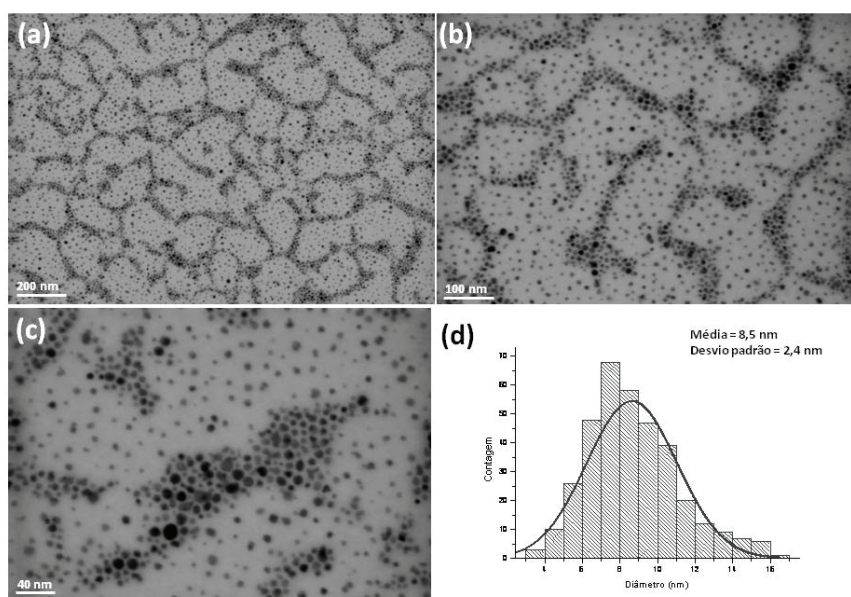


Figura A.1 (a), (b) e (c) Micrografias da amostra de nanopartículas magnéticas obtida através de FEG-STEM no modo transmissão de campo claro (BF). (d) Distribuição de tamanho das nanopartículas magnéticas. Adaptado de [101].

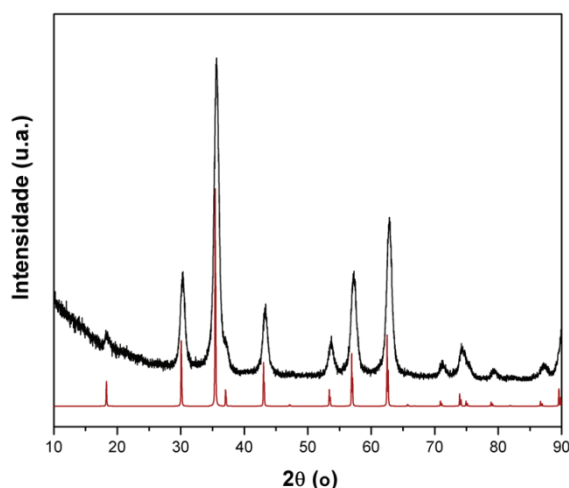


Figura A.2 Padrão de Difração de Raio-X da amostra (preto) e o padrão de difração simulado (vermelho) através dos dados da ficha cristalográfica para a fase magnetita (PDF 19-629). Adaptado de [101].

De fato, a análise termogravimétrica (TGA) e a espectroscopia na região do infra-vermelho (FT-IR) confirmaram a presença do revestimento orgânico observado micrografias de FEG-STEM. O resultado de TGA, mostrado na Figura A.3a, indicou 4 diferentes processos de perda de massa durante a análise em atmosfera de oxigênio (fluxo = 30 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. A primeira perda de massa foi atribuída à vaporização do THF ( $T_{\text{ebulição}} = 67^{\circ}\text{C}$  a 1 atm) residual adquirido durante o processo de lavagem. As demais perdas de massa são resultantes da termoxidação da matéria orgânica da superfície da nanopartícula e se iniciam em temperaturas maiores do que 190°C. Dessa maneira, a perda de massa relacionada à matéria orgânica foi aproximadamente 17% em relação à massa total da amostra.

O espectro de FT-IR DRIFT revelou a presença de bandas típicas de grupos funcionais orgânicos. Como pode ser visto na Figura A.3b, as bandas em  $2890\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ,  $1090\text{ cm}^{-1}$  e  $590\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas, respectivamente, às vibrações das ligações C-H, C=O (carboxilato), C-O e Fe-O [113, 118].

A presença do grupo carboxilato na superfície da magnetita, permite sugerir um mecanismo para a formação da fase  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dessa maneira, uma reação de óxido-redução pode ocorrer entre a hidroxila do etanol e os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , reduzindo parte destes íons para  $\text{Fe}^{2+}$  e oxidando o grupo hidroxila a

carboxilato. Como resultado, estes grupos carboxilatos podem adsorver quimicamente na superfície da nanopartícula de magnetita, como mostra esquematicamente a Figura A.4. Entretanto, como o T1000 é bifuncional, ligações inter-partículas podem ocorrer, o que explica a formação de aglomerados observados nas micrografias apresentadas na Figura A.1.

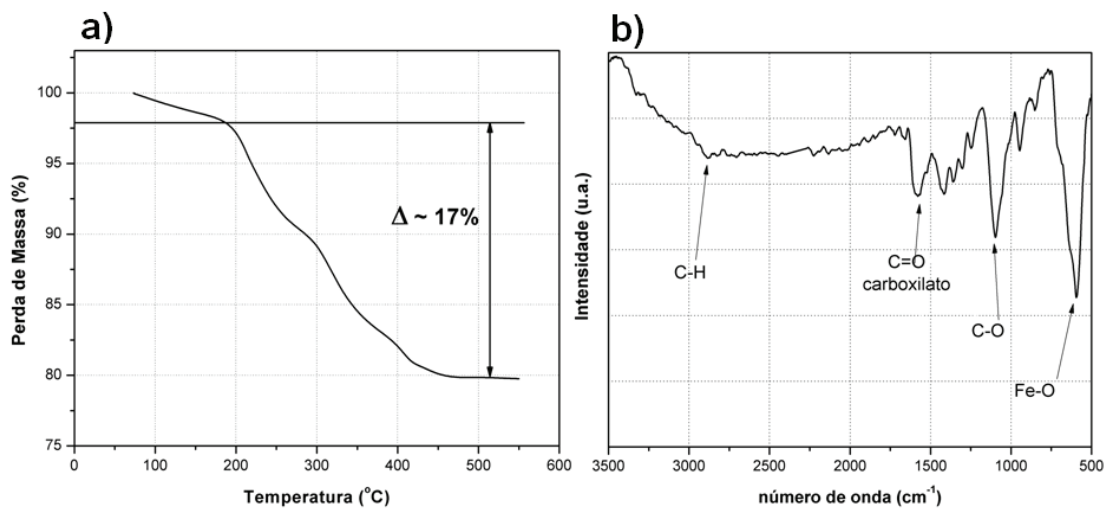


Figura A.3 (a) Análise termogravimétrica para a amostra de magnetita obtida. (b) Espectro de FT-IR em modo DRIFT da amostra de magnetita. Adaptado de [101].

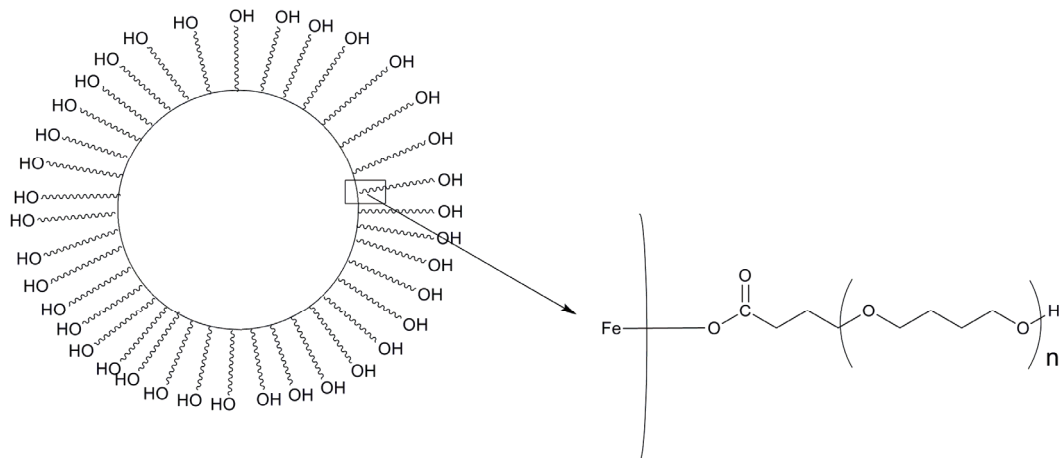


Figura A.4 Superfície da nanopartícula magnética funcionalizada com grupo OH. No detalhe é mostrada a formação do grupo carboxilato na interface óxido-fase orgânica. Adaptado de [101].



Com o intuito de verificar a disponibilidade dos grupos hidroxila derivados do T1000 na superfície da magnetita, adicionou-se a uma dispersão coloidal estável das nanopartículas, um composto orgânico contendo o grupo isocianato. A mistura resultante foi mantida sob agitação constante e a 60°C. Após algumas horas observou-se a desestabilização do sistema e o precipitado resultante foi lavado e analisado através de FT-IR no modo DRIFT. Este resultado é apresentado na Figura A.5, onde se observa a presença de bandas de absorção adicionais em relação ao espectro da magnetita pura. Entre estas bandas, podemos citar as localizadas em 1710  $\text{cm}^{-1}$  e 2890  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, às vibração de estiramento das ligações C=O e N-H do grupo uretana [113].

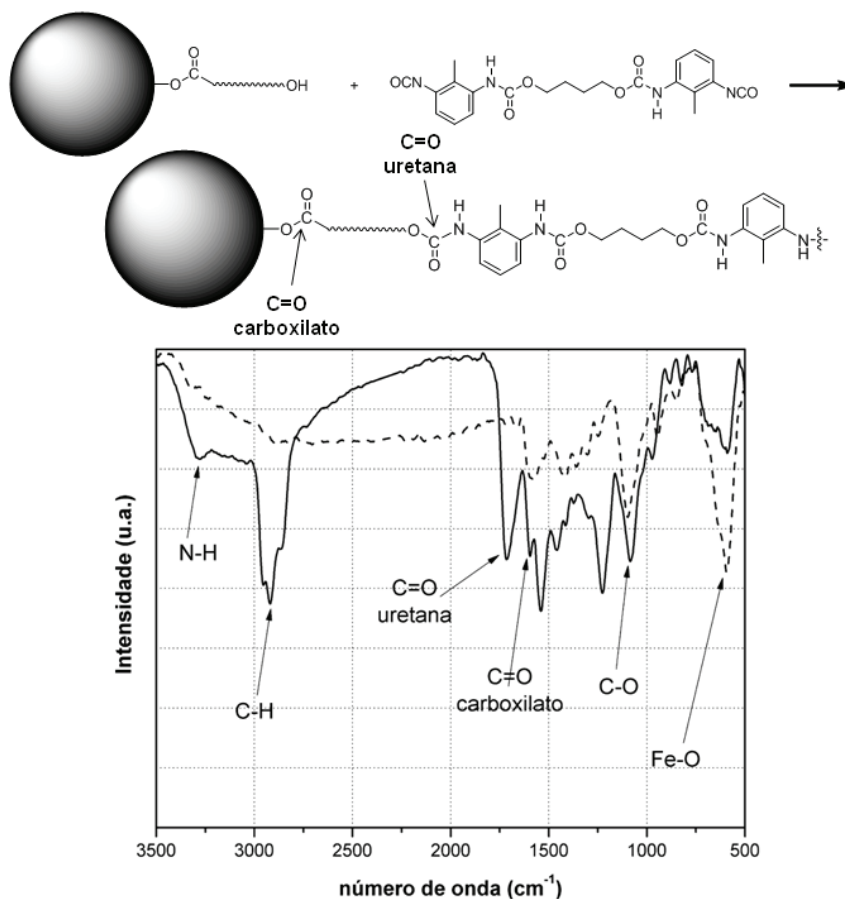


Figura A.5 Em cima: Esquema ilustrando a reação realizada para confirmar a presença de grupo hidroxila na superfície da nanopartícula magnética. Em baixo: espectro de FT-IR no modo DRIFT para as nanopartículas magnéticas puras (linha tracejada) e as modificadas com o composto orgânico contendo grupos isocianatos. Adaptado de [101].

Assim, estas evidências suportam o mecanismo proposto para a formação da magnetita através da decomposição térmica do precursor orgânico de ferro (III) utilizando o T1000 como solvente.

## B ANEXO

### B.1 SÍNTESE NÃO-AQUOSA E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO ( $ZrO_2$ )

As nanopartículas de  $ZrO_2$  foram obtidas em parceria com o projeto de mestrado do aluno Rafael Oliveira da Silva [119], o qual ocorreu concomitantemente com este. Segue abaixo uma descrição detalhada da metodologia de síntese além da discussão dos resultados obtidos.

#### B.1.1 Materiais e Métodos

Para a síntese do  $ZrO_2$ , adicionou-se propóxido de zircônio (IV) e álcool benzílico em uma autoclave de aço INOX (mostrada na Figura B.1), os quais foram submetidos a um tratamento solvotermal. Num procedimento de síntese típico, 12 mL (38,2 mmol) de n-propóxido de zircônio (IV) (Sigma-Aldrich, solução 70% m/m isopropanol) foi adicionado em 40 mL (386,6 mmol) de álcool benzílico (Sigma-Aldrich, 99,8% anidro) sob agitação constante. A seguir, a mistura reacional foi aquecida a 230°C durante 48 h. Após abrir o reator, um precipitado branco foi coletado por centrifugação e em seguida lavado com três ciclos (3 x 2 mL) de tetrahidrofurano (THF, J. T. Baker, grau ACS). Finalmente, adicionou-se THF suficiente para cobrir as nanopartículas, evitando assim, a secagem completa das mesmas.

#### B.1.2 Caracterização

O método utilizado para a síntese das nanopartículas de  $ZrO_2$ , desenvolvido por Niederberger e colaboradores [120-123], têm-se mostrado bastante versátil, permitindo um protocolo direto de síntese de nanopartículas cristalinas de  $ZrO_2$  somente envolvendo o uso de um precursor de zircônio e o solvente orgânico (álcool benzílico). A Figura B.2 mostra o padrão de difração obtido de uma amostra lavada e seca diretamente após a síntese. Podemos observar que a amostra é constituída somente por uma fase cristalina ( $ZrO_2$

fase cúbica - PDF 49-1642) e a alargamento dos picos de difração indicam que a amostra é constituída por cristais pequenos. De fato, através da equação de Scherrer [117] pode-se estimar o domínio de coerência cristalográfica (mais conhecido como tamanho de cristalito) das nanopartículas constituintes. Para o plano cristalográfico (220), o cálculo do tamanho de nanocristal foi de 3,5 nm.

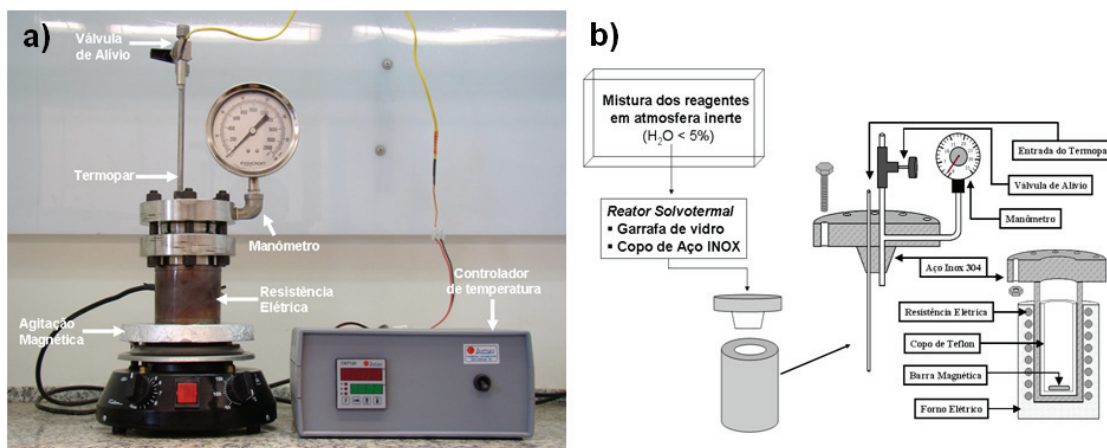


Figura B.1 Reator solvotermal com controle de temperatura utilizado para a síntese de  $ZrO_2$ . (b) Componentes do reator hidrotérmico de aço inox. Adaptado de [119].

De acordo com o trabalho de Garnweitner e colaboradores [124], os quais realizaram cálculos de refinamento Rietveld para uma amostra de  $ZrO_2$  obtida através do mesmo procedimento utilizado neste trabalho, o único polimorfo presente é a fase cúbica (PDF 49-1642). O padrão de difração obtido por Garnweitner e colaboradores é mostrado na Figura B.2b. Pode-se observar a semelhança com o padrão de difração da amostra da Figura B.2a.

A amostra também foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura no modo transmissão em campo claro (BF-STEM) e por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). Estes resultados são apresentados na Figura B.3. Analisando a micrografia de baixa magnificação, mostrada na Figura B.3a, vemos que as nanopartículas apresentam aproximadamente o mesmo tamanho e a predominância do formato esférico. Como pode ser visto na Figura B.3b, o tamanho destes nanocristais foi medido apresentando diâmetros próximos de 4 nm. Este resultado está de acordo com o valor estimado através da equação de Scherrer (3,5 nm). Foi possível a identificação

de alguns planos cristalográficos através da medida das distâncias interplanares na micrografia de HR-TEM, como pode ser visto na Figura B.3c. As distâncias medidas através de um software para tratamento de imagens de microscopia (ImageJ versão 1.41) foram 2,7 Å e 3,0 Å, que são associadas respectivamente à família de planos {111} e {200} da fase cúbica do  $\text{ZrO}_2$ . O histograma de tamanho de partículas, apresentado na Figura B.3d, foi obtido através da contagem de 310 nanopartículas. O dados do histograma se ajustaram bem à uma distribuição gaussiana com diâmetro médio de partícula de 4,3 nm, variância de 0,28 ( $\sigma^2 = 0,28$ ) e desvio padrão de  $\sigma = 0,53$ . O desvio padrão representa um valor de 12% em relação ao tamanho médio do nanocrystal e, portanto, a amostra não pode ser considerada monodispersa [116].

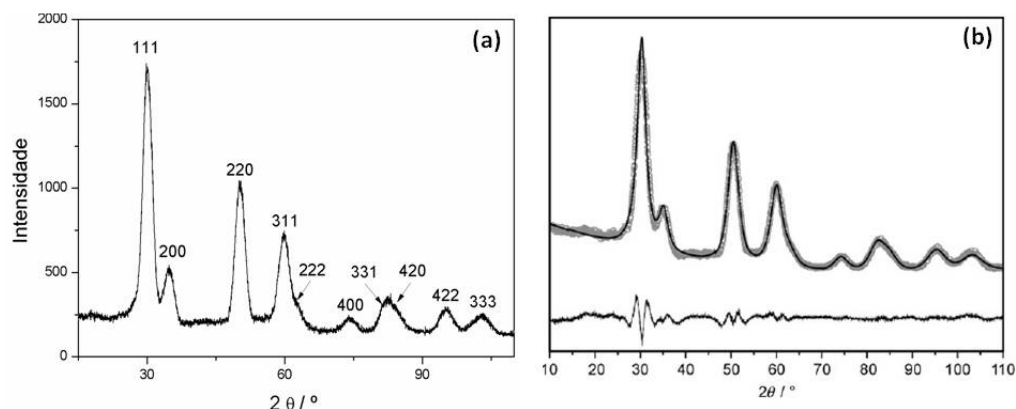


Figura B.2 Padrão de difração de Raio-X das nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  obtidas. (b) Padrão de difração de Raio-X obtido por Garnwetner et al. [124]. Os círculos cinza são os pontos experimentais obtidos e a linha preta é o padrão de difração calculado através de refinamento de Rietveld. A linha preta abaixo é a diferença entre o padrão observado e o calculado. Adaptado de [119].

No espectro de FT-IR da amostra de  $\text{ZrO}_2$  (Figura B.4) utilizando o acessório de reflectância difusa (DRIFT), observa-se a presença de uma banda larga na região número de onda entre  $500\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  (Seta 1), que pode ser atribuída a ligação (Zr-O) [114, 118]. Duas bandas intensas também podem ser observadas em  $1410\text{ cm}^{-1}$  (Seta 2) e  $1530\text{ cm}^{-1}$  (Seta 3). Estas bandas são atribuídas às espécies orgânicas que se adsorveram na superfície das nanopartículas durante o processo de síntese [114]. Na região 4 ( $2400\text{-}3500$

$\text{cm}^{-1}$ ) pode-se identificar uma banda intensa e larga, a qual sugere a presença de grupos hidroxilas na superfície das nanopartículas.

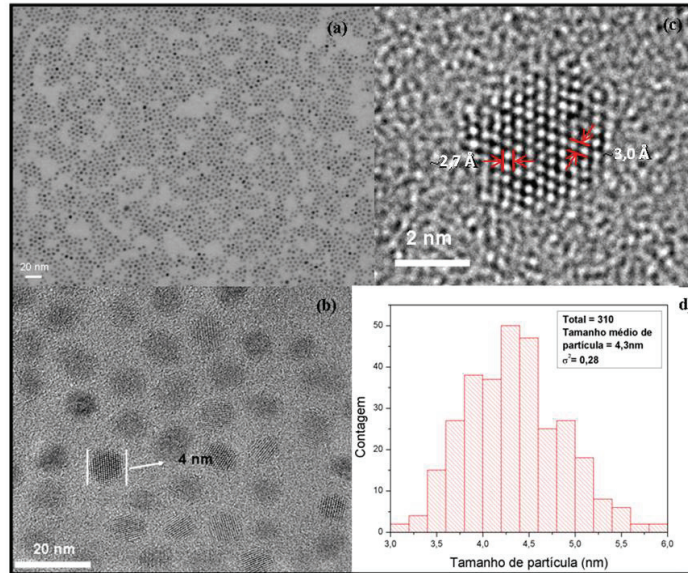


Figura B.3 (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das nanopartículas obtidas de  $\text{ZrO}_2$ . (b) Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) das nanopartículas obtidas de  $\text{ZrO}_2$ . (c) Imagem de um nanocrystal de  $\text{ZrO}_2$  isolado mostrando as distâncias interplanares estimadas (d) Distribuição de tamanho das nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  obtidas a partir das imagens de TEM. Adaptado de [119].

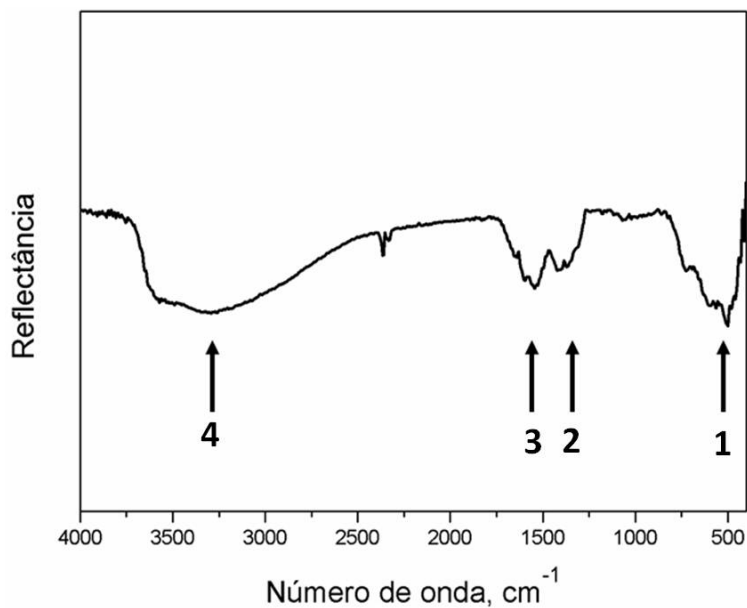


Figura B.4 Espectro de FT-IR no modo DRIFT para a amostra de  $\text{ZrO}_2$  após o processo de lavagem. Adaptado de [119]