



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

**Instituto de Química**

**Síntese e caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas**

FLAVIO SILVA DE SOUZA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (M. Sc.), realizada sob a orientação do Professor Marcos Antonio da Silva Costa (DPQ/IQ/UERJ).

Rio de Janeiro  
Abril de 2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: “Síntese e caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas”

Autor: Flavio Silva de Souza

Orientador: Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

Data de Apresentação: 28 de abril de 2006

Aprovado por:

Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

DPQ/IQ/UERJ

Prof. Edwin Gonzalo Azero Rojas

DCN/ECB/UNIRIO

Prof. Luiz Claudio de Santa Maria

DQO/IQ/UERJ

S729

Souza, Flavio Silva de

Síntese e caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas / Flavio Silva de Souza. - 2006. xvi, 101f.

Orientador: Marcos Antonio da Silva Costa.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Polímeros – Teses. 2. Polimerização – Teses. 3. Tecnologia Química – Teses. I. Costa, Marcos Antonio da Silva. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 541.6

A todas as pessoas  
que um dia acreditaram que  
eu poderia realizar o sonho  
de ser Mestre em Química.

## Agradecimentos

- A Deus por me dar o discernimento necessário para a elaboração deste trabalho.
- À minha esposa Monica e minha filha Leticia pelo amor, carinho, compreensão e auxílio em todos os momentos.
- Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa por toda dedicação e apoio durante o período que fui seu orientado.
- Ao Prof. Manoel Ribeiro da Silva do Instituto de Ciências da Universidade Federal de Itajubá pela realização das análises de propriedades magnéticas.
- À Química Rita Maria Pinho Sá do Laboratório de Caracterização Instrumental (IQ/UERJ) pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- À Prof<sup>a</sup>. Wang Shu Hui do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.
- Ao Prof. Aderval Severino Luna do Departamento de Química Analítica do IQ/UERJ pelas análises por Espectrometria de Absorção Atômica.
- Às alunas de iniciação científica Priscila Miguel Pessanha Costa e Josefa Virgínia Silva Souza que muito ajudaram na realização da parte experimental deste trabalho.
- Aos amigos Wanderley Carreira, André Luiz Alves, Charles Lima Bessa Assunção e Otávio Saraiva Louvem pelo incentivo e pela ajuda na confecção de tabelas e gráficos.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc).

**Síntese e caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas**

Flavio Silva de Souza

Abril de 2006

Orientador: Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

Nesta dissertação, foram sintetizados copolímeros à base de estireno (STY), divinilbenzeno (DVB) e metacrilato de metila (MMA) com propriedades magnéticas pela técnica de polimerização em suspensão. Os copolímeros foram caracterizados quanto à sua morfologia, ao teor de ferro incorporado, à densidade aparente, à distribuição de tamanho de partículas e quanto às suas propriedades magnéticas. Foi avaliado o efeito da variação da quantidade de MMA introduzida na reação de copolimerização sobre o teor de ferro incorporado no copolímero. Copolímeros que não utilizaram MMA foram, em geral, os que apresentaram maior incorporação de ferro e melhor controle morfológico. A substituição da gelatina como agente de suspensão por uma mistura de gelatina e 2-hidroxietilcelulose levou a um melhor controle morfológico das partículas do copolímero. Quando a temperatura foi alterada de 80°C para 70°C e a velocidade de agitação de 480rpm para 360rpm, houve um aumento no teor de ferro incorporado nas partículas poliméricas.

Abstract of Dissertation presented to Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química of Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

**Synthesis and characterization of copolymers based on styrene, divinylbenzene and methyl methacrylate with magnetic properties**

Flavio Silva de Souza

April 2006

Dissertation Supervisor: Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

In this study copolymers based on styrene (STY), divinylbenzene (DVB) and methyl methacrylate (MMA) with magnetic properties were synthesized by suspension polymerization technique. The copolymers were characterized according to morphology, iron content incorporated, bulk density, particle size distribution and magnetic properties. The effect of MMA content introduced in the copolymerization reaction on iron content in copolymer was evaluated. Generally, copolymers without MMA presented the biggest iron content incorporated and the best morphologic control. The replacement of gelatin as suspension stabilizer by mixture of gelatin and 2-hydroxyethylcellulose improved the morphologic control of particles (spheric shape). When the temperature was decreased from 80°C to 70°C and the velocity of stirring from 480rpm to 360rpm the iron content in polymeric particles increased.



## Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	5
3. Objetivo	27
4. Materiais e métodos	28
4.1. Produtos químicos	29
4.2. Equipamentos	30
4.3. Procedimentos	30
4.3.1. Síntese do copolímero de STY-DVB-MMA	31
4.3.2. Preparo da fase aquosa	31
4.3.3. Preparo da fase orgânica	31
4.3.4. Polimerização	31
4.3.5. Purificação do copolímero	31
4.3.6. Caracterização do copolímero	32
4.3.6.1. Densidade aparente	32
4.3.6.2. Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura	33
4.3.6.3. Espectroscopia na região do infravermelho	33
4.3.6.4. Espectrofotometria de UV/Visível	34
4.3.6.5. Espectrofotometria de absorção atômica	36
4.3.6.6. Propriedades magnéticas	36
5. Resultados e discussão	37
5.1. Influência do teor de metacrilato de metila na síntese dos copolímeros com grau de diluição 100%	40
5.2. Influência do teor de metacrilato de metila na síntese dos copolímeros com grau de diluição 50%	51
5.3. Influência da variação de alguns parâmetros reacionais na síntese dos copolímeros	62
5.3.1. Efeito da adição de MMA e ferro na síntese dos copolímeros	62
5.3.2. Efeito da temperatura e da velocidade de agitação na síntese dos copolímeros	71
5.3.3. Efeito do agente de suspensão na síntese dos copolímeros	78

5.3.4. Efeito da variação do teor de ferro na síntese dos copolímeros	82
5.3.5. Efeito da utilização de agentes porogênicos na síntese dos copolímeros	85
6. Conclusões	89
7. Sugestões	90
8. Referências bibliográficas	91

## Lista de Figuras

- Figura 1 – Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão para produção de pérolas 6
- Figura 2 - Remoção química da matéria orgânica natural pela resina magnética trocadora de íons (MIEX) 14
- Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura de 02 pérolas distintas de um mesmo copolímero apresentando diferente incorporação de material magnético 17
- Figura 4 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente 17
- Figura 5 – Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão por pulverização 19
- Figura 6 – Efeito do estabilizador na dispersão das microesferas poliméricas magnéticas 21
- Figura 7 - Micrografias eletrônicas de varredura de copolímeros que apresentam incorporação de ferro na superfície – (a) e a aglomeração de partículas de ferro – (b) e (c) 22
- Figura 8 – Magnetômetro de amostra vibrante 24
- Figura 9 – Curvas de magnetização e valores de  $m_s$  para o ferro, níquel e cobalto 25
- Figura 10 – Ciclo de histerese esquemático apresentando as propriedades  $H_c$ ,  $I_r$ ,  $I_s$  26
- Figura 11 – Aparelhagem de polimerização 30
- Figura 12 – Curva de calibração para determinação do teor de ferro 35
- Figura 13 - Espectro de FTIR do copolímero FP01 sintetizado com 10% de MMA 42
- Figura 14 - Espectro de FTIR do copolímero FP03 sintetizado com 30% de MMA 42
- Figura 15 - Espectro de FTIR do copolímero FP04 sintetizado sem MMA 43
- Figura 16 - Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP01 a FP04 44

• Figura 17 - Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP05 a FP08	44
• Figura 18 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de DVB e 10% de MMA - FP01	46
• Figura 19 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de DVB e sem MMA - FP04	46
• Figura 20 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 20% de DVB e 10% de MMA – FP05	47
• Figura 21 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 20% de DVB e sem MMA - FP08	47
• Figura 22 - Curvas de histerese dos copolímeros FP01 a FP04	49
• Figura 23 - Curvas de histerese dos copolímeros FP05 a FP08	49
• Figura 24 - Curvas de histerese dos copolímeros FP01 e FP05	50
• Figura 25 - Curvas de histerese dos copolímeros FP04 e FP08	51
• Figura 26 - Curvas de histerese dos copolímeros FP09 a FP12	53
• Figura 27 - Curvas de histerese dos copolímeros FP01 e FP09	54
• Figura 28 - Curvas de histerese dos copolímeros FP04 e FP12	55
• Figura 29 - Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP09 a FP12	56
• Figura 30 - Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP13 a FP16	56
• Figura 31 - Curvas de histerese dos copolímeros FP05 e FP13	58
• Figura 32 - Curvas de histerese dos copolímeros FP08 e FP16	59
• Figura 33 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de DVB, 10% de MMA e diluição de 50% - FP09	60
• Figura 34 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de DVB, sem MMA e diluição de 50% - FP12	60
• Figura 35 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 20% de DVB e Diluição de 50% e 10% de MMA – FP13	61
• Figura 36 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 20% de DVB e Diluição de 50% e 20% de MMA - FP16	61
• Figura 37 - Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP17 e FP18	64

- Figura 38 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de MMA com ferro – FP09 65
- Figura 39 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de MMA sem ferro – FP17 65
- Figura 40 - Visão geral de partículas de copolímero FP09 preparado com 10% de MMA e com ferro, obtidas por micrografia eletrônica de varredura 66
- Figura 41 - Visão geral das partículas de copolímero FP17 preparado com 10% de MMA e sem ferro, obtidas por micrografia eletrônica de varredura 66
- Figura 42 - Visão geral de uma partícula do copolímero FP09 preparado com 10% de MMA e com ferro, obtida por microscopia eletrônica de varredura 67
- Figura 43 - Visão geral de uma partícula do copolímero FP17 preparado com 10% de MMA e com ferro, obtida por microscopia eletrônica de varredura 67
- Figura 44 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% p/v de ferro – FP18 68
- Figura 45 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado sem ferro e sem MMA– FP19 69
- Figura 46 - Visão geral de partículas de copolímero FP18 sintetizado com 10% p/v de ferro, obtida por micrografia eletrônica de varredura 69
- Figura 47 - Visão geral de partículas de copolímero FP19 sintetizado em ausência de ferro e MMA, obtida por micrografia eletrônica de varredura 70
- Figura 48 - Visão geral de uma partícula do copolímero FP18 sintetizado com 10% p/v de ferro, obtida por microscopia eletrônica de varredura 70
- Figura 49 - Visão geral de uma partícula do copolímero FP19 sintetizado em ausência de ferro e MMA, obtida por microscopia eletrônica de varredura 71
- Figura 50 - - Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP24 a FP27 74
- Figura 51 - Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 80°C, 480 rpm e 30% de MMA – FP24 75
- Figura 52 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 70°C, 360 rpm e 30% de MMA – FP26 75
- Figura 53 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 80°C, 480 rpm e sem MMA – FP25 76

- Figura 54 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 70°C, 360 rpm e sem MMA – FP27 76
- Figura 55 - Curvas de histerese dos copolímeros FP24 e FP26 77
- Figura 56 - Curvas de histerese dos copolímeros FP25 e FP27 78
- Figura 57 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com HEC e 2% w/v de ferro – FP23 81
- Figura 58 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado sem HEC e 2%w/v de ferro – FP22 81
- Figura 59 - Curvas de histerese dos copolímeros FP22 e FP23 82
- Figura 60 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10%p/v de ferro – FP01 84
- Figura 61 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 2% w/v de ferro – FP22 84
- Figura 62 - - Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP01 e FP21 86
- Figura 63 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado sem agentes porogênicos – FP21 87
- Figura 64 - Curvas de histerese dos copolímeros FP01 e FP21 88

## Lista de Tabelas

- Tabela 1 – Comparação dos teores de ferro obtidos por colorimetria e por absorção atômica 39
- Tabela 2 - Variação do teor de ferro do copolímero FP01 de acordo com a faixa granulométrica do copolímero (método colorimétrico) 39
- Tabela 3 - Resultados do estudo de reprodutibilidade do método de determinação do teor de ferro por colorimetria (Copolímero FP01, < 0,075 mm) 40
- Tabela 4 - Influência da composição molar dos monômeros sobre o teor de ferro incorporado e densidade aparente dos copolímeros 41
- Tabela 5 - Influência da concentração de DVB sobre a incorporação de ferro e as propriedades magnéticas dos copolímeros 49
- Tabela 6 - Influência da composição molar dos monômeros sobre o teor de ferro incorporado e densidade aparente dos copolímeros 53
- Tabela 7 - Teor de ferro incorporado e propriedades magnéticas dos copolímeros sintetizados com 10% de DVB 55
- Tabela 8 - Incorporação de ferro e propriedades magnéticas dos copolímeros sintetizados com 20% de DVB 58
- Tabela 9 - Avaliação do efeito isolado do ferro e do MMA sobre a densidade aparente e o teor de ferro incorporado nos copolímeros 64
- Tabela 10 - Avaliação do efeito da temperatura e da velocidade de agitação sobre o teor de ferro incorporado e densidade aparente nos copolímeros 73
- Tabela 11 - Avaliação do efeito da temperatura e da velocidade de agitação sobre as propriedades magnéticas e incorporação de ferro dos copolímeros 78
- Tabela 12 - Avaliação do efeito do agente de suspensão usado na síntese sobre a densidade aparente o teor de ferro incorporado nos copolímero 81
- Tabela 13 - Avaliação do efeito da quantidade de ferro usada na síntese sobre a densidade aparente o teor de ferro incorporado nos copolímeros 84
- Tabela 14 - Avaliação do efeito dos agentes porogênicos usados na síntese sobre a densidade aparente o teor de ferro incorporado nos copolímeros 87

## Lista de abreviaturas

- AIBN: 2,2-azo-bis-isobutironitrila
- ASTM: American Standard Test Method
- B: Densidade de fluxo magnético
- $B_s$ : Indução de saturação
- Da: Densidade aparente
- DBPs: Desinfection By-Products
- DVB: Divinilbenzeno
- FA: Fase Aquosa
- FO: Fase aquosa
- FTIR: Fourier Transform InfraRed
- H: Campo magnético externo
- $H_c$ : Força Coerciva
- HEC: 2-hidroxietilcelulose
- Hep: Heptano
- $I_r$ : Indução residual
- MIEX: Magnetic Ion Exchange Resin
- MMA: Metacrilato de metila
- $M_s$ : Magnetização de saturação
- NOM: Natural Organic Material
- PBO: Peróxido de benzoíla
- PVA: Poli(álcool vinílico)
- PVP: Polivilpirrolidona
- STY: Estireno
- THMs: Trihalometanos
- Tol: Tolueno
- UV: Ultra-Violeta
- VSM: Vibrating Sample Magnetometer



Partes desta Dissertação foram apresentadas nos seguintes eventos:

- X Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Regional do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2005; sob o título: “Síntese e caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas”.
- X Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Regional do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2005; sob o título: “Técnica espectrofotométrica aplicada à determinação de ferro em microesferas magnéticas”.
- 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia/SP, 2005; sob o título: “Influência do teor de metacrilato de metila na incorporação de ferro em copolímeros de estireno e divinilbenzeno”.

Durante a realização da parte experimental desta Dissertação, o autor teve a oportunidade de co-orientar os trabalhos de Iniciação Científica (PIBIC/UERJ) das alunas relacionadas abaixo, às quais agradece suas colaborações:

- Priscila Miguel Pessanha Costa, aluna do curso de Licenciatura em Química do IQ/UERJ (janeiro a agosto de 2005).
- Josefa Virgínia da Silva Souza, aluna do curso de Licenciatura em Química do IQ/UERJ (abril a dezembro de 2005).

## 1. Introdução

Resinas magnéticas poliméricas são partículas esféricas formadas por uma matriz polimérica contendo materiais magnéticos inorgânicos tais como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , níquel e cobalto, que possuem as características de ambos os materiais e que podem se apresentar como partículas micrométricas ou nanométricas (Lee et al., 2003).

Matrizes poliméricas contendo partículas metálicas têm atraído um grande número de pesquisadores devido às suas propriedades químicas e físicas, já que apresentam um grande potencial de aplicações em biotecnologias e ciências médicas bem como no desenvolvimento de processos de separação etc.. Estas propriedades químicas e físicas dependem do tamanho e da distribuição do tamanho das partículas poliméricas e da presença ou não de interações entre a superfície da matriz e os contaminantes. Além disso, estes materiais são separados facilmente do meio reacional devido às suas propriedades magnéticas, o que requer aparatos simples se comparados a outros processos de separação (Santa Maria et al, 2004; Lee et al, 2003; Ma et al., 2005a, b; Ding et al., 1998; Pich, et al., 2005; Schulte & Brunner, 1995).

Matrizes magnéticas podem ser preparadas de materiais inorgânicos ou polímeros naturais ou sintéticos. Existe um grande número de trabalhos que utilizam suportes poliméricos magnéticos, entretanto raramente se encontram trabalhos com suportes magnéticos inorgânicos (Bergemann et al., 1999). A principal razão disso é o pequeno número de grupos funcionais inorgânicos capazes de realizarem ligações seletivas. Estudos recentes mostram a utilização dos grupos silanol (Si-OH) na superfície dos suportes inorgânicos com a função de imobilização de grupos funcionais por sua modificação química. A sílica tem sido muito utilizada em imobilização de enzimas com a vantagem de apresentar boas propriedades mecânicas, rigidez, melhor estabilidade e fácil separação quando da utilização de um campo magnético externo (Ma et al., 2005a; b). Outra utilização recente de suportes inorgânicos magnéticos é a utilização de nanopartículas de polianilina com magnetita em aplicações eletrônicas devido a sua alta estabilidade a oxidação, solubilidade em diversos solventes, alteração em sua estrutura eletrônica e nas suas propriedades físicas no estado protonado. A polianilina também apresenta propriedades ferromagnéticas devido a sua elevada densidade de spin (Deng et al., 2002; Jun et al., 2005).

As partículas poliméricas magnéticas consistem, normalmente, de um núcleo com propriedades magnéticas envolvido por uma fina camada polimérica que tem por finalidade evitar que o material magnético se deteriore por oxidação. Diversas pesquisas têm sido efetuadas com o intuito de se aumentar a estabilidade à oxidação das partículas magnéticas e evitar a sua aglomeração (Wang, et al, 2000; Yang et al, 2001; Santa Maria et al., 2006). Estes materiais apresentam potencial para aplicação tecnológica na área de biotecnologia devido à possibilidade de sua utilização no desenvolvimento de novos elementos óticos e eletro-óticos (filtros, interruptores etc.) e na intensificação de imagens em ressonância magnética, na biomedicina no transporte de medicamentos dentro do organismo humano para tratamento de doenças como o câncer, na imobilização de enzimas e proteínas, na purificação de biomacromoléculas (DNA e RNA), na realização de reações de fermentação, na separação de ácido nucléico e na área ambiental na remoção de poluentes e no tratamento de água (Santa Maria et al., 2004; Yang et al., 2004; Yamura et al., 2002; Zhu et al., 2003; Lee et al., 2003; Martin et al., 2004a ; Deng et al., 2002 ; Santa Maria et al., 2005; Zaichenko et al., 2005; Veyret et al., 2005; Ma et al., 2005a; Yang et al., 2005; Rasim et al., 2004; Santa Maria et al., 2003; Santa Maria et al., 2006; Bergemann et al., 1999; Caruso et al., 2001; Ding et al., 1998; Horak et al., 2005; Kondo et al., 1999; Neuberger et al., 2005; Dresco et al., 1999; Harris et al., 2003; Rana et al., 1999; Ren et al., 2005; Sun et al., 2004; Vadera, et al., 1997; Yang & Li 2001; Ahmed, et al., 2004).

Os processos de utilização das resinas magnéticas obedecem ao fenômeno de adsorção, similar às resinas convencionais, em que substâncias são retiradas do meio por um adsorvente sólido. Partículas porosas são normalmente utilizadas como adsorventes sólidos devido a sua alta área específica, que lhes proporciona uma alta capacidade de adsorção (Martin et al., 2004a; b).

A otimização de separações por troca iônica é uma das muitas melhorias que o uso das resinas com propriedades magnéticas podem conferir às resinas já existentes (Martin et al., 2002; Martin et al., 2004b).

As resinas convencionais apresentam boa estabilidade química e mecânica, usualmente conseguidas com matrizes rígidas, tais como os polímeros reticulados (Dragan et al., 2004). Nos processos de adsorção, o aumento na cinética de reação pode ser obtido com estruturas com poros pequenos ou estruturas abertas. Altas capacidades de adsorção podem ser atingidas usando-se resinas com alta porosidade e pequeno diâmetro de poros. Entretanto, a utilização dessas resinas provoca problemas, tais como a baixa difusão para dentro dos poros. Outra forma de se obter alta capacidade é com o uso de partículas muito

pequenas, embora no caso de processos com elevados fluxos de líquido, essas partículas possam ser eluídas do dispositivo empregado. Além disso, nos processos em coluna, operações com partículas muito pequenas produzem uma acentuada queda na pressão no sistema. Todos esses problemas podem, em princípio, ser solucionados com o uso de resinas magnéticas, cujo comportamento é controlado através de campos magnéticos (Martin et al., 2002).

Outra importante aplicação dos materiais magnéticos é a sua utilização na área de tecnologias ambientais para remoção de contaminantes da água, devido a sua rápida e fácil separação (Anderson et al., 1980). A geometria das resinas trocadoras de íons com propriedades magnéticas (magnetic ion exchange resin - MIEX) depende do modo de preparação empregado. Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de preparar MIEX a partir de microesferas poliméricas magnéticas constituídas de um núcleo polimérico e uma concha magnética. Podem-se preparar, também, resinas MIEX em que os constituintes magnéticos estão dispersos tanto na parte externa quanto na interna da matriz polimérica esférica ou onde o núcleo é constituído de material magnético e a concha é de polímero. Neste último caso, faz-se necessário a oclusão do material magnético na concha polimérica a fim de se evitar a sua deterioração pela ação de contaminantes oxidantes, presentes nas águas a serem tratadas (Lee et al., 2003).

A preparação das resinas magnéticas é similar à preparação das resinas convencionais, isto é, são sintetizadas pelos métodos de polimerização em suspensão ou emulsão, com a obtenção de pérolas que podem ser classificadas de acordo com seu tamanho (Wang et al., 2001; Yang et al, 2005).

Na literatura, são mencionadas diferentes formas de síntese de micropartículas poliméricas adsorventes com propriedades magnéticas, onde a propriedade de cada uma delas depende do polímero e, principalmente, do metal que será incorporado (Wang et al., 2000a; Martin et al., 2004a).

Devido à grande variedade de aplicações e as vantagens já comprovadas da utilização de resinas poliméricas magnéticas, ainda é grande o interesse de pesquisadores em otimizar os parâmetros reacionais de síntese desses materiais a fim de se obter o máximo de desempenho quando em uma aplicação específica. As áreas de biomedicina e biotecnologia já utilizam bastante os materiais magnéticos poliméricos em diversas aplicações. Entretanto uma nova área de aplicação tem surgido como uma nova e promissora solução para os problemas ambientais. Países como Austrália e Estados Unidos já utilizam a tecnologia das resinas magnéticas trocadoras de íons para tratamento de água

para fins domésticos apresentando resultados muito satisfatórios quanto à remoção e até eliminação de sub-produtos formados durante o tratamento de água pelos métodos convencionais. Estas resinas trocadoras de íons com propriedades magnéticas são resinas poliacrílicas macroporosas com porosidade variando de moderada a alta, tamanho de partícula em torno 150  $\mu\text{m}$ , resultando em uma área específica elevada e conseqüente aumento da velocidade de troca iônica (Slunjski et al., 2002; Singer et al., 2002).

No Brasil, ainda não foram encontrados relatos na literatura da utilização desta nova tecnologia de resinas magnéticas trocadoras de íons em estações de tratamento de água.

## 2. Revisão bibliográfica

Diversos métodos para produção de partículas poliméricas pelo processo de polimerização heterogênea são conhecidos atualmente, entre esses estão a polimerização em emulsão, emulsão em ausência de emulsificante, dispersão, precipitação e suspensão (Dowding et al., 2000). Dentre esses métodos, o mais adequado para obtenção de esferas poliméricas na faixa de 5 a 1000  $\mu\text{m}$  é o processo de polimerização em suspensão (Badyal et al., 2004).

As polimerizações em suspensão são normalmente iniciadas pelo mecanismo via radical livre a partir da decomposição térmica de um iniciador, sendo esse iniciador solúvel na fase que contém os monômeros. A fase orgânica, constituída por uma mistura de monômeros, iniciador e diluentes orgânicos, é dispersa, por meio de agitação mecânica, sob a forma de gotas esféricas em uma fase aquosa (Figura 1). A solubilidade do polímero formado no meio dispersante também costuma ser muito baixa e, além disso, é necessária a adição de pequenas quantidades de um estabilizador para impedir a coalescência e a fragmentação das gotículas durante a polimerização. A distribuição inicial dos tamanhos das gotículas e, conseqüentemente, das pérolas poliméricas formadas, depende do equilíbrio entre a fragmentação e a coalescência dessas gotículas. Esse balanço, por sua vez, é controlado pela velocidade do agitador utilizado, pela fração do volume da fase que contém os monômeros e o tipo e concentração do estabilizador utilizado. Sais inorgânicos hidrossolúveis também são utilizados nas polimerizações em suspensão, como aditivos para diminuir a solubilidade da fase dispersa (efeito “salting-out”) que pode conter, além de monômeros, compostos orgânicos como diluentes e o iniciador de polimerização. Além disso, esses sais aumentam a tensão interfacial estabilizando a dispersão das gotas de monômero. Durante a polimerização, ocorre um processo de separação de fases, originando uma fase rica em polímero e outra rica em diluente. O polímero precipita na forma de esferas, separando-se como um aglomerado de microesferas. Em seguida, ocorre a ligação das microesferas pela polimerização dos monômeros residuais que as solvatam. Se o polímero for solúvel no monômero ocorre a formação de um gel no interior das gotículas no início da conversão, levando à formação de esferas mais rígidas quando o processo de conversão terminar. Se o polímero for insolúvel no monômero ocorrerá a precipitação no interior das gotículas que resultará na formação de partículas opacas (Cardoso et al., 2004; Tavares Filho, 2004; Okay, 2000; Dowding et al., 1998; Dowding et al., 2000; Dowding et al., 2001).

A característica mais importante das polimerizações em suspensão é o controle da distribuição final do tamanho das partículas, que depende do tipo de monômero, da variação da viscosidade da fase dispersa com o tempo, do tipo e da concentração do estabilizador e das condições de agitação do reator (Lima et al., 1997).

As maiores vantagens das polimerizações em suspensão em relação aos outros processos de polimerização heterogênea são a facilidade na remoção de calor e no controle de temperatura, a baixa viscosidade, os baixos níveis de impurezas no produto formado, os baixos custos de separação e a obtenção de partículas poliméricas na forma de pérolas, cujo tamanho pode ser controlado. Como desvantagens, têm-se problemas com desperdício de água, formação de polímeros nas paredes do reator e agitação.

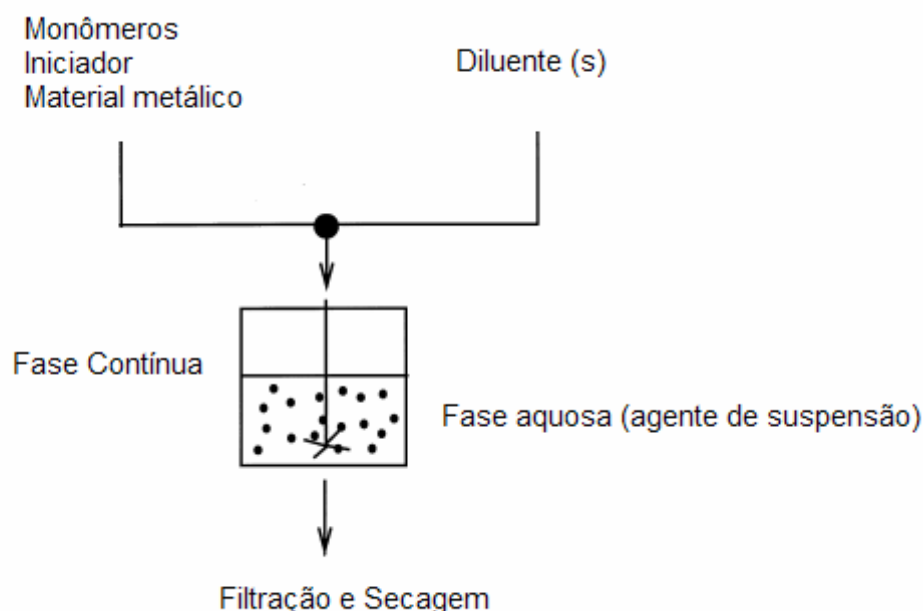


Figura 1– Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão para produção de pérolas (Okay, 2000).

Ainda não é bem entendido por que a separação de fase, durante a formação da estrutura reticulada, é a principal responsável pela formação da estrutura porosa no estado seco. Para obtenção das estruturas macroporosas, a separação de fases deve ocorrer durante o processo de reticulação (Okay, 2000).

A estrutura física e as propriedades dos copolímeros macroporosos ampliaram as possibilidades de suas aplicações, não somente dentro do campo da troca iônica, mas

também em novas áreas de aplicação como adsorção de compostos orgânicos, cromatografia em fase gasosa, cromatografia de permeação em gel, catálise, síntese orgânica e biotecnologia (Rabelo, 1993; Santa Maria et al., 2003; Ahmed et al., 2004). Devido à grande variedade de aplicações, a utilização de polímeros reticulados macroporosos não se limita exclusivamente aos copolímeros de estireno e divinilbenzeno. O desenvolvimento de suportes poliméricos macroporosos a partir de monômeros vinílicos que contêm grupos substituintes ionizáveis ou quimicamente ativos têm merecido atenção especial, principalmente, para se reduzir ou evitar as transformações químicas usualmente realizadas em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno (Rabelo, 1993).

Os mecanismos de formação de estruturas macroporosas independem da estrutura polimérica. Entretanto, em função das condições reacionais, um mesmo copolímero pode ser obtido com diferentes tipos de morfologia (Rabelo, 1993; Santa Maria et al., 2003).

Existem, na literatura, algumas propostas para se explicar os mecanismos de formação das estruturas porosas. Os mais comumente aceitos relatam um processo de formação em três estágios.

De acordo com Kun e Kunin (1968), na polimerização dos monômeros em suspensão aquosa, cada gota de fase orgânica (monômeros e diluentes) pode ser considerada como uma polimerização em massa individual que resulta em uma pérola de copolímero. Durante os primeiros estágios da polimerização, formam-se cadeias poliméricas com grupos vinila pendentes. Com o progresso da polimerização, são formados microgéis com ligações cruzadas intramoleculares e cadeias lineares de alto peso molecular que são ainda solúveis no sistema monômero-diluyente. Em seguida, ocorre uma separação de fases inicial que origina uma fase rica em copolímero e uma fase diluyente com baixa concentração de polímero. Os monômeros ficam distribuídos entre as duas fases. Como os microgéis precipitados são constituídos de cadeias de polímero bastante solvatadas e com baixo grau de ligações cruzadas, eles podem se comportar como líquidos. Desse modo, a tensão interfacial na fase rica em polímero produz formas esféricas de mais baixa energia, tal que o copolímero precipita na forma de microgéis esféricos. Em uma dada conversão, ocorre a macrogelação, isto é, a interligação dos microgéis. O primeiro estágio na formação da estrutura porosa é, então, a produção e aglomeração de microesferas do tipo gel. O segundo estágio do processo é a interligação das microesferas através da polimerização dos monômeros que solvatam as cadeias poliméricas. Embora as características dos poros dependam da formação das microesferas no primeiro estágio, a estrutura não-gel é formada somente no segundo estágio. Durante esse estágio, a



concentração de monômeros na fase diluente sofre uma redução considerável e os aglomerados de microesferas ficam separados por gotas de diluentes. No terceiro estágio, o monômero residual pode ser polimerizado pelo aquecimento da mistura reacional para remoção do diluente por destilação (Kangwansupamonkon et al., 2001; Teixeira et al., 2001; Tavares Filho, 2004).

Sederel e De Jong (1973) descreveram, de forma resumida, a formação de estruturas macroporosas. No primeiro estágio, o copolímero precipita na forma de microgéis, onde as cadeias poliméricas estão bastante solvatadas pelas moléculas do monômero. Com a conversão dos monômeros em copolímeros, as cadeias poliméricas vão se tornando cada vez menos expandidas e mais emaranhadas. Esses emaranhados de cadeias poliméricas são chamados núcleos e constituem a fase gel dos copolímeros macroporosos. Com o decorrer da polimerização, os núcleos se aglomeram e formam as microesferas. As microesferas, por não serem estruturas totalmente compactadas, podem apresentar estrutura não gel na forma de micro e mesoporos. No segundo estágio, as microesferas se aglomeram de forma que as gotas de diluente impedem a compactação da estrutura. Os espaços entre as microesferas e suas aglomerações são chamados macroporos. No terceiro estágio, ocorre a fixação dos aglomerados através da polimerização dos monômeros residuais e a contração da estrutura macroporosa com a retirada do diluente (Teixeira, et al., 2001; Tavares Filho, 2004).

Okay (2000) menciona em seu trabalho que copolímeros reticulados exibem diferentes estruturas e propriedades dependendo da quantidade de agente reticulante e do tipo e da quantidade de diluente utilizado. Na ausência de diluente e com pequena quantidade de reticulador, formam-se géis não homogêneos devido ao fato de que o agente reticulante, por possuir, pelo menos, dois grupos vinílicos, terá reatividade duas vezes maior que o monômero monovinílico. Como consequência, as moléculas do reticulador são incorporadas nas cadeias do copolímero em crescimento muito mais rapidamente que as moléculas de monômero, de modo que o retículo final exibirá uma alta concentração de ligações cruzadas. Dessa forma, as regiões reticuladas formadas logo no início da polimerização são mais reticuladas do que as formadas no final do processo. Já com a utilização de um bom solvente, o gel formado terá uma estrutura expandida (muito enovelada). Normalmente, bons solventes produzem estruturas com poros pequenos enquanto que maus solventes produzem estruturas com poros grandes (Vlad et al., 1996; Tavares Filho, 2004).

A estrutura morfológica exerce grande influência no desempenho dos polímeros reticulados em suas diferentes aplicações. Para adsorventes de compostos orgânicos, tanto a estrutura química como a porosidade afetam diretamente a capacidade total e a seletividade da adsorção (Rabelo, 1993; Dragan et al., 2004).

Usualmente, os poros de adsorventes e catalisadores são classificados como: microporos (diâmetro  $< 20 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20\text{-}500 \text{ \AA}$ ) e macroporos ( $> 500 \text{ \AA}$ ). Na literatura, os copolímeros macroporos não são bem definidos de modo que alguns autores preferem usar o termo “macrorreticular” para indicar a existência de uma porosidade não-gel (Rabelo, 1993).

Aglomerados de micropartículas de vários tamanhos dentro dos poros dos copolímeros são responsáveis pela larga distribuição de tamanho de poros. Os poros, na verdade, são vazios irregulares entre os aglomerados que são interconectados (Okay, 2000).

O volume total dos poros no material reticulado, bem como a distribuição dos tamanhos dos poros, podem ser variados pela modificação das condições experimentais durante a síntese. A dependência das propriedades das estruturas porosas nos parâmetros de síntese permite a obtenção de materiais sob medida para aplicações específicas (Dragan et al., 2004; Fubler et al., 2002; Okay, 2000).

As estruturas porosas começam a ser formadas quando uma quantidade de diluente e reticulador atingem um valor crítico. O poder solvatante do diluente tem um efeito crítico na estrutura porosa do copolímero macroporoso. Existem três métodos principais para a preparação de copolímeros reticulados de estireno e divinilbenzeno (Okay, 2000):

- Polimerização com adição de um diluente solvatante tal como tolueno ou dicloroetano que produzem esferas com diâmetro de poros pequeno, uma considerável área específica e volume de poros relativamente pequeno. A distribuição de tamanho de poros do retículo é caracterizada pela presença de micro e mesoporos.
- Polimerização com adição de um diluente não solvatante tal como n-heptano ou álcoois resulta em grandes volumes de poros, um diâmetro de poros relativamente grande e área específica variável. A distribuição dos tamanhos dos poros do retículo é caracterizada pela presença de meso e macroporos.

- Polimerização com adição de um polímero linear tal como um poliestireno produz resinas com área baixa específica e com macroporos.

Uma variedade muito grande de estudos tem sido relatada na literatura sobre os efeitos de vários diluentes na formação dos poros de polímeros reticulados por copolimerização via radicais livres. O ciclo hexanol, por exemplo, é um dos mais eficientes diluentes para obtenção de estruturas com elevada porosidade, mesmo em pequenas quantidades de agente de reticulação. (Vlad et al., 1996; Poinescu & Vlad 1997; Rabelo & Coutinho 1994; Riqueza et al., 2004).

O tipo de diluente também interfere na aparência da superfície das pérolas obtidas. Decréscimos no poder solvatante do diluente alteram superfícies lisas para rugosas passando a apresentar canais largos e irregulares (Wojaczynska & Kolarz 1995; Poinescu & Vlad 1997; Okay, 2000; Ahmed et al., 2004).

Misturas de solventes em diversas composições também são utilizadas para se obter materiais com porosidade controlada. A formação das estruturas porosas não depende apenas da afinidade de cada solvente pelo copolímero, mas também da interação entre os solventes. Interações específicas entre os diluentes podem explicar os efeitos de cosolvência observados em sistemas constituídos por solventes aromáticos polares e heptano (Rabelo & Coutinho 1993, 1994; Rabelo et al., 1994; Coutinho et al., 1998).

Diversas combinações entre o diluente polimérico têm sido investigadas na formação de estruturas de estireno e divinilbenzeno. Em quantidades fixas de divinilbenzeno, a área específica e o volume dos poros das partículas poliméricas, usando apenas poliestireno linear como diluente, são muito menores que as das partículas preparadas com uma mistura de diluente polimérico e bom solvente ou diluente polimérico e mau solvente como diluentes. O peso molecular e a distribuição do peso molecular dos diluentes poliméricos afetam significativamente a estrutura das partículas. Por exemplo, decréscimo no peso molecular do diluente polimérico com bom ou mau solvente altera a distribuição no tamanhos dos poros, levam à formação de poros pequenos, aumentam a área específica, enquanto o volume total dos poros permanece constante (Rabelo et al., 1995; Wojaczynska & Kolarz 1995; Iayadene, et al., 1996; Okay, 2000).

Em um dado grau de diluição do monômero e para um determinado diluente, a porosidade aumenta com o aumento da proporção de divinilbenzeno (DVB). O máximo valor de porosidade total, que pode ser alcançado para uma dada diluição de monômero, pode ser avaliado de acordo com as condições reacionais. O aumento da área específica

dos retículos porosos é um indicador de que o número de microporos aumentou com o aumento da quantidade de DVB. Um alto teor de DVB é necessário para se obter uma alta área específica. Por exemplo, na presença de tolueno como diluente, copolímeros com área específica tão alta quanto  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$  podem ser obtidos usando 70 mol % de DVB. Quando a quantidade de DVB diminui, o tamanho das microesferas diminui e tendem a se fundir (Rabelo et al., 1995; Wei et al., 2005; Howdle et al., 2000; Okay, 2000).

A relação entre estrutura porosa e temperatura é consequência do aumento da velocidade de decomposição do iniciador devido ao aumento da temperatura. Quanto maior for a temperatura reacional, maior será o número de radicais livres gerados por unidade de tempo e maior o número de núcleos e microesferas formadas. Aumentando o número de núcleos e microesferas necessariamente diminuirá o seu tamanho, de modo que pequenos vazios aparecerão no copolímero final. Elevações na temperatura também podem ocasionar um aumento no poder solvatante do diluente e contribuir para formação de poros pequenos na estrutura (Okay, 2000).

Observou-se que, embora o volume total de poros não sofra alteração significativa entre 60 e 90°C, a distribuição de tamanhos dos poros varia significativamente. Aumento na temperatura leva à formação de poros pequenos. Visto que a área específica é determinada, principalmente, pelo número de poros pequenos, um aumento na temperatura de polimerização ocasionará aumento na área específica (Okay, 2000).

Como as polimerizações em suspensão ocorrem dentro das gotas do monômero, geralmente é necessário o uso de um iniciador solúvel na fase orgânica que é usualmente ativado termicamente (AIBN, peróxido de benzoíla), embora as reações de polimerização em suspensão possam também ser iniciadas usando ultrassom ou luz ultravioleta. Outros iniciadores que podem ser utilizados incluem o peroxidicarbonato de dietila e o peroxineodecanoato de etila (Dowding et al., 2000).

A concentração e o tipo do iniciador usado para um dado monômero podem afetar a cinética da reação e a morfologia das partículas formadas. Polimerizações utilizando dois tipos diferentes de iniciadores (AIBN e peróxido de benzoíla) mostraram que o iniciador não afeta apenas o tamanho final das pérolas formadas, mas também o tamanho dos poros. Foram obtidos maiores tamanhos de poros em sistemas que utilizaram peróxido de benzoíla do que naqueles onde foi utilizado AIBN (Dowding et al., 2000).

As concentrações de iniciador normalmente usadas ficam na faixa de 0,1 a 0,5% em peso (em relação aos monômeros), entretanto já foi observado que reduções na quantidade do iniciador adicionado em torno de 15% são satisfatórias desde que o iniciador seja

adicionado em partes durante a reação (Dowding et al., 2000). Além disso, quando se aumenta a velocidade de decomposição do iniciador, principalmente em sistemas que utilizam o AIBN, ocorre um decréscimo no tamanho dos poros para uma dada temperatura de polimerização, devido ao aumento na velocidade de polimerização (Okay, 2000).

Estabilizadores ou agentes de suspensão poliméricos típicos são copolímeros de álcool vinílico e acetato de vinila formados da hidrólise parcial de 80 a 95% do poli(acetato de vinila), polivinilpirrolidona, sais de polímeros de ácido acrílico, éteres de celulose e gomas naturais (Dowding et al., 2000).

As propriedades estabilizantes de tais polímeros são influenciadas por fatores como o peso molecular, a composição e a estrutura do copolímero. A ação do estabilizante é influenciada por sua estrutura química (Dowding et al., 2000).

Os estabilizadores de suspensão atuam aumentando a viscosidade da fase aquosa e, conseqüentemente, melhorando a dispersão. Esses agentes formam um filme que envolve a superfície da partícula, evitando a coalescência e a aglomeração (Lima et al., 1997). Certos estabilizadores poliméricos, em particular éteres de celulose modificada, também têm o efeito de reduzir a possibilidade de ocorrência de polimerização por emulsão na fase contínua, o que poderia resultar na formação de partículas de látex (Dowding et al., 2000).

A eficiência dos agentes de suspensão na estabilização não depende apenas do decréscimo da tensão interfacial, mas também das propriedades mecânicas do filme protetor (Lima et al., 1997).

Estabilizadores inorgânicos também podem ser utilizados como agentes de suspensão das gotas formadas durante a polimerização em suspensão. Vários compostos inorgânicos podem ser utilizados como o carbonato de cálcio, sulfato de bário, hidróxido ou óxido de alumínio e vários tipos de argilas. Além disso, partículas inorgânicas apresentam menor custo que os estabilizantes poliméricos. Surfactantes também podem ser adicionados em baixas concentrações para aumentar a eficiência do estabilizador, controlando a adsorção de partículas na interface fase orgânica/fase aquosa (Dowding et al., 2000).

Os fatores mais importantes nas polimerizações em suspensão são a geometria e o tamanho do reator, tipo e tamanho do agitador, entre outros. O tamanho das esferas obtidas no reator de polimerização é influenciado pela tensão interfacial, forças adesivas e tensão viscosa devido à deformação das pérolas. Embora os parâmetros cinéticos nas polimerizações em suspensão não sejam afetados pelos tipos de sistema de agitação, as aglomerações e quebras das esferas são muito afetadas (Lima et al., 1997). O equilíbrio

entre a aglomeração e a quebra das partículas formadas depende de homogeneização constante. O controle de aglomeração e quebra é crítico para a produção de pérolas de tamanho uniforme. No reator, a aglomeração e a quebra ocorrem em diferentes regiões. A aglomeração ocorre na região de circulação, onde a velocidade de cisalhamento é mais baixa e o processo de quebra ocorre nas regiões onde a velocidade de cisalhamento é elevada (Dowding et al., 1997). A velocidade de agitação está intimamente relacionada com o tamanho das pérolas que serão formadas. Velocidades elevadas formarão preferencialmente pérolas pequenas enquanto que baixas velocidades levarão à formação de pérolas maiores.

Diversas matrizes poliméricas podem ser obtidas pelas técnicas convencionais para incorporação de materiais magnéticos. Entretanto, as micropartículas baseadas no copolímero estireno/divinilbenzeno são as mais utilizadas devido ao bom controle morfológico e à facilidade de obtenção pela técnica da polimerização em suspensão. No entanto, deve-se levar em conta que a complexidade desse processo de suspensão pode causar problemas de contaminação ambiental devido aos agentes empregados no sistema de polimerização (solventes, diluentes, agentes de suspensão, monômeros residuais) (Martin et al., 2004a; Santa Maria et al., 2003; Yang et al., 2005a; Yang et al., 2005b). Entretanto, quando o objetivo é a obtenção de partículas poliméricas nanométricas, a polimerização em emulsão é a mais apropriada. Neste trabalho, serão abordadas apenas a síntese de copolímeros com propriedades magnéticas obtidos pela técnica de polimerização em suspensão.

Dentre os diversos métodos de incorporação de partículas metálicas em copolímeros, temos a redução de complexos formados pelo polímero e o íon metálico, a incorporação física ou a deposição química do metal nas microesferas poliméricas previamente preparadas. Entre os métodos de incorporação citados, a deposição química do metal aparece como o mais eficiente e conveniente para o controle morfológico, distribuição das partículas metálicas e para as propriedades finais das partículas (Martin et al., 2004a; Wang et al., 2000b). Investigações sobre a preparação de partículas poliméricas metálicas por deposição química são bastante limitadas. Investigações sistemáticas são necessárias para se obter maiores informações sobre a preparação, tamanhos e dispersão das partículas metálicas, interação entre o metal e a superfície das microesferas poliméricas e rotas para se aumentar a estabilidade da superfície das partículas metálicas a fim de se evitar a oxidação e a aglomeração (Wang et al., 2000b).

Um grande problema que as estações de tratamento de água enfrentam atualmente está relacionado com a qualidade da água que é recebida para ser tratada. Águas com diversos tipos de matérias orgânicas naturais (NOM), em diferentes teores, afetam a qualidade e o desempenho das estações de tratamento. Outras características apresentadas nas águas de alimentação são os níveis elevados de cor e turbidez, bem como a formação de sub-produtos de desinfecção (DBPs) como é o caso dos compostos organoclorados e tri-halometanos (THMs). Esses compostos são formados através de reações entre o ácido hipocloroso (HOCl) e a matéria orgânica natural (NOM), em presença ou ausência de bromo e apresentam atividade potencialmente cancerígena. As resinas magnéticas trocadoras de íons (MIEX) possuem, dentro de sua estrutura, um componente magnético que permite que elas funcionem como ímãs individuais. A resina MIEX é uma resina de troca aniônica forte, portanto, é capaz de trocar íons fracos de ácidos orgânicos (base conjugada) em pH neutro na maioria das águas naturais. A alta seletividade das resinas contendo grupos de troca aniônica por íons orgânicos carregados (base conjugada dos ácidos) permite que esses íons sejam efetivamente removidos (Figura 2) (Souza, F.S. 2004).

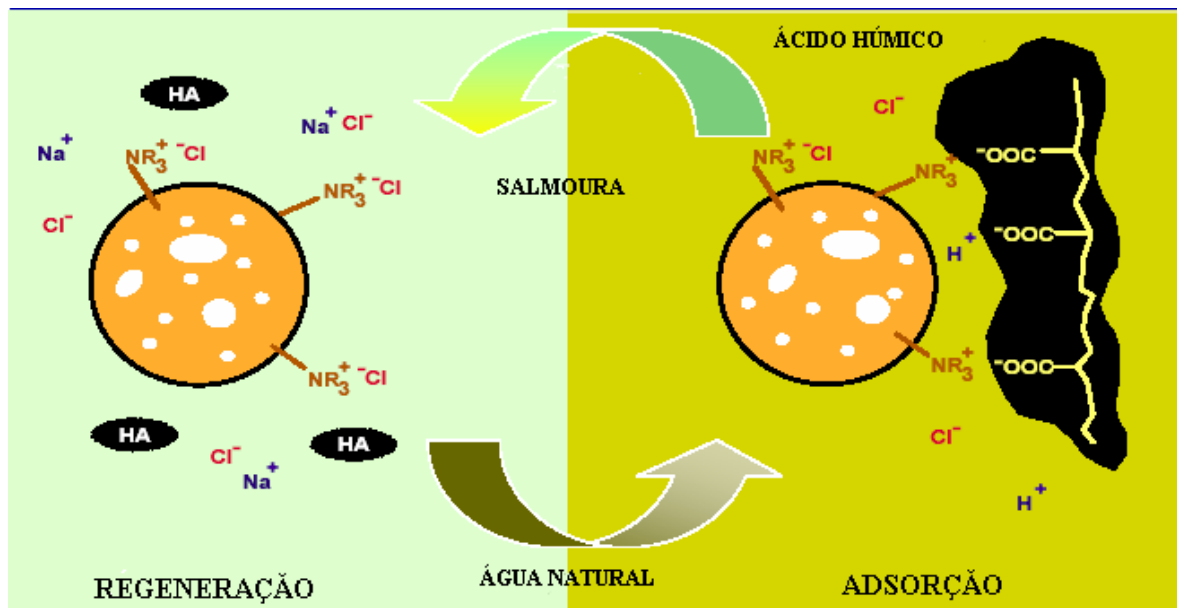


Figura 2 – Remoção química da matéria orgânica natural pela resina magnética trocadora de íons (MIEX) (Souza, F.S. 2004)

A remoção de actinídeos de águas residuais, utilizando a técnica conhecida como separação magnética de alto gradiente (HGMS), tem evoluído significativamente nos últimos anos. Nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com a superfície revestida com fina camada polimérica têm sido largamente utilizadas. Compósitos baseados em magnetitas estáveis devem ser física e quimicamente planejados para suportar tecnologias de limpeza por remediação dos derramamentos de óleo em águas, utilizando processos baseados em HGMS (Rabelo et al., 2001; Rodriguez et al., 2002).

A remoção de metais de transição de águas residuais (sub-produtos em vários processos industriais) também tem merecido destaque. Metais como cobalto e manganês, gerados por reatores nucleares como produtos de fissão são emissores de radiação gama e sua remoção dos rejeitos de águas radioativas é muito importante. Os processos de troca iônica convencionais têm sido usados, contudo esses processos apresentam restrições tais como a estabilidade térmica baixa e a degradação das propriedades das resinas trocadoras, quando submetidas à radiação elevada. Recentemente, resinas de troca iônica convencionais foram substituídas em parte por adsorventes inorgânicos. Esses materiais também não foram satisfatórios, pois apresentavam resistência mecânica inferior as resinas iônicas. Assim, alguns pesquisadores propuseram a utilização de adsorventes inorgânicos metálicos dispersos em matriz polimérica e, com esse novo sistema, foram atingidos níveis de remoção de metais pesados muito maiores do que os que vinham sendo obtidos (Kim et al., 2001).

Um novo tipo de partícula polimérica adsorvente foi recentemente descrito na literatura. Consiste de um miolo formado por uma microesfera magnética de aço inoxidável e o copolímero de estireno/divinilbenzeno cobrindo o metal com uma camada fina. Essas partículas apresentam algumas vantagens sobre as resinas magnéticas trocadoras de íons já existentes: a camada polimérica é muito fina, de modo que são criados apenas poros pequenos. Além disso, devido ao miolo de aço inoxidável, essas partículas toleram condições químicas e mecânicas mais severas do que aquelas que utilizam magnetita ou outros óxidos de ferro, usualmente utilizados na confecção de partículas magnéticas. As propriedades magnéticas das partículas são melhores dos que as embebidas em óxidos de ferro. As partículas não precisam estar imersas em qualquer líquido para que suas características magnéticas sejam mantidas. Posteriormente, a resina magnética obtida foi transformada em uma resina magnética catiônica através do processo de sulfonação (Martin et al., 2004a; b).



Resinas magnéticas trocadoras catiônicas e aniônicas com superfície polimérica e miolo magnético são utilizadas para remoção de contaminantes em sistemas aquosos com o benefício de se evitar a corrosão metálica e posterior contaminação da água durante o processo de purificação. Entretanto, ocorrem casos onde esse material magnético, durante a polimerização em suspensão, migra do interior da pérola para sua superfície. Para se evitar isso, faz-se a modificação química da superfície da magnetita, ou seja, uma graftização com ácido oleico. Assim, ocorre o aumento da afinidade da magnetita pela fase orgânica e também diminui a tendência de aglomeração das partículas magnéticas, indesejável porque prejudica as propriedades magnéticas do material final. Lee et al. (2003) descrevem a síntese de um copolímero obtido pela reação do estireno e divinilbenzeno na presença de magnetita e com posterior modificação química, sulfonação e quaternização com trimetilamina, para formação de resinas trocadoras catiônicas e aniônicas, respectivamente. Comparando-se as microesferas poliméricas obtidas com magnetita modificada ou não com ácido oléico, a média de magnetização da primeira é 03 vezes maior que a da última, indicando que a utilização do ácido oleico foi efetiva na redução das perdas de material magnético.

Santa Maria et al (2003a) utilizou o copolímero de estireno-divinilbenzeno como suporte para incorporação de ferro. Avaliou o efeito dos diferentes tipos de agentes porogênicos e da quantidade do agente de reticulação quanto às propriedades físicas e magnéticas. Concluiu que os diluentes inertes afetam a distribuição das partículas de ferro na superfície das pérolas poliméricas. Também concluiu que as partículas de ferro ficaram distribuídas apenas na superfície da matriz polimérica, provavelmente devido à elevada tensão superficial das gotas de óxido de propileno utilizado como diluente porogênico que impedem a entrada das partículas de ferro para o interior das pérolas. Quanto aos aspectos morfológicos, foram observados dois comportamentos distintos: pequenas partículas de ferro distribuídas aleatoriamente na superfície das pérolas e alguns pontos de aglutinação foram observados em determinadas regiões na superfície, sendo que em outras regiões não se observam partículas magnéticas. Isso pode ser explicado pela diferença de viscosidade nos dois tipos de composições utilizadas nos processos de polimerização (Figura 3).



Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura de 02 pérolas distintas de um mesmo copolímero apresentando diferente incorporação de material magnético (Santa Maria et al., 2003)

A copolimerização do acetato de vinila, divinilbenzeno, magnetita e ácido oleico forma uma matriz polimérica magnética utilizada como suporte para enzimas. A lipase “cândida cylindracea lípase” (CCL) imobilizada no material magnético apresentou um aumento em sua estabilidade térmica e boa durabilidade. Quatro tipos de microesferas poliméricas magnéticas foram sintetizadas e todas apresentaram baixa histerese (fenômeno que causa o atraso entre a densidade do fluxo magnético (B) e o campo magnético (H), gerando magnetização residual no composto após a retirada de um campo magnético externo), demonstrando comportamento típico de superparamagnetismo (ausência de histerese) (Figura 4) (Guo et al., 2003).

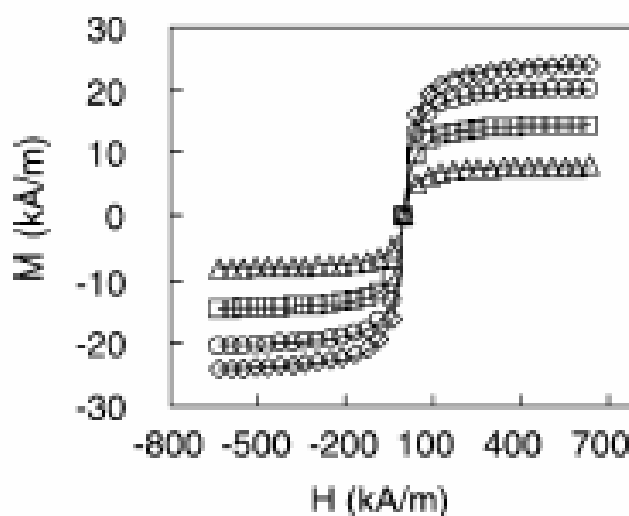


Figura 4 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente (Guo et al, 2003).

Microesferas magnéticas de quitosana (polissacarídeo natural) têm sido utilizadas em processos bioquímicos como suporte para evitar a má formação de biomoléculas com redução de gastos operacionais e facilidade de remoção do meio reacional através da aplicação de um campo magnético. A quitosana é bastante utilizada como suporte para transportadores magnéticos. Ela é um poliamionossacarídeo com muitas vantagens biológicas (biodegradável, biocompatível e bioativo) e propriedades químicas (policatiônico, hidrogel e contém grupos reativos como OH e NH<sub>2</sub>). Foram avaliados os efeitos da variação da velocidade de agitação e concluiu-se que o tamanho das microesferas formadas decresce com o aumento da velocidade de agitação. Isso pode ser explicado pela diferença entre as energias de transferência para as diferentes velocidades utilizadas (quando a velocidade de agitação é aumentada, ocorre o aumento da energia transferida para a reação de suspensão e a solução polimérica pode estar dispersa em pequenas gotas e o tamanho é reduzido). A razão entre a magnetita e a quitosana também foi avaliada e observou-se que aumentando a quantidade de quitosana ocorre a redução nos tamanhos das microesferas, já que a dispersão da solução de quitosana no interior das microesferas é dificultada quando se aumenta a razão entre a magnetita e a quitosana (Denkbas et al., 2002).

Chang et al (2005) também utilizaram a quitosana modificada através de carboximetilação e posterior incorporação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para remoção de íons cobalto de soluções aquosas, devido a seu elevado valor comercial. Concluíram que a remoção foi bastante efetiva com as partículas poliméricas metálicas apresentando comportamento próximo a partículas supermagnéticas.

Matrizes de estireno-divinilbenzeno sulfonadas com partículas magnéticas submicrométricas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> podem ser sintetizadas em quatro etapas: na primeira são obtidas pérolas de estireno e divinilbenzo; na segunda, essas pérolas são sulfonadas; na terceira, é feita a troca do hidrogênio do grupo SO<sub>3</sub>H por Mn<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup> ou Co<sup>++</sup> e na quarta, é feita a redução dos íons metálicos *in situ* para a obtenção de ferritas na superfície das pérolas. O teor de ferrita obtido é independente da porosidade das pérolas do copolímero utilizado. As propriedades magnéticas dependem do tamanho da ferrita obtida, sua distribuição e aglomeração na superfície das pérolas (Santa Maria et al., 2005).

Matrizes poliméricas à base de metacrilato de metila, divinilbenzeno e metacrilato de glicidila modificadas por etilenodiamina e em presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como fluido magnético, são utilizadas na adsorção de proteínas com significativo aumento de eficiência. A técnica utilizada foi a copolimerização em suspensão por pulverização

(Figura 5), já que com o método de agitação mecânica convencional da polimerização em suspensão clássica, a distribuição de tamanhos das microesferas poliméricas é normalmente larga, o que não é adequado para aplicações nos campos da biosseparação e da biomedicina. As micrografias obtidas nesse trabalho mostraram que as partículas são moderadamente uniformes com diâmetro médio de  $10\mu\text{m}$ , confirmando o benefício da suspensão por pulverização em relação à suspensão clássica. As curvas de magnetização obtidas mostraram que não houve histerese, o que significa que as microesferas magnéticas obtidas eram superparamagnéticas. A magnetização de saturação encontrada foi maior do que as obtidas em outros trabalhos similares na literatura, sugerindo que a resposta das microesferas magnéticas a um campo magnético externo será muito mais rápida (Yang et al., 2005a).

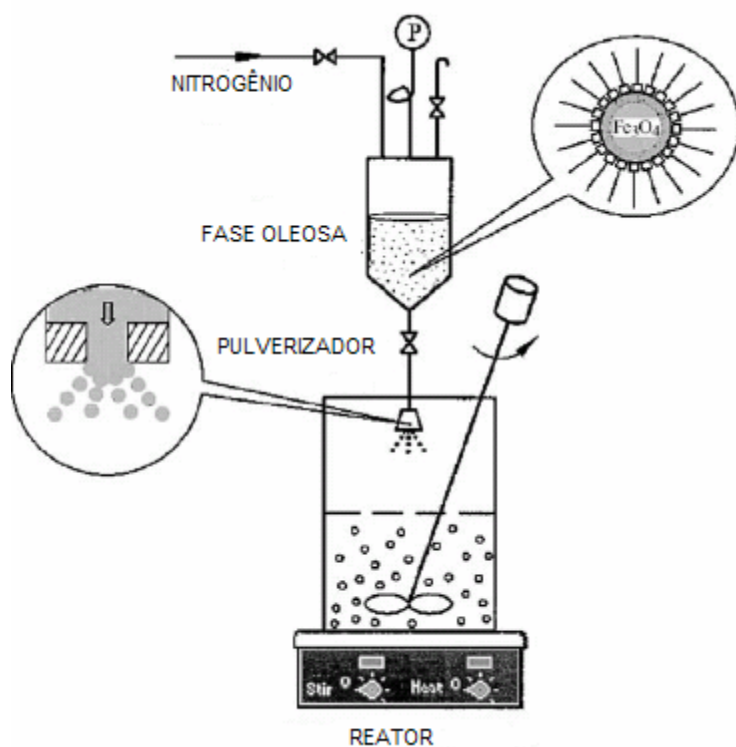


Figura 5 – Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão por pulverização (Yang, 2005a)

Em outro trabalho de Yang et al (2005b), uma matriz polimérica formada por estireno e metacrilato de glicidila foi utilizada para a imobilização de proteínas. Ela foi obtida pelo método de polimerização em suspensão por pulverização e foram avaliados os efeitos do tipo e da concentração do estabilizador e a concentração do iniciador. Foram

utilizados poli(álcool vinílico) - PVA e polivinilpirrolidona - PVP como estabilizadores e peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. Esferas magnéticas sintetizadas com 20% em peso de PVA foram mais monodispersas do que as sintetizadas com 15% em peso, enquanto que as sintetizadas com 15% e 20% em peso de PVP apresentaram dispersão muito larga (Figura 6). Pode-se concluir, então, que o PVP não foi adequado como estabilizador para este sistema reacional. Isto pode ser explicado pelo fato de que as gotas são estabilizadas principalmente com a utilização de macromoléculas não iônicas solúveis em água tais como o poli(álcool vinílico) parcialmente hidrolisado. As forças de repulsão estéricas devido à camada adsorvida de PVA na interface das gotas/água aumentam a energia interfacial, reduzindo a taxa de coalescência entre as gotas. A adição de PVA aumenta a viscosidade da fase aquosa, logo a difusão e a solvatação das gotas na fase aquosa será limitada, resultando num aumento na estabilidade das gotas e diminuindo sua agregação. Foi observado também que microesferas magnéticas sintetizadas com 5% em peso de PBO foram mais monodispersas do que as sintetizadas com 3% em peso. Isto foi devido à presença de um inibidor na reação de polimerização. A magnetita é um forte inibidor com adsorção de radicais livres durante a polimerização. Pode-se explicar isso pelo fato das gotas serem polimerizadas muito mais rapidamente em presença de altas concentrações de iniciador, que reduzem a taxa de coalescência entre as gotas. Por outro lado, as gotas se unirão para produzir grandes esferas magnéticas poliméricas, causando uma larga distribuição de tamanho de esferas magnéticas. Polimerizações sem magnetita podem ser obtidas satisfatoriamente com pequenas quantidades de iniciador (0,5% em peso). Os autores concluíram que as partículas magnéticas obtidas foram monodispersas, de pequeno tamanho (9,8  $\mu\text{m}$ ), não apresentaram histerese (superparamagnéticas) e aumentaram significativamente a capacidade de imobilização de proteínas.

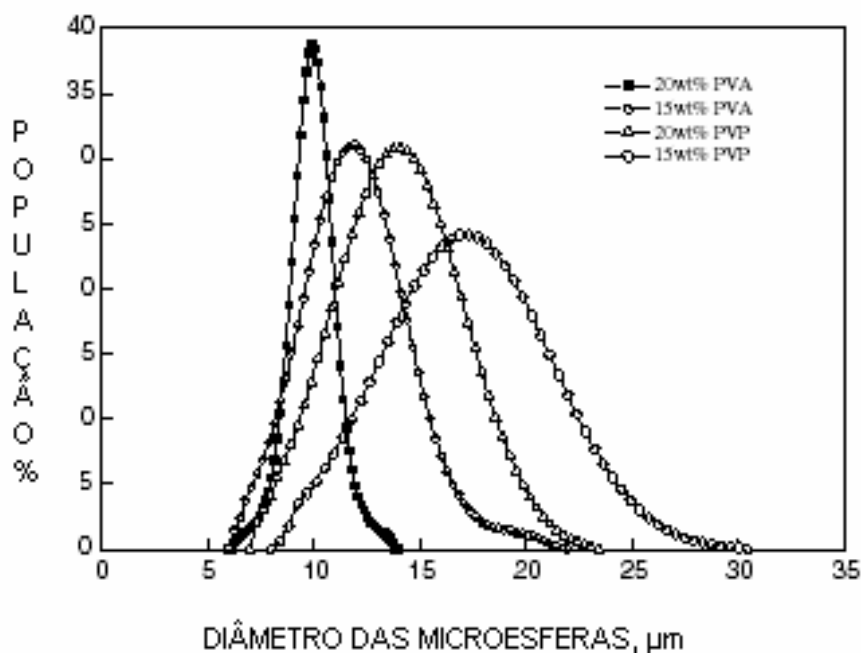


Figura 6 – Efeito do estabilizador na dispersão das microesferas poliméricas magnéticas (Yang et al., 2006)

Santa Maria et al (2004) avaliaram a influência do diluente porogênico, da velocidade de agitação e do tipo e concentração do agente de estabilização na estrutura porosa, na incorporação do material metálico (ferro) e nas propriedades físicas do compósito magnético e concluíram que o estabilizador de suspensão e o sistema diluente empregado tem grande influência na microestrutura e na distribuição das partículas de ferro na superfície das pérolas dos compósitos.

Santa Maria et al (2006) também pesquisaram a preparação do terpolímero de estireno-divinilbenzeno e monômeros acrílicos (acrilato de 2-hidroxietila e metacrilato de metila) com propriedades magnéticas e avaliaram a morfologia e a incorporação metálica na matriz polimérica. Foi observado que a introdução de um novo componente no meio reacional (ex: ferro) pode perturbar o processo de polimerização, produzindo partículas sem forma definida. Alterações nos diluentes utilizados também podem produzir alguns defeitos nas pérolas obtidas. A utilização de um bom solvente (ex: tolueno) em diferentes proporções pode afetar o tamanho das partículas obtidas. A morfologia também pode ser influenciada pela interação entre o agente de suspensão utilizado na polimerização e as partículas de ferro e dessas com os monômeros polares. Pela observação da micrografias (Figura 7), pode-se verificar as partículas de ferro incorporadas na superfície das pérolas e

a presença de aglutinação de ferro em pontos específicos. Conclui-se, então, que as partículas obtidas foram esféricas e o material metálico apresentou-se disperso e aglomerado tanto na superfície quanto na parte interna da pérola. Os dados das propriedades magnéticas mostraram que os compósitos apresentavam bom comportamento ferromagnético.

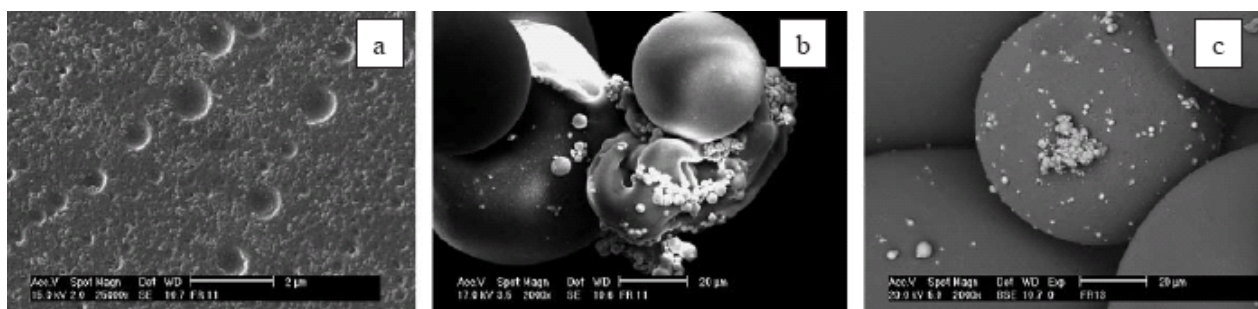


Figura 7 – Micrografias eletrônicas de varredura de copolímeros que apresentam incorporação de ferro na superfície - (a) e a aglomeração de partículas de ferro - (b) e (c).

Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização da estrutura porosa, podem ser citados a densidade, o tamanho de partícula, a área específica, o tamanho e o volume de poros. Várias técnicas foram desenvolvidas para a determinação quantitativa dessas características, sendo normalmente associadas para a obtenção de resultados conclusivos sobre a porosidade do material. Adsorção de nitrogênio e porosimetria por intrusão de mercúrio são ferramentas normalmente utilizadas para determinação da porosidade desses materiais (Deleuzel et al., 2000; Teixeira et al., 2001).

A determinação da área específica de um sólido é um dos métodos mais comumente utilizados e se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para este fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção (Teixeira et al., 2001).

O controle morfológico das partículas metálicas nos copolímeros e sua estrutura porosa podem ser ferramentas importantes nos processos de síntese e obtenção de resinas. A microestrutura, a porosidade e a distribuição das partículas metálicas na superfície ou no interior das pérolas podem ser observadas com o auxílio da microscopia (Riqueza et al., 2004; Santa Maria et al., 2004a; b). A microscopia pode ser classificada em microscopia ótica, eletrônica de varredura ou eletrônica de transmissão e cada uma dessas técnicas é

utilizada dependendo do que se deseja observar. A microscopia eletrônica tem sido amplamente utilizada para determinação do tamanho médio de partículas e distribuição das partículas magnéticas nas matrizes poliméricas (Correa, 1995).

As propriedades magnéticas dos materiais podem ser medidas através de diversas técnicas, não existindo uma técnica ou um sistema de medidas adequado para todos os experimentos. Medidas de magnetização são realizadas basicamente por três métodos distintos: através de métodos indutivos, através da força ou deslocamento quando um material é submetido a um gradiente de campo magnético e através de variação de alguma propriedade intrínseca do material tal como magneto-resistência, magneto-ótica etc. (Sampaio et al., 2000).

A espectroscopia Mössbauer é uma das técnicas empregadas para determinação de propriedades magnéticas. Esta técnica envolve a emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica sendo, portanto uma espectroscopia “nuclear”, similar à ressonância magnética nuclear. A espectroscopia Mössbauer fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada. De forma resumida, o processo ressonante consiste na emissão de radiação  $\gamma$  por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor ou absorvedor estiverem incorporados na matriz sólida. Para se compensar eventuais diferenças, os desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação  $\gamma$  seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito doppler ([www.fmt.if.usp.br](http://www.fmt.if.usp.br)).

Outra forma de se determinar as propriedades magnéticas dos materiais é através da utilização do magnetômetro de amostra vibrante (Figura 8). Desenvolvido por S. Foner em 1955 é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se por seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento (Sampaio et al., 2000).

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. Usualmente a simetria axial é usada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante ou a um motor com um sistema de polias ou engrenagens. Uma das características mais importantes do magnetômetro de amostra vibrante é que a medida de magnetização feita com o



deslocamento da amostra permite eliminar outras contribuições que não são oriundas da amostra (Sampaio et al., 2000).



Figura 8 - Magnetômetro de amostra vibrante

Materiais com propriedades magnéticas dependem dos efeitos ferromagnéticos do spin de elétrons, de forma que cada elétron girando em torno de si mesmo comporta-se como um dipolo elementar. A propriedade magnética acontece quando a quantidade de spins paralelos ultrapassa a quantidade de antiparalelos (estado de mínima energia em um sistema atômico).

Nos materiais ferromagnéticos, a variação da densidade do fluxo magnético  $B$  com o campo externo  $H$ , sugere os fenômenos de saturação e histerese. Na saturação, apesar de  $B$  e  $H$  poderem crescer “indefinidamente”, a intensidade de magnetização  $I$  se aproxima de um limite finito chamado de magnetização de saturação ( $m_s$ ), a partir do qual se esgota a capacidade do material de concentrar linhas de fluxo. Uma vez atingida a saturação, só  $H$  contribui para aumentar  $B$ . O valor de  $B$  correspondente à magnetização de saturação é chamado de indução de saturação ( $B_s$ ). A Figura 9 mostra as curvas de magnetização e os valores de  $m_s$  para o ferro, níquel e cobalto.

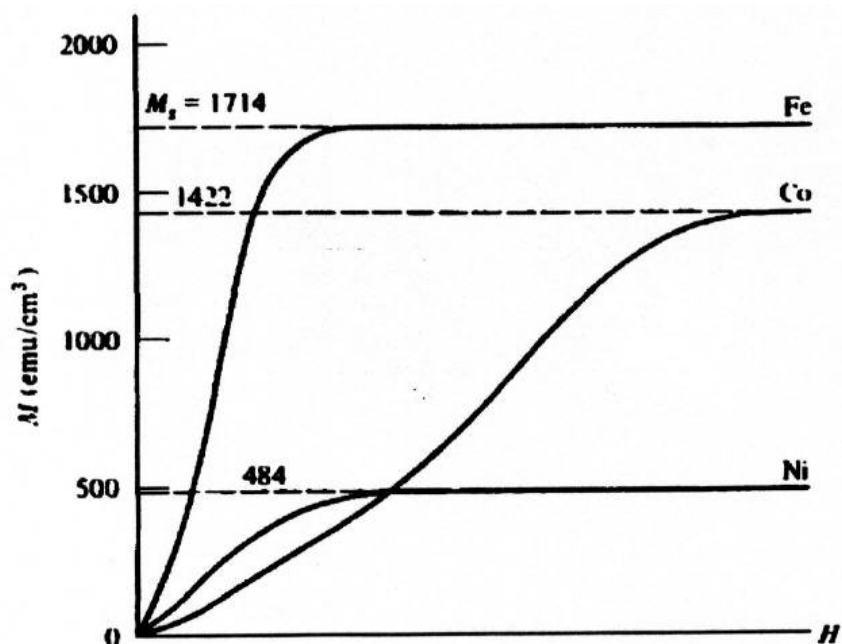


Figura 9 – Curvas de magnetização e valores de  $m_s$  para o ferro, níquel e cobalto.

Na histerese, se o campo indutor  $H$  cresce desde zero até um alto valor e depois diminui, observa-se que a curva original não é novamente descrita. Com a eliminação do campo  $H$ , a indução não volta a ser zero, mas reduz-se a um valor que recebe o nome de indução residual ou remanência ( $I_r$ ). Esta é a magnetização retida pelo material. Se, em seguida, for aplicado um campo de sentido oposto, o valor de magnetização residual decrescerá progressivamente até zero. O valor do campo reverso que anula a magnetização residual recebe o nome de coercividade ou força coerciva ( $H_c$ ). A Figura 10 mostra um ciclo de histerese.

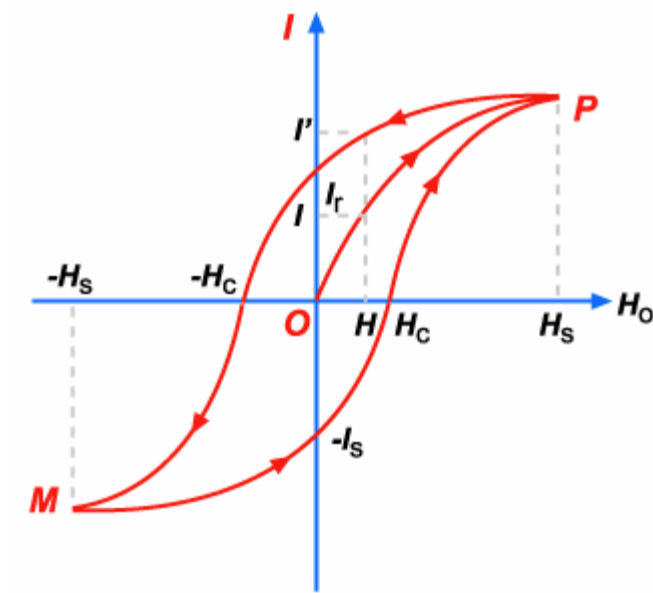


Figura 10 – Ciclo de histerese esquemático apresentando as propriedades  $H_c$ ,  $I_r$  e  $I_s$ .

### **3. Objetivo**

O objetivo desta dissertação foi a síntese de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila contendo ferro.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1 – Produtos químicos

- Acetato de sódio anidro – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Ácido clorídrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Ácido nítrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Cloreto de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Cloridrato de hidroxilamina - procedência: Merck S.A., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Divinilbenzeno - procedência: cedido por cortesia pela Nitriflex Indústria e Comércio, grau de pureza: comercial, usado como recebido
- Estireno - procedência: cedido por cortesia pela Petroflex Indústria e Comércio, grau de pureza: comercial, usado como recebido
- Etanol - procedência: Sumatex indústria e comércio ltda., grau de pureza: comercial, usado como recebido
- Ferro (Carbonyl iron powder OX coberto com 5 a 10% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - procedência: Basf The Chemical Company, grau de pureza: comercial, usado como recebido
- Gelatina – procedência: Royal produtos alimentícios Ltda, grau de pureza: comercial
- Heptano - procedência: Isofar – Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Metacrilato de metila - procedência: cedido por cortesia pela Metacril do Brasil S.A., grau de pureza: comercial, usado como recebido
- Peróxido de benzoíla - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Sulfato de ferro II e amônio - procedência: Merck S.A., grau de pureza: P.A., usado como recebido

- Tolueno - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- 1,10 fenantrolina monohidratada – procedência: Merck S.A., grau de pureza: P.A., usado como recebido
- 2-hidroxietilcelulose (HEC, cellosize QP-100MH) – procedência: Union Carbide, grau de pureza: comercial., usado como recebido

## 4.2 – Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Agitador mecânico IKA, modelo Rw 20.n
- Balança Analítica Marte, sensibilidade de 0,01 mg.
- Balança Analítica Marte, modelo AM-220, sensibilidade de 0,01 mg.
- Balança Analítica Bosch, modelo S 2000, sensibilidade de 0,1 mg.
- Bateria de Destilação
- Espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Analyst 300.
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Perkin-Elmer (FTIR), modelo Spectrum One.
- Espectrofotômetro Fentom, modelo 600S.
- Magnetômetro de Amostra Vibrante, modelo AGGPAR 4500
- Microscópio Eletrônico de Varredura Philips, modelo XL-30
- Microscópio Ótico Olympus, modelo MIC-D
- Peneirador Granulotest, composto de peneiras com aberturas de 0,300 a 0,075 mm.
- Placa agitadora e aquecedora, modelo Ceramag Midi
- Medidor de pH, Digimed, modelo DM 20
- Transformador Variador de Voltagem STP, tipo ATV-215-M

### 4.3 – Procedimentos

#### 4.3.1 – Síntese do copolímero de STY-DVB-MMA

O copolímero STY-DVB-MMA foi sintetizado pela técnica de polimerização em suspensão convencional na presença de diluentes inertes, utilizando-se um balão de três bocas, imerso em um banho de silicone com temperatura controlada, equipado com um agitador mecânico e condensador (Figura 11).

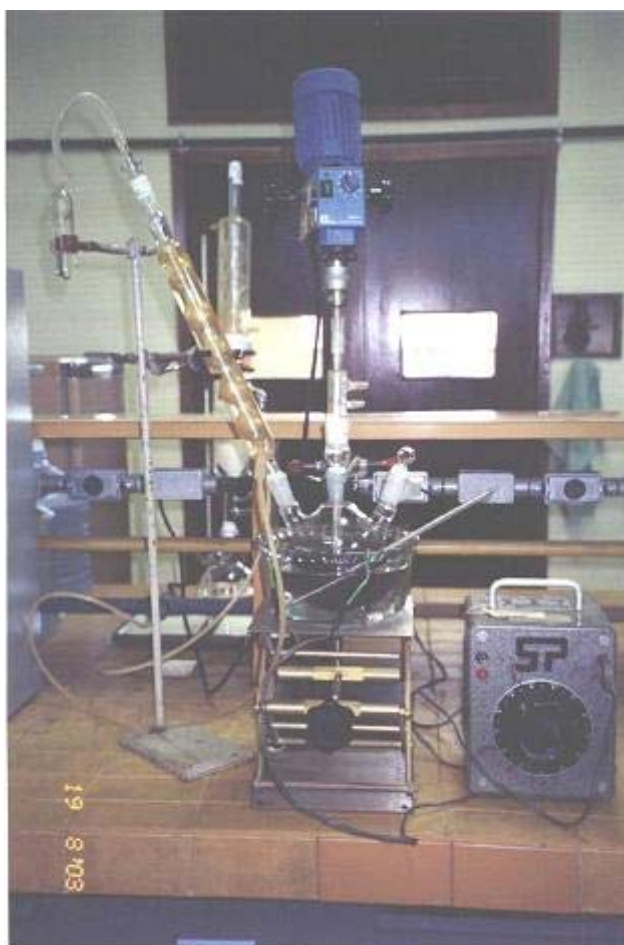


Figura 11 – Aparelhagem de polimerização

#### 4.3.2 – Preparo da fase aquosa

A fase aquosa (FA) foi preparada de maneira que seu volume final correspondesse a quatro vezes o volume da fase orgânica. No preparo da fase aquosa, foram utilizadas 2,0 g de gelatina (1% p/v) e 4,0 g de cloreto de sódio (2% p/v). A gelatina e o cloreto de sódio foram dissolvidos juntos, à temperatura ambiente e sob agitação constante durante aproximadamente 24 horas. Em apenas 01 reação, a fase aquosa foi composta de 1,0 g de gelatina (0,5% p/v), 1,0g de 2-hidroxietilcelulose (0,5% p/v) e 4,0 g de cloreto de sódio (2% p/v).

#### 4.3.3 – Preparo da fase orgânica

A fase orgânica (FO) foi preparada à temperatura ambiente, sob agitação constante através da diluição do iniciador peróxido de benzoíla (PBO) na concentração de 1% em relação ao número de moles totais de monômeros (estireno – STY, divinilbenzeno – DVB e metacrilato de metila – MMA), diluentes (n-heptano e tolueno) e material magnético (ferro) na concentração de 10% (p/v) em relação ao volume total de monômeros. A relação percentual dos diluentes Tol/Hep expressa em volume foi de 70/30.

#### 4.3.4 – Polimerização

Os monômeros, juntamente com os diluentes e o ferro, foram adicionados ao balão de três bocas e pré-polimerizados a 80°C por 20 minutos, sob agitação magnética de 480 rpm. Em seguida, adicionou-se a fase aquosa previamente preparada e aqueceu-se a mistura reacional a 80°C por 24 horas. Ao término da reação, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente.

#### 4.3.5 – Purificação do copolímero

O copolímero obtido foi lavado com água quente (10 alíquotas de 500 mL) e etanol (2 alíquotas de 200 mL) a fim de se eliminar monômeros residuais e diluentes. Em seguida, a resina foi seca a 60°C em estufa por 24 horas.



#### 4.3.6 – Caracterização do copolímero

O aspecto morfológico das partículas obtidas foi observado por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. A classificação dos copolímeros por faixas granulométricas foi feita por peneiras. A faixa de granulometria de 0,300 a 0,075 mm foi escolhida para a realização das demais caracterizações. A densidade aparente do copolímero foi determinada utilizando-se uma adaptação do método ASTM D 1895. As propriedades magnéticas foram determinadas em magnetômetro de amostra vibrante na temperatura ambiente e o teor de ferro incorporado foi determinado por colorimetria.

##### 4.3.6.1 – Densidade aparente

A densidade aparente é dada pela razão entre a massa e o volume total ou aparente ocupado pela amostra, onde os poros de maior tamanho que a distância entre as cadeias e o espaço interpartículas são considerados. Quando a quantidade de amostra é limitada, medidas aproximadas podem ser feitas utilizando-se uma proveta. A forma da partícula também tem um efeito marcante no empacotamento, o que influencia os resultados de densidade aparente.

O procedimento utilizado na determinação da densidade aparente é uma adaptação do método ASTM D1895 utilizado na indústria de catalisadores e polímeros particulados.

Um volume de aproximadamente 10 cm<sup>3</sup> do copolímero seco foi pesado em proveta de 10 cm<sup>3</sup> com graduação de 0,1 cm<sup>3</sup>. Em seguida, com o auxílio de um bastão de borracha, nivela-se o leito da amostra e se faz a leitura do volume final. A densidade aparente ( $d_a$ ) foi calculada de acordo com a equação 1:

$$d_a = m_a/V_a \quad \text{equação (1)}$$

Onde:

$d_a$  = densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)

$m_a$  = massa de amostra (g)

$V_a$  = volume do leito de amostra (cm<sup>3</sup>)

#### 4.3.6.2 – Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

Nas análises por microscopia ótica, as amostras foram colocadas em uma lâmina de vidro e submetidas a ação de um feixe luminoso para observação.

Para as análises de microscopia eletrônica por varredura, as amostras foram revestidas por uma fina camada de ouro para aumentar sua condutividade e proteger contra o aquecimento localizado. A tensão de aceleração usada foi de 20kV, alto vácuo e elétrons retroespalhados.

#### 4.3.6.3 – Espectroscopia na região do infravermelho

Alguns copolímeros sintetizados foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR foram obtidos nas seguintes condições de análise:

- Célula: KBr
- Resolução: 4,0 cm<sup>-1</sup>
- Acumulação: 4
- Tipo de feixe: normal

#### 4.3.6.4 –Espectrofotometria de UV/Visível

Para determinação do teor de ferro incorporado na resina durante a sua síntese, foi utilizado o método de espectrofotometria na região do ultravioleta/visível. Este método se baseia na absorção da luz visível ou outra energia radiante de uma solução que contenha o elemento que se deseja medir. A quantidade de energia radiante absorvida é proporcional à concentração do material absorvente na solução. Assim, pela medida da absorção da luz, ou outra energia radiante, é possível se determinar quantitativamente à substância absorvente presente.

O método espectrofotométrico para determinação de ferro se baseia na sua reação com a *orto*-fenantrolina formando um complexo de cor laranja-avermelhado. A formação do complexo depende do pH e só é quantitativa em pH de 2 a 9. Em valores

de pH inferiores a 2, a reação não é quantitativa. Foram preparadas as seguintes soluções que possibilitaram a execução da metodologia proposta:

- Solução padrão contendo 50 ppm de ferro
- Solução de cloridrato de hidroxilamina a 10% (p/v)
- Solução de acetato de sódio 2M
- Solução de o-fenantrolina a 0,1% (p/v)

Foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL de solução padrão de ferro e transferidas para balões volumétricos de 50 mL. Em seguida, adicionou-se, em cada balão, 5 mL de acetato de sódio 2M e mediu-se o pH. Caso o pH não estivesse na faixa desejada, era necessário a adição de mais acetato de sódio, em incrementos de 1 em 1 mL, com posterior avaliação do pH.

Após o acerto do pH, adicionaram-se 5 mL de cloridrato de hidroxilamina para manter o ferro na forma divalente e 5 mL de orto-fenantrolina para formação do complexo vermelho alaranjado. Avolumaram-se os balões e preparou-se uma amostra de branco, que continha todos os reagentes utilizados na confecção dos padrões anteriores menos a solução de ferro. Em seguida, transferiu-se cada padrão para uma cubeta de análise e efetuou-se a leitura no espectrofotômetro.

Dessa forma, foram preparados cinco padrões de ferro de concentração de 1 a 5 ppm e uma amostra de branco, necessários para a construção da curva de calibração (Figura 12).

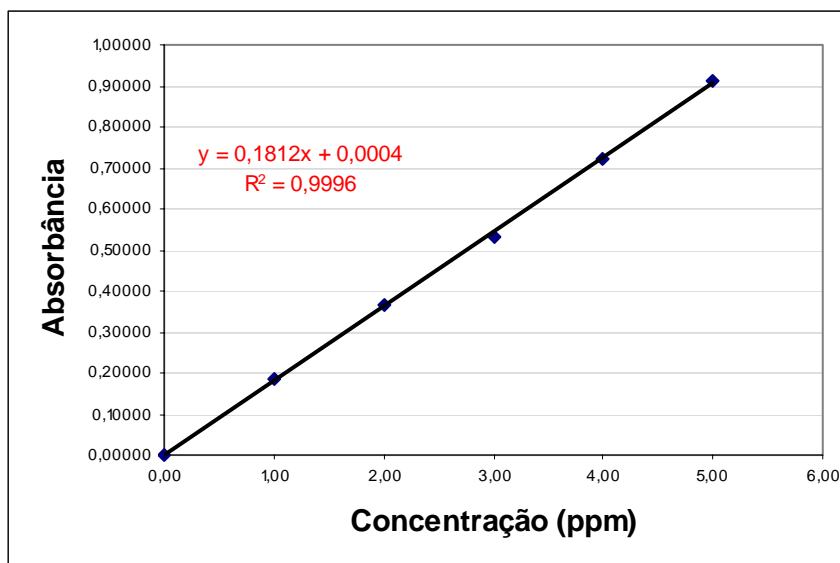


Figura 12 – Curva de calibração para determinação do teor de ferro

Este é o método padrão para construção da curva de calibração e o preparo das amostras. Entretanto, para as resinas sintetizadas neste trabalho, foi necessário um tratamento prévio das amostras antes da técnica espectrofotométrica que será descrito a seguir:

Pesou-se cerca de 0,01g de amostra e, em seguida, adicionaram-se 20 mL de água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 1:3 em volume). A mistura foi aquecida durante 24 horas e resfriada a temperatura ambiente. Após o resfriamento, a mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado e o líquido filtrado transferido para um balão volumétrico de 100 mL, avolumado posteriormente com água destilada. Retirou-se uma alíquota de 10 mL e seguiram-se os procedimentos de tratamento de amostra, conforme descrito na confecção dos padrões da curva de calibração, para formação do complexo do ferro com a o-fenantrolina.

O valor da leitura de absorbância da amostra foi plotado na curva de calibração e o resultado do teor de ferro obtido.

#### 4.3.6.5 - Espectrofotometria de absorção atômica

Para se obter o teor de ferro nos copolímeros sintetizados, pesou-se cerca de 0,0100g de amostra e, em seguida, adicionou-se 20 mL de água régia (mistura 1:3 em volume de ácido nítrico e ácido clorídrico), aquecendo-se a mistura na temperatura de refluxo por 24 horas. Depois de resfriada, a solução foi filtrada em funil de vidro e lavada com 40 mL de água destilada. Todo o eluente foi recolhido em um balão volumétrico de 100mL que foi avolumado com água destilada. A solução obtida foi analisada em um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Analyst 300.

#### 4.3.6.6 – Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos copolímeros obtidos foram determinadas pela técnica de magnetização de amostra vibrante (VSM) calibrado com um cilindro padrão de níquel a temperatura ambiente (tempo de ciclo = 1 s e tempo de ciclo de histerese = 10 min.).

A amostra foi pesada em balança analítica com precisão de 0,0001g. Em seguida foi envolvida com material isolante para evitar contaminação do recipiente coletor do material a ser analisado. O tempo total de cada análise foi de 10 minutos e o campo magnético ao qual a amostra foi submetida variava de 10.000 Oe a -10.000 Oe, totalizando 256 pontos de varredura. Cada ponto foi medido em intervalos de 1 segundo: mediu-se a magnetização em 1 segundo e depois se variou o campo para nova medição.

## 5. Resultados e Discussão

Para a realização desta dissertação, algumas dificuldades experimentais iniciais precisaram ser superadas. A primeira delas foi com relação à ordem de adição das fases (orgânica e aquosa) ao reator de polimerização. Na literatura, o procedimento mais comum é adicionar ao reator, primeiro a fase aquosa e, depois, sob agitação, a fase orgânica. Entretanto, este procedimento não foi apropriado porque era feita uma pré-polimerização da fase orgânica já contendo o ferro disperso e na hora da transferência desta fase para o reator contendo a fase aquosa, muito ferro era perdido, porque ficava aderido as paredes do erlenmeyer utilizado. Dessa maneira, decidiu-se adotar a seguinte ordem: primeiro, a pré-polimerização da fase orgânica era realizada no reator e depois a fase aquosa era adicionada sob agitação.

A segunda dificuldade foi com relação à metodologia para a determinação do teor de ferro nas resinas. Como o número de determinações era muito grande, tornou-se inviável realizar todas as análises por espectrometria de absorção atômica devido à indisponibilidade do equipamento. Assim, a opção mais simples foi adaptar a metodologia clássica de espectrofotometria de UV/Visível para a determinação de ferro. Como as amostras eram digeridas em água régia, mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 1:3 em volume por 24 horas, o pH da mistura resultante era fortemente ácido e foi necessária a adequação da quantidade do reagente (acetato de sódio) a ser adicionada para alterar o pH da solução para a faixa de 2 a 9, valores nos quais ocorre a complexação do ferro com a o-fenantrolina, resultando na formação do complexo de cor vermelho-alaranjada.

Outra dificuldade encontrada foi a adequação do volume da alíquota de amostra que deveríamos utilizar, de maneira que, ao se acrescentar os reagentes para a determinação do teor de ferro, a amostra estivesse dentro da faixa de concentração de padrões utilizada para confecção da curva de calibração. Como a curva foi construída com padrões de 1 a 5 ppm de ferro, a concentração de ferro na amostra a ser analisada deveria estar compreendida dentro deste intervalo de concentrações. Após a obtenção dos primeiros resultados pela técnica de colorimetria foram realizadas algumas análises pela técnica de espectroscopia por absorção atômica a fim de se avaliar a concordância do método colorimétrico com a técnica de absorção atômica. Os resultados foram concordantes como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação dos teores de ferro obtidos por colorimetria e por absorção atômica

Copolímeros	Colorimetria	Absorção Atômica
FP01	8,04	8,15
FP02	10,5	12,4

Condições de polimerização: monômeros: STY- estireno; DVB- divinilbenzeno; MMA- metacrilato de metila; T= 80°C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= 1/4; [Fe] = 10%*p/v*; agente de suspensão= gelatina (2%*p/v*); razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 100%.

Após a conclusão de que a técnica colorimétrica era satisfatória para a determinação do teor de ferro nos copolímeros obtidos, foi feita a avaliação da faixa granulométrica na qual iria ser coletado o material a ser analisado. Após a síntese, purificação e secagem dos copolímeros, o material obtido foi separado por peneiras de diferentes faixas granulométricas. Inicialmente, adotou-se o critério de se retirar a alíquota da porção na qual se obtivesse maior quantidade de material após a separação. Isto, entretanto, gerou dúvidas quanto à representatividade dos resultados que seriam obtidos. Logo, retirou-se uma alíquota de cada faixa granulométrica de um dos copolímeros obtidos e efetuou-se a análise do teor de ferro por colorimetria. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Variação do teor de ferro do copolímero FP01 de acordo com a faixa granulométrica do copolímero (método colorimétrico)

Faixa Granulométrica, mm	Teor de ferro, %
< 0,075	7,75
0,075 – 0,088	7,96
0,088 – 0,150	5,55
0,150 – 0,180	8,78
0,180 – 0,250	7,35
> 0,250	8,23

Mediante os resultados obtidos, pode-se concluir que a retirada da alíquota de amostra em qualquer uma das faixas granulométricas apresenta resultados satisfatórios.

Portanto, fixou-se a retirada da alíquota de amostra sempre na faixa granulométrica que contém partículas  $< 0,075$  mm.

A fim de se avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos pela técnica de colorimetria, foram realizadas 10 determinações do teor de ferro do copolímero FP01 na faixa granulométrica que continha partículas  $< 0,075$  mm. (Tabela 3)

Tabela 3 - Resultados do estudo de reprodutibilidade do método de determinação do teor de ferro por colorimetria (copolímero FP01,  $< 0,075$  mm)

Determinação	Teor de ferro, %
1	7,75
2	7,20
3	6,95
4	7,56
5	6,38
6	6,36
7	6,53
8	8,06
9	9,29
10	7,86

O desvio padrão obtido entre as determinações foi de 0,910249. Isto quer dizer que cada resultado obtido tem reprodutibilidade de  $\pm 0,910249$ .

Baseando-se nos resultados obtidos, tanto pela técnica de colorimetria quanto pela de absorção atômica e também pelos estudos de reprodutibilidade, concluiu-se que a determinação do teor de ferro pela técnica de colorimetria seria satisfatória.



### 5.1. Influência do teor de metacrilato de metila na síntese dos copolímeros com grau de diluição 100%

A incorporação de materiais metálicos como o ferro, por exemplo, em microesferas poliméricas obtidas por polimerização em suspensão é dificultada, uma vez que o ferro tem maior afinidade pela fase aquosa do que pela fase orgânica (monômeros + iniciador + diluentes). Há evidências na literatura que a presença de um comonômero polar pode aumentar a afinidade do ferro pela fase orgânica proporcionando assim a obtenção de microesferas com maiores teores de ferro (Santa Maria et al., 2006). Sendo assim, o objetivo deste estudo sistemático foi verificar a influência do teor de metacrilato de metila empregado na síntese dos copolímeros nas características das microesferas, como o teor de ferro incorporado, as suas propriedades magnéticas, bem como sua morfologia. Primeiramente, foram sintetizados oito copolímeros com teor do agente de reticulação (DVB) constante de 10% nos quatro primeiros e 20% nos quatro últimos e teor de MMA variando de 0 a 30%, mantendo-se o grau de diluição constante e de 100% (Tabela 4).

Tabela 4 – Influência da composição molar dos monômeros sobre o teor de ferro incorporado e densidade aparente dos copolímeros

Copolímero	Composição dos monômeros utilizados na síntese (% molar)			Teor de Fe incorporado (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
	STY	DVB	MMA		
FP01	80	10	10	7,08	0,21
FP02	70	10	20	9,91	0,23
FP03	60	10	30	7,43	0,19
FP04	90	10	-	13,90	0,22
FP05	70	10	10	11,24	0,24
FP06	60	10	20	9,40	0,19
FP07	50	10	30	8,20	0,19
FP08	80	10	-	15,00	0,38

Condições de polimerização: T= 80°C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= 1/4; [Fe] = 10%p/v; agente de suspensão= gelatina (2%p/v); razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 100%. STY- estireno; DVB- divinilbenzeno; MMA- metacrilato de metila.

Como pode ser observado na Tabela 4, os copolímeros sintetizados na ausência de MMA foram os que apresentaram o maior percentual de ferro incorporado. Este resultado foi contrário às expectativas de que a presença de um monômero polar aumentaria a incorporação de ferro. Provavelmente, pode ter ocorrido a volatilização parcial do monômero acrílico durante a síntese do copolímero, já que a reação foi conduzida por 24 horas a uma temperatura de 80°C e a temperatura de ebulição do metacrilato de metila é de 101°C. Isso reduziria a quantidade de monômero que deveria ser incorporado na matriz polimérica e, conseqüentemente, poderia justificar a baixa incorporação de ferro. Além da temperatura reacional, a velocidade de agitação também pode interferir na incorporação do monômero acrílico. Foi observado, durante a execução da parte experimental, que a medida que se aumentava a quantidade de metacrilato de metila no sistema, a mistura reacional tornava-se menos viscosa e com a velocidade de agitação de 480 rpm empregada na síntese, ocorria a projeção da mistura reacional para a parte superior do balão que não estava imerso no banho de silicone a temperatura de 80°C. Assim, ocorria a condensação do metacrilato de metila tanto no condensador como na parte superior do balão. Esse processo, num período de tempo de 24 horas, ocorrendo diversas vezes pode, juntamente com a temperatura elevada de síntese, ocasionar a perda do monômero acrílico por volatilização e a conseqüente diminuição da incorporação do mesmo no copolímero, ocasionando a menor incorporação de ferro em sínteses que utilizavam metacrilato de metila.

Para avaliar se a incorporação do monômero acrílico estava sendo efetiva durante a síntese do copolímero foram feitas algumas análises qualitativas pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho. A presença de uma absorção característica do grupo carbonila (C=O) no comprimento de onda de  $1729\text{ cm}^{-1}$ , conforme pode ser observado nas Figuras 13 e 14, confirma a incorporação do metacrilato de metila no copolímero.

Por outro lado, o copolímero FP04 sintetizado sem MMA (Figura 15) não apresentou absorção característica na região da carbonila, conforme esperado, já que os demais monômeros utilizados na síntese (STY e DVB) não possuem carbonila em suas estruturas.

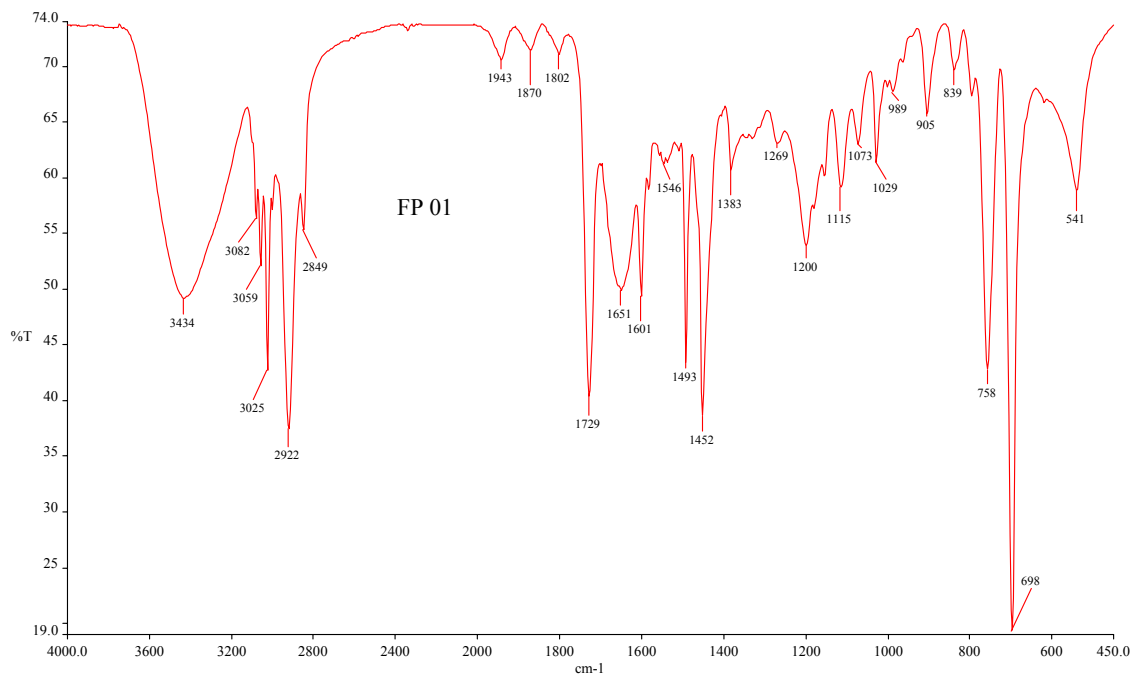


Figura 13 – Espectro de FTIR do copolímero FP01 sintetizado com 10% de MMA.

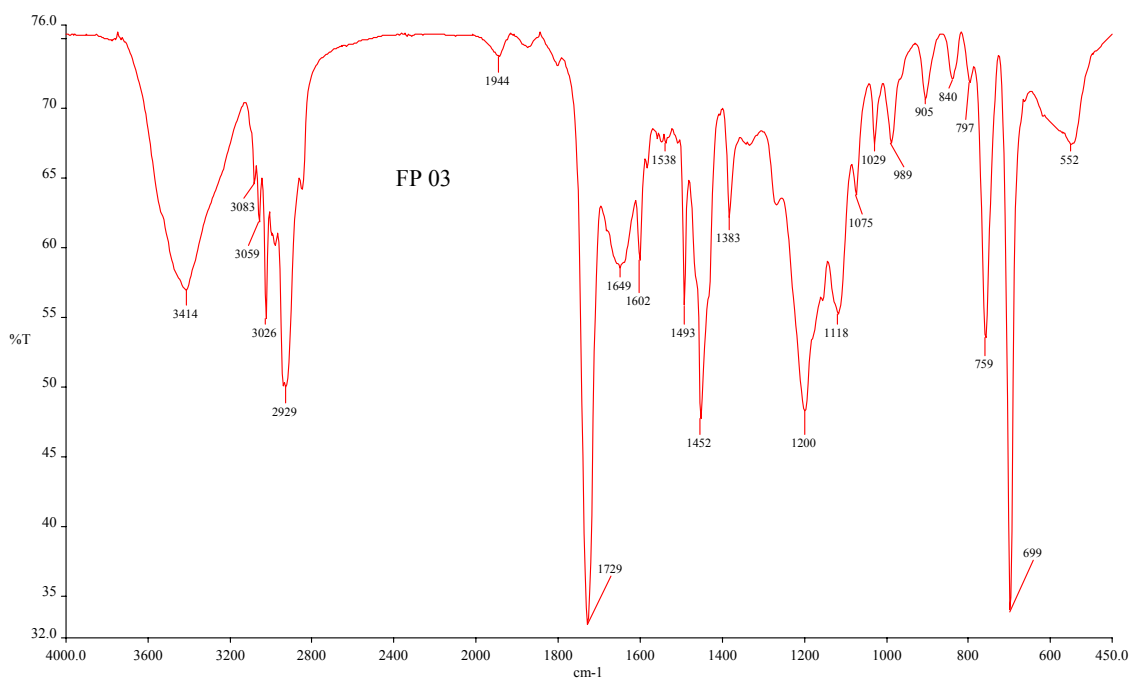


Figura 14 – Espectro de FTIR do copolímero FP03 sintetizado com 30% de MMA

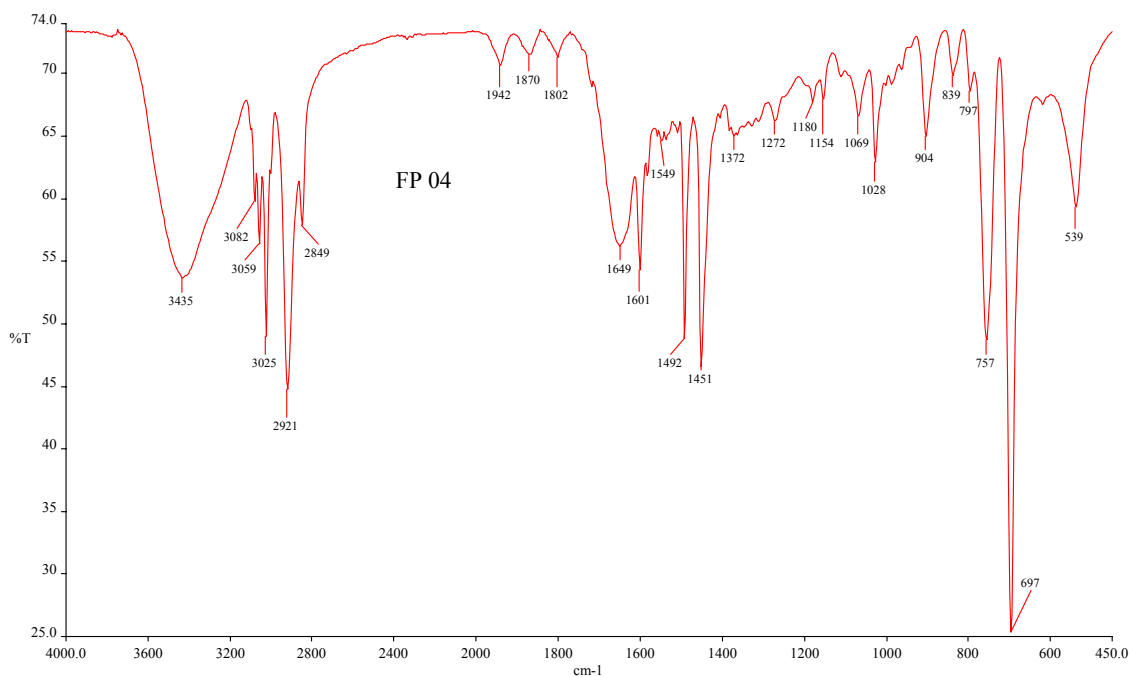


Figura 15 – Espectro de FTIR do copolímero FP04 sintetizado sem MMA

Quanto à distribuição do tamanho de partículas do copolímero, foi verificado que partículas menores que 0,075 mm predominaram. A única exceção foi o copolímero FP08 que apresentou percentual de tamanho de partículas semelhante tanto na faixa granulométrica de > 0,075 mm quanto na de 0,075-0,088 mm (Figuras 16 e 17).

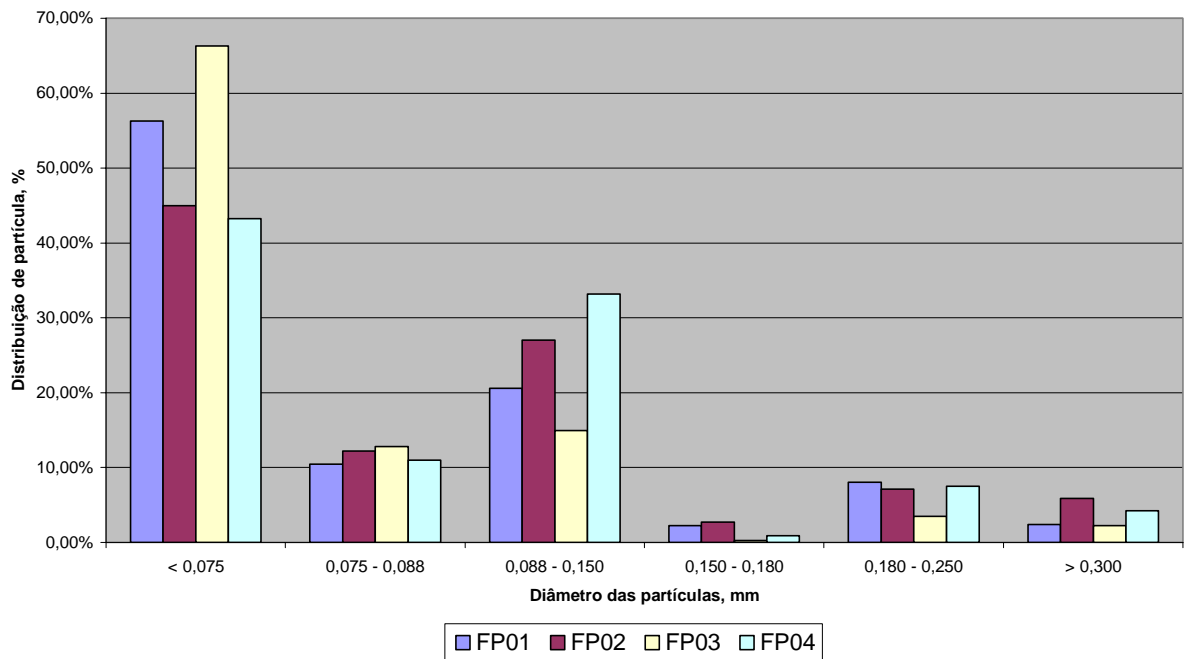


Figura 16 – Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP01 a FP04

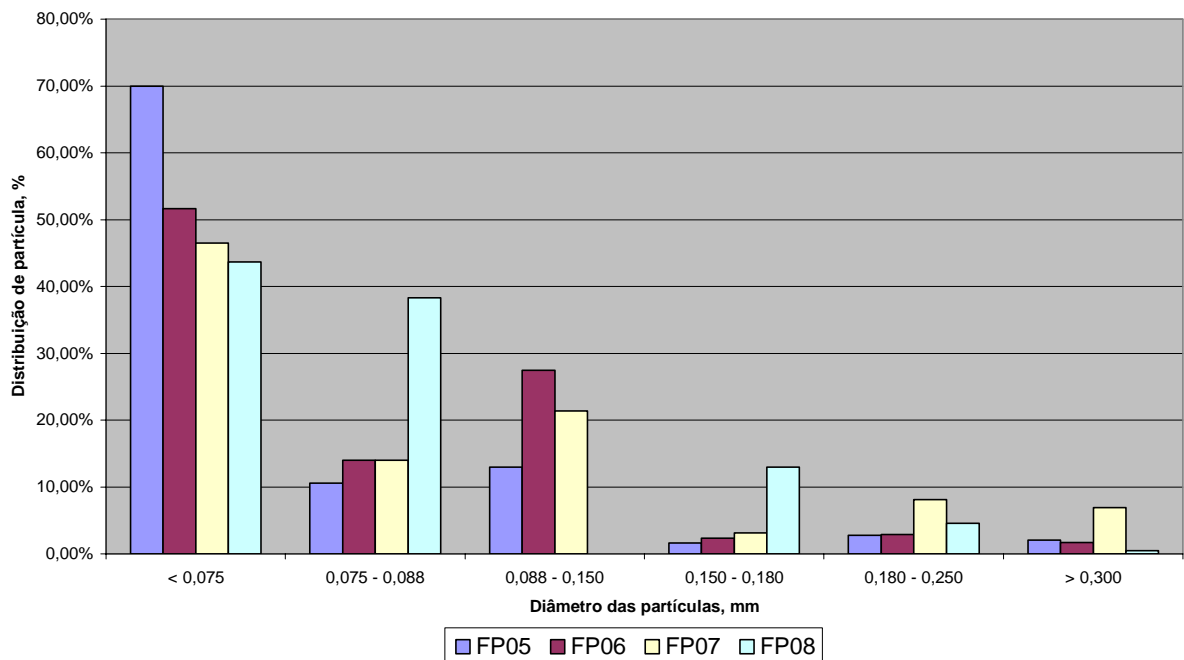


Figura 17 – Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP05 a FP08

Iayadene et al (1997) avaliaram em seu trabalho o efeito do MMA na estrutura e nas propriedades de terpolímeros de STY/DVB/MMA sem propriedades magnéticas e concluíram que ao se aumentar a concentração de MMA ocorre à redução nos valores de densidade aparente e aumento no volume de poros. Isto pode ser explicado pelo fato de que a presença do MMA diminui a afinidade termodinâmica entre o polímero e o diluente. Nesta dissertação, tal comportamento com relação à densidade aparente não foi observado quando se variou a concentração de MMA mantendo-se constante o teor de DVB em 10%. Avaliando-se os resultados de densidade aparente dos copolímeros sintetizados com 20% de DVB, não foi observada diferença entre os copolímeros sintetizados com diferentes quantidades de MMA. Entretanto, quando se compara a densidade aparente dos copolímeros sintetizados com e sem MMA (FP08), a densidade aparente do último foi maior, o que está em concordância com o descrito na literatura (Iayadene et al., 1997). Outra explicação para a maior densidade aparente do copolímero FP08, seria a sua morfologia esférica. Todos os demais apresentaram morfologia irregular semelhante ao FP 01 e FP04 (Figuras 18 e 19). A morfologia esférica favorece o empacotamento das partículas e diminui os intertícios entre elas, caracterizando um maior valor de densidade aparente para a resina FP08 quando comparada com as demais resinas sintetizadas nas mesmas condições reacionais.

A análise da morfologia dos copolímeros obtidos mostrou que a utilização do ferro na concentração de 10% (p/v) em relação ao volume total de monômeros e do MMA no sistema reacional perturbaram a morfologia dos copolímeros obtidos, uma vez que as partículas apresentaram formas indefinidas (Figuras 18,19 e 20).

A análise morfológica dos materiais obtidos com 20% de DVB mostra que o aumento no teor de DVB não alterou as características dos copolímeros, visto que os mesmos continuavam apresentando formas irregulares. Apenas o copolímero FP08, que não teve MMA em sua composição apresentou morfologia esférica com algumas irregularidades (Figura 21).

Como pode ser observado na Figura 21, mesmo em presença de ferro e sem a utilização de MMA na síntese da resina, obtém-se morfologia esférica com aglutinação. Além disso, pode-se notar a presença de pequenos pontos escuros, distribuídos de forma aleatória, na superfície das partículas, o que caracteriza a incorporação de material magnético no copolímero. Neste caso específico, a maior concentração de DVB conseguiu minimizar em parte o efeito negativo que o material magnético exerce na morfologia dos copolímeros.



Figura 18 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de DVB e 10% de MMA - FP01



Figura 19 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de DVB e sem MMA - FP04

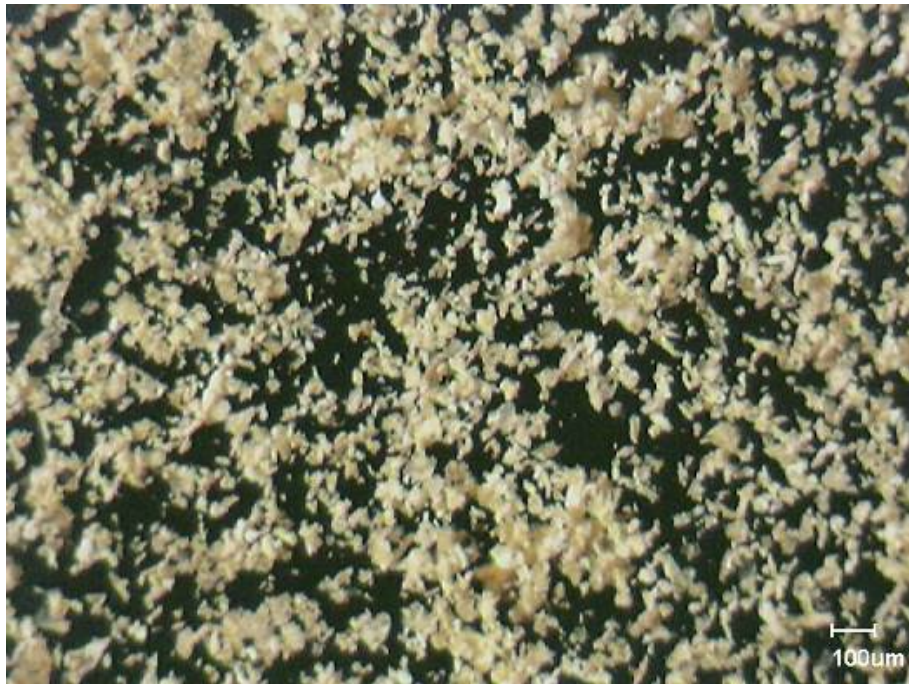


Figura 20 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 20% de DVB e 10% de MMA - FP05

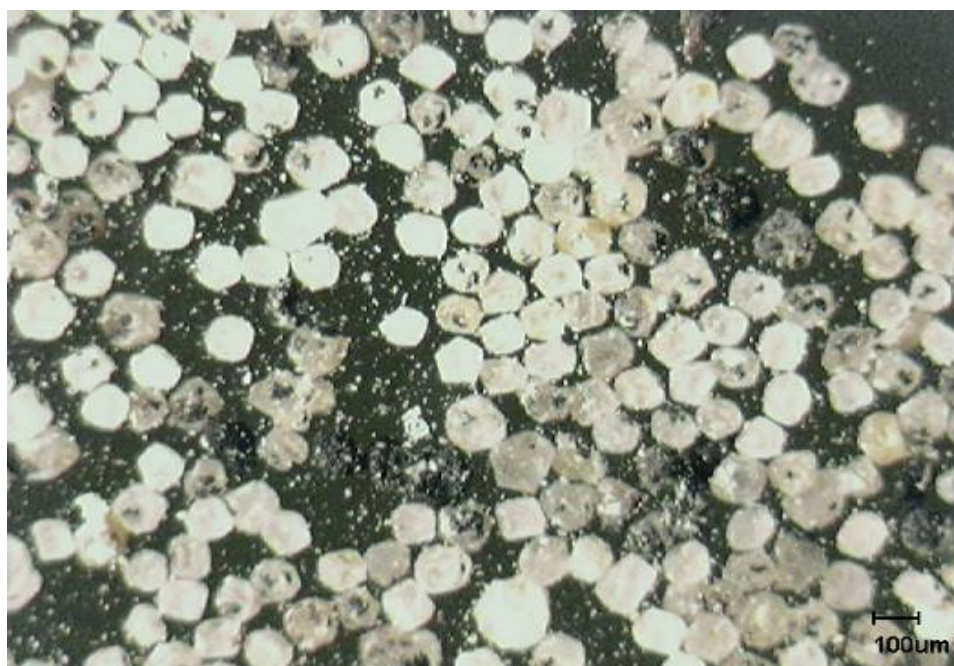


Figura 21 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 20% de DVB e sem MMA - FP08



Quanto às propriedades magnéticas, pode-se observar nas Figuras 22 e 23 que os copolímeros FP01 a FP08 apresentam histerese, característica típica de materiais ferromagnéticos. Histerese, como já foi dito, é o fenômeno que causa o atraso entre a densidade de fluxo magnético (B) e o campo magnético (H). Materiais superparamagnéticos não apresentam histerese.

A coercividade ou força coerciva ( $H_c$ ) é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização de saturação para zero. A magnitude de  $H_c$  é afetada pelo tamanho de partícula e pela homogeneidade de cada material (Santa Maria et al., 2006).

Tabela 5 – Influência da concentração de DVB sobre a incorporação de ferro e as propriedades magnéticas dos copolímeros

Copolímero	$M_s$ ( $A \cdot m^2/g$ )	$H_c$ (kA/m)	Fe %
FP01	10,610	22,3535	7,08
FP02	19,069	23,1949	9,91
FP03	16,839	22,6136	7,43
FP04	21,768	22,6788	13,90
FP05	14,084	22,7550	11,24
FP06	16,389	22,7370	9,40
FP07	17,887	24,4370	8,20
FP08	18,034	22,9880	15,00

FP01 a FP04 – 10% de DVB; FP05 a FP08 – 20% de DVB;

$M_s$  – Magnetização de saturação;  $H_c$  – Força Coerciva

Conforme pode ser observado na Tabela 5 e nas Figuras 22 e 23, os maiores valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) foram encontrados nos copolímeros FP04 e FP08, sintetizados sem a utilização de MMA e com 10 e 20% de DVB em sua composição, respectivamente. Neste caso específico, o aumento do agente reticulador também não alterou as características dos copolímeros obtidos quanto à incorporação de ferro, já que os copolímeros sem MMA apresentaram maior incorporação de ferro na matriz polimérica.

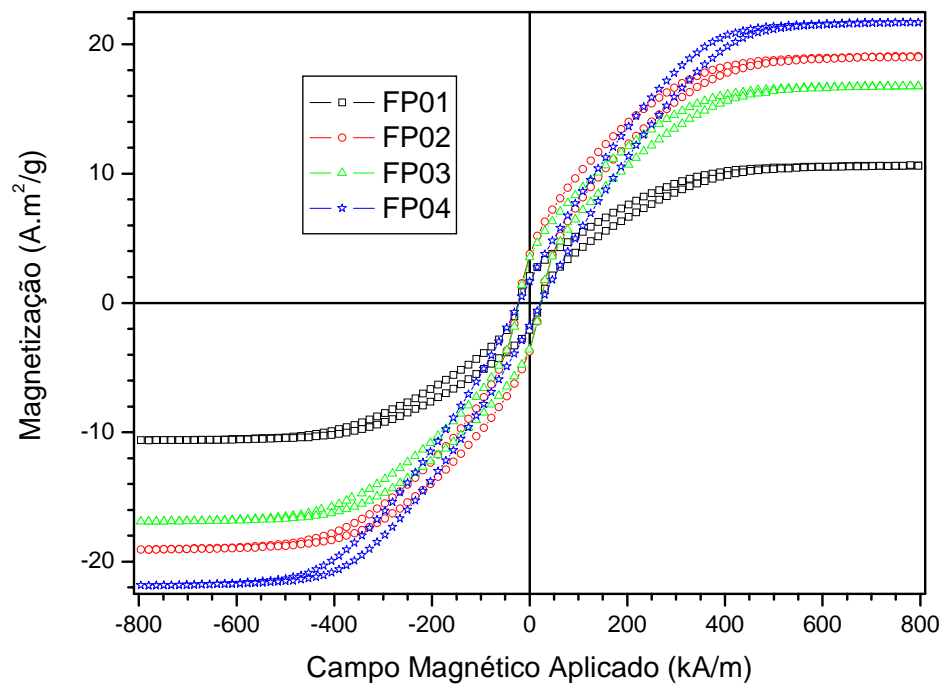


Figura 22 – Curvas de histerese dos copolímeros FP01 a FP04.

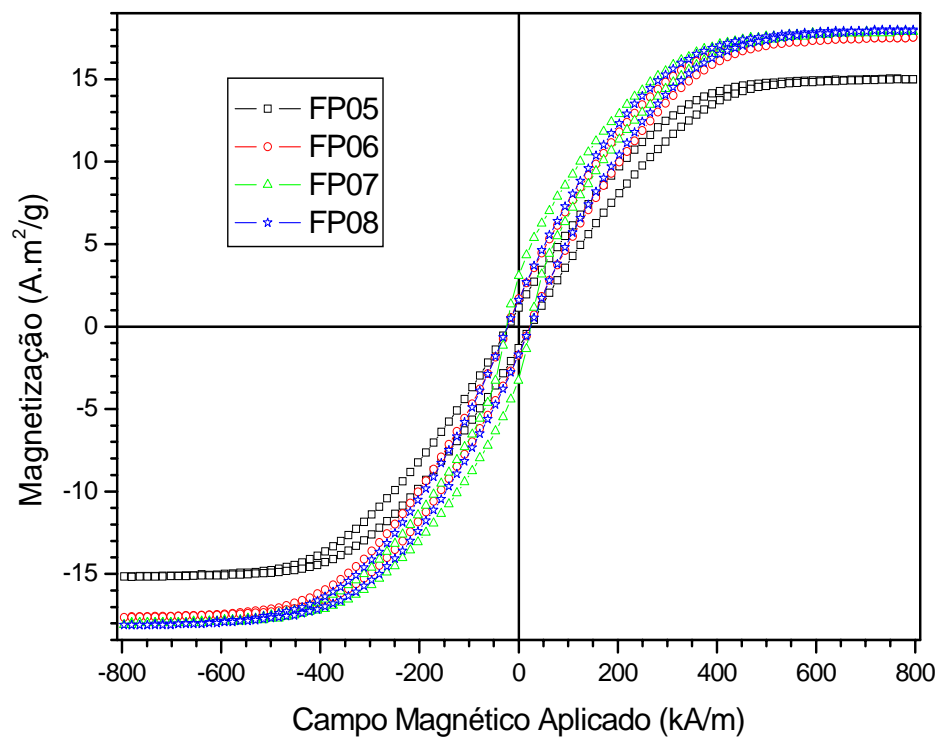


Figura 23 – Curvas de histerese dos copolímeros FP05 a FP08

Nos copolímeros sintetizadas com 10% de MMA, a magnetização de saturação foi maior na resina FP05 do que na FP01, fato este justificado pela maior incorporação de ferro na matriz polimérica. Neste caso, o aumento no teor de DVB favoreceu a incorporação do material magnético (Tabela 5 e Figura 24).

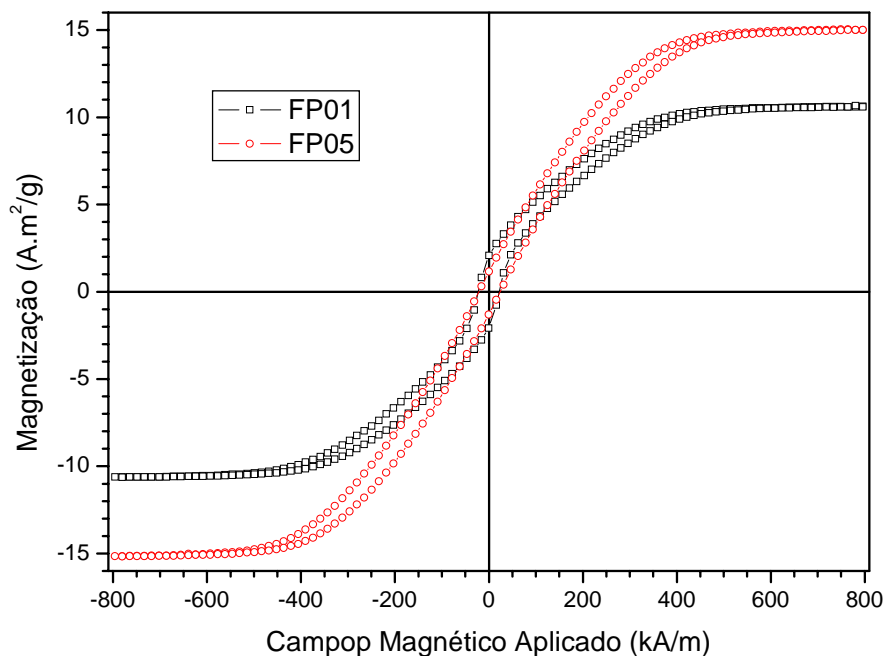


Figura 24 – Curvas de histerese dos copolímeros FP01 e FP05

Nos copolímeros que não utilizaram MMA, a magnetização de saturação foi maior no copolímero FP04 do que no FP08. Entretanto, o teor ferro não apresentou diferença significativa mostrando que o teor de DVB, neste caso, não foi importante para a incorporação de ferro (Tabela 5 e Figura 25).

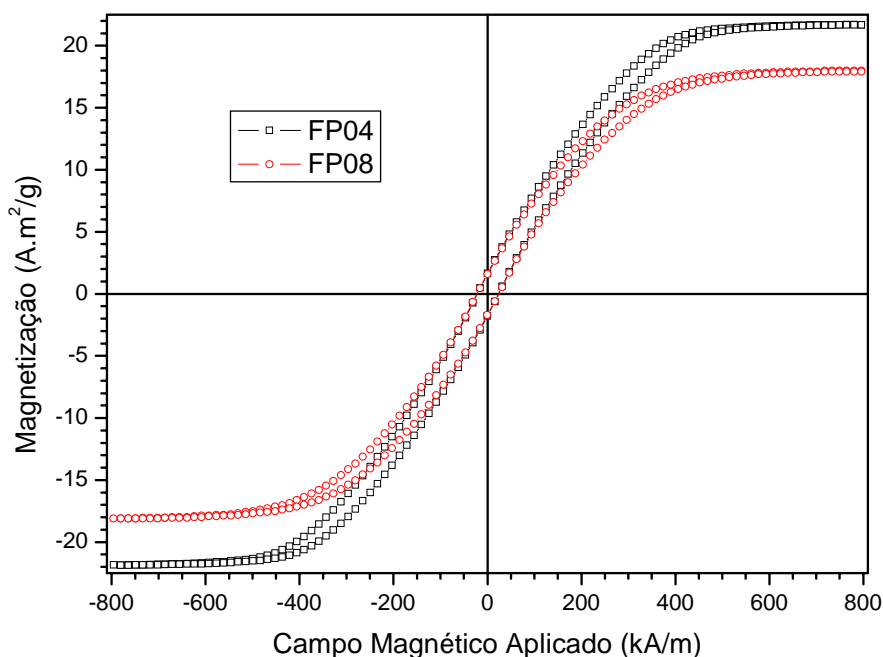


Figura 25 – Curvas de histerese dos copolímeros FP04 e FP08

## 5.2. Influência do teor de metacrilato de metila na síntese dos copolímeros com grau de diluição 50%

Em geral, um aumento no grau de diluição dos monômeros leva a um aumento no volume e no diâmetro médio dos poros. Por outro lado, a área específica aumenta até um valor máximo e, em seguida, decresce consideravelmente com o aumento do grau de diluição. O efeito do grau de diluição na porosidade dos polímeros reticulados macroporosos depende fortemente da interação entre o diluente e o copolímero. Quanto mais solvatante for o diluente menor o efeito da diluição sobre a porosidade. Misturas de diluentes constituídas de um bom solvente e um mau solvente produzem copolímeros com propriedades intermediárias entre as produzidas pelos diluentes puros (Rabelo, 1993; Dowding et al., 2000).

A próxima etapa do estudo foi avaliar o efeito da diluição na síntese dos copolímeros de STY/DVB/MMA com propriedades magnéticas. A série de resinas FP01 a FP08 foi sintetizada novamente, porém diminuiu-se o grau de diluição dos monômeros de 100 para 50%. Então, as resinas FP01 a FP04 diferem das resinas FP09 a

FP12 apenas na diluição dos monômeros, bem como as resinas FP05 a FP08 dos copolímeros FP13 a FP16 (Tabela 6).

Tabela 6 - Influência da composição molar dos monômeros sobre o teor de ferro incorporado e densidade aparente dos copolímeros

Copolímero	Composição dos monômeros utilizados na síntese (% molar)			Teor de Fe incorporado (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
	STY	DVB	MMA		
FP09	80	10	10	11,18	0,23
FP10	70	10	20	6,16	0,19
FP11	60	10	30	8,31	0,23
FP12	90	10	-	4,52	0,39
FP13	70	20	10	7,64	0,21
FP14	60	20	20	8,12	0,21
FP16	80	20	-	5,30	0,35

Condições de polimerização: T= 80°C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= 1/4; [Fe] = 10%p/v; agente de suspensão= gelatina (2%p/v); razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 50%. STY- estireno; DVB- divinilbenzeno; MMA- metacrilato de metila.

Quanto à incorporação de ferro, o copolímero que foi sintetizado com 10% de MMA (FP09) apresentou maior incorporação de ferro se comparada com as demais sintetizadas nas mesmas condições (Tabela 6 e Figura 26). Neste caso, a adição do monômero acrílico aumentou a afinidade do ferro pela fase orgânica proporcionando assim a obtenção de microesferas com maiores teores de ferro, conforme evidências encontradas na literatura (Santa Maria et al., 2006). Já com o aumento da quantidade de MMA para 20% e 30% não se observou o mesmo comportamento, visto que ocorreu redução na incorporação de ferro.

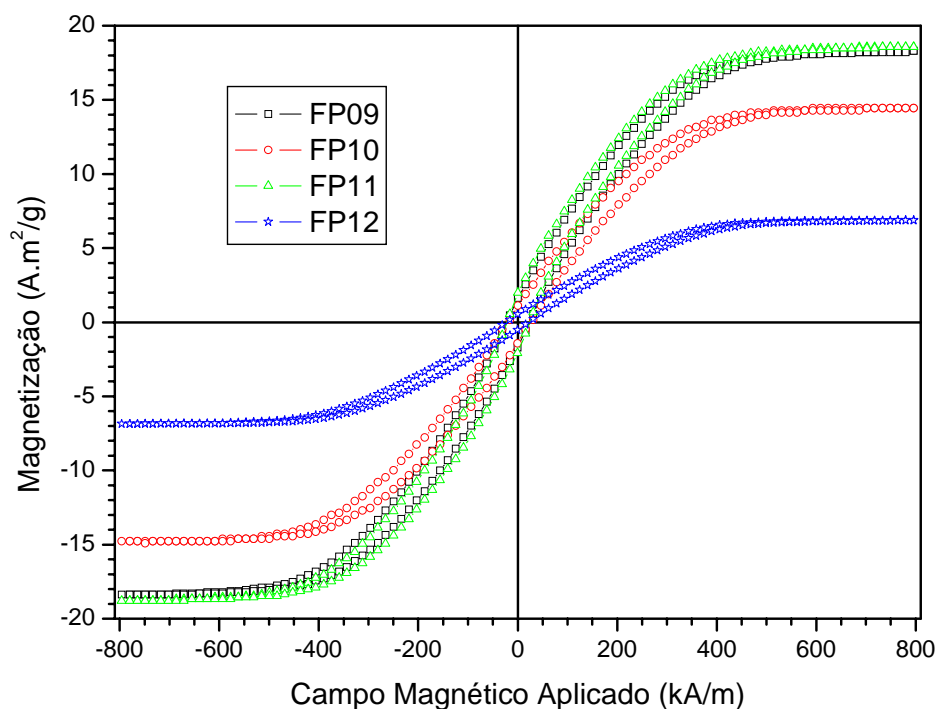


Figura 26 – Curvas de histerese dos copolímeros FP09 a FP12

Os copolímeros FP13 e FP14, sintetizados com 10 e 20% de MMA respectivamente e 20% de DVB, apresentaram valores de incorporação de ferro próximos na matriz polimérica (Tabela 6).

Os copolímeros FP12 e FP16 sintetizados sem MMA e com 10% e 20% de DVB, respectivamente, apresentaram a menor incorporação de ferro.

Pode-se observar com bastante clareza (Figura 26 e Tabela 6) que o copolímero FP12, sintetizada na ausência de MMA, tem magnetização de saturação bastante inferior aos demais copolímeros da série. Este comportamento pode ser atribuído ao menor valor do teor de ferro incorporado neste copolímero.

Tabela 7 – Teor de ferro incorporado e propriedades magnéticas dos copolímeros sintetizados com 10% de DVB

Copolímero	$M_s$ ( $A \cdot m^2/g$ )	$H_c$ (kA/m)	Fe %
FP01	10,610	22,354	7,08
FP02	19,069	23,195	9,91
FP03	16,839	22,614	7,43
FP04	21,768	22,679	13,90
FP09	18,288	22,974	11,18
FP10	14,637	23,658	6,16
FP11	18,681	22,763	8,31
FP12	6,858	22,582	4,52

$M_s$  – Magnetização de saturação;  $H_c$  – Força Coerciva

No copolímero FP09, a redução no grau de diluição dos monômeros aumentou a magnetização de saturação em comparação ao copolímero FP01, sintetizado da mesma forma, porém com grau de diluição de 100% (Figura 27 e Tabela 7).

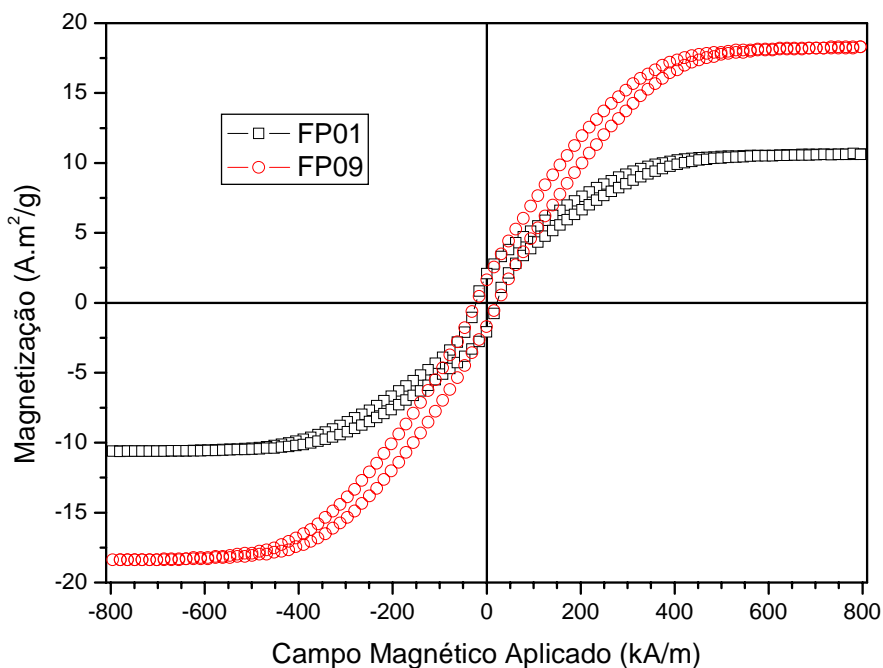


Figura 27 – Curvas de histerese dos copolímeros FP01 e FP09

A redução no grau de diluição dos monômeros foi responsável pela redução no teor de ferro incorporado no copolímero e, conseqüentemente, no valor de magnetização de saturação, conforme pode ser observado pela comparação entre os copolímeros FP04 e FP12 (Figura 28 e Tabela 7).

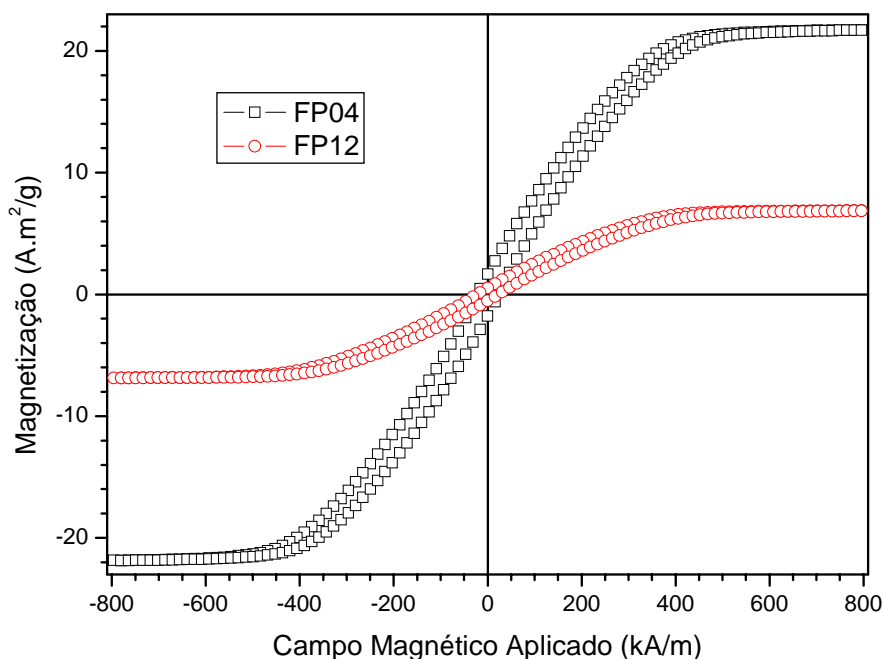


Figura 28 – Curvas de histerese dos copolímeros FP04 e FP12

O aumento no teor de DVB e a redução do grau de diluição dos monômeros levaram a uma redução na quantidade de material metálico incorporado nas resinas sintetizadas com 10% de MMA e nas obtidas sem a utilização de MMA (Tabela 6).

Analisando-se os valores de densidade aparente obtidos, pode-se observar que, conforme já explicado anteriormente, o aumento da quantidade de MMA leva à redução nos valores de densidade aparente.

Na avaliação da distribuição do tamanho das partículas dos copolímeros obtidos, o copolímero FP12, sintetizado sem MMA apresentou partículas na faixa de tamanho de 0,088-0,150  $\mu\text{m}$ , diferente dos demais aonde o tamanho predominante foi de 0,075  $\mu\text{m}$  ou menores. Conclui-se, então, que a utilização do MMA favorece a obtenção de partículas poliméricas menores devido a redução de viscosidade do meio reacional e conseqüente redução na incorporação de ferro (Figura 29 e 30).



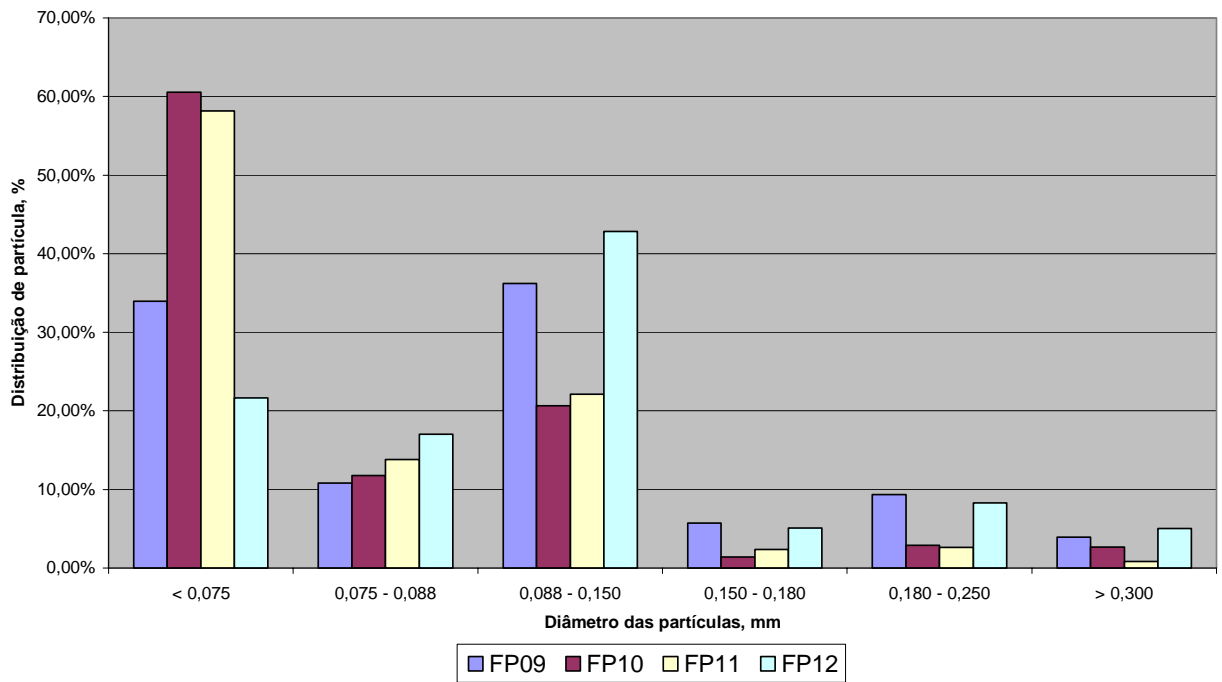


Figura 29 – Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP09 a FP12

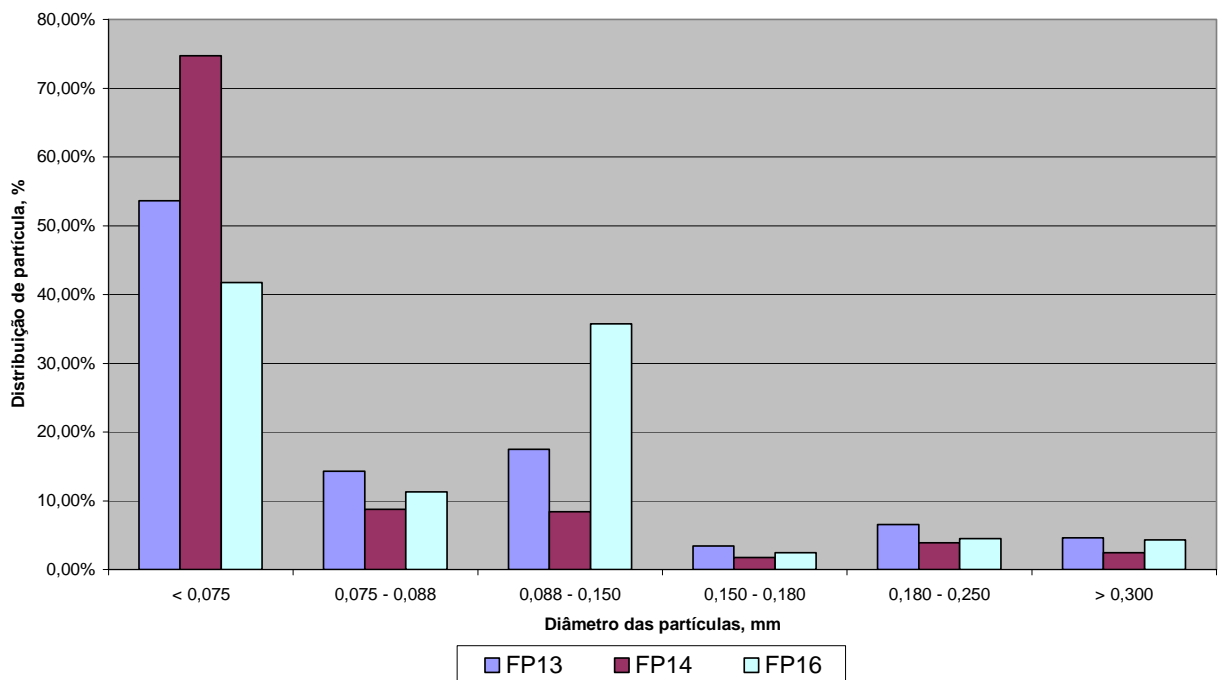


Figura 30 – Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP13 a FP16

A Tabela 8 mostra a comparação das propriedades magnéticas dos copolímeros obtidos com o mesmo teor de DVB (20%), porém com graus de diluição diferentes: 50% e 100%.

Tabela 8 – Incorporação de ferro e propriedades magnéticas dos copolímeros sintetizados com 20% de DVB

Copolímero	Grau de diluição %	$M_s$ (A.m <sup>2</sup> /g)	$H_c$ (kA/m)	Fe %
FP05	100	15,084	22,755	11,24
FP06		16,389	22,737	9,40
FP07		17,877	24,437	8,20
FP08		18,034	22,988	15,00
FP13	50	16,576	22,896	7,64
FP14		14,106	23,841	8,12
FP16		14,766	23,311	5,30

$M_s$  – Magnetização de saturação;  $H_c$  – Força Coerciva

O copolímero FP15 não foi sintetizado

No copolímero FP13, a redução no grau de diluição dos monômeros leva a um aumento na magnetização de saturação em comparação ao copolímero FP05, sintetizado da mesma forma, porém com grau de diluição de 100% (Figura 31 e Tabela 8). O teor de ferro incorporado foi maior no copolímero FP05 do que no FP05 apesar da magnetização de saturação do copolímero FP13 ter sido maior. Normalmente, quanto maior a incorporação de ferro maior será o valor de magnetização de saturação. Entretanto, Santa Maria et al., 2006 relatam em seu trabalho que a magnitude de  $H_c$  e  $M_s$  são afetadas pelo tamanho da partícula e pela homogeneidade de cada material. Isso explica os resultados de incorporação de ferro e magnetização de saturação obtidos nos copolímeros FP05 e FP13. Como os materiais sintetizados são heterogêneos, a distribuição de ferro no copolímero não é uniforme, podendo se encontrar pontos com diferentes quantidades de ferro.

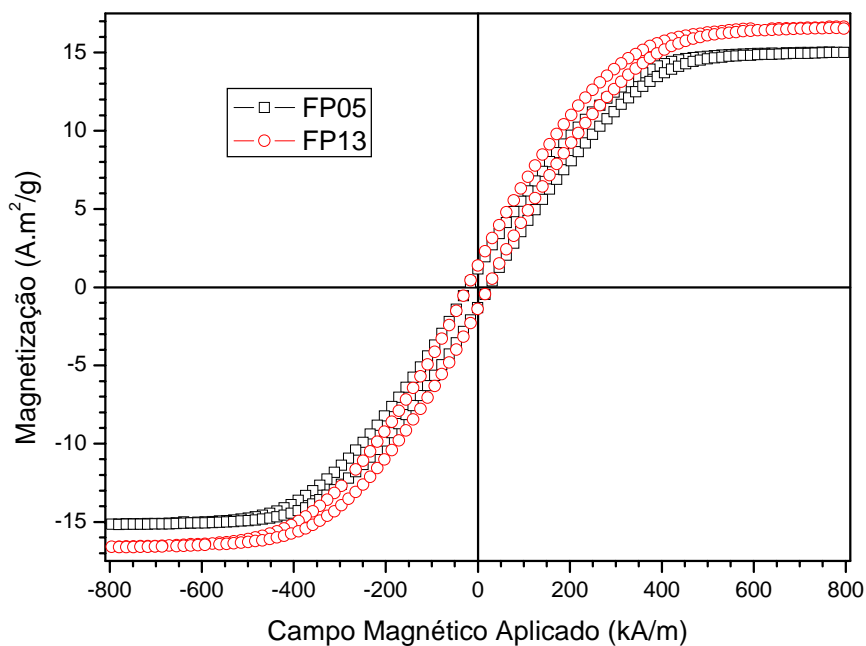


Figura 31 – Curvas de histerese dos copolímeros FP05 e FP13

A redução no grau de diluição dos monômeros foi responsável pela redução na magnetização de saturação do copolímero FP16 sintetizado sem MMA. O copolímero FP08, também sintetizado sem MMA e com grau de diluição de 100% apresentou incorporação metálica mais significativa que o FP16 (Figura 32 e Tabela 8).

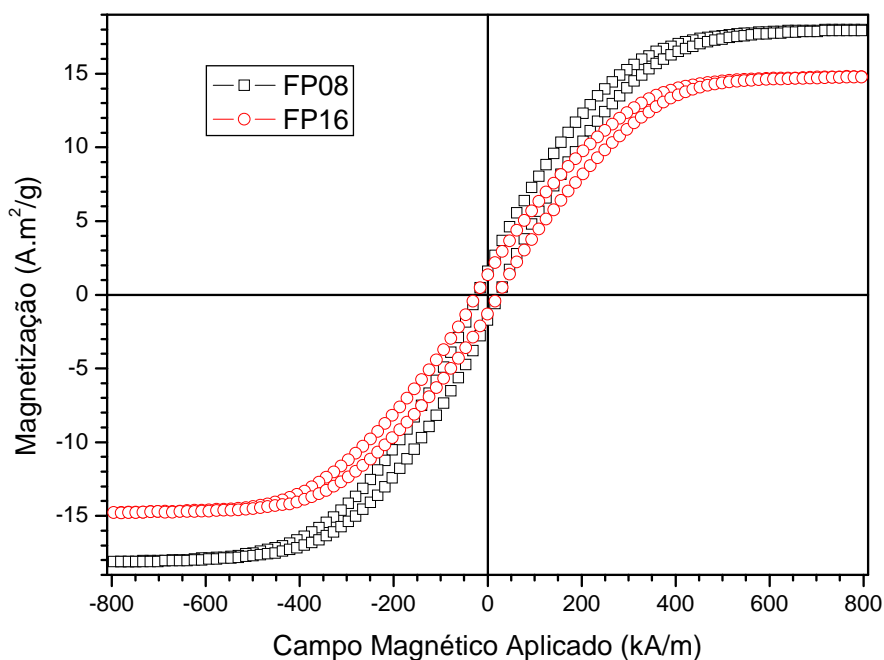


Figura 32 – Curvas de histerese dos copolímeros FP08 e FP16

Pode-se concluir, então, que o grau de diluição dos monômeros altera significativamente os resultados obtidos, se comparados com a mesma série de copolímeros sintetizados com grau de diluição de 100%.

A análise dos copolímeros FP09 e FP12, por microscopia ótica, mostrou que o copolímero FP09 apresentou um controle morfológico melhor (Figura 33), embora ainda com algumas irregularidades, provavelmente ocasionadas pela presença de ferro. Os demais copolímeros apresentam formas irregulares e não esféricas (Figura 34).

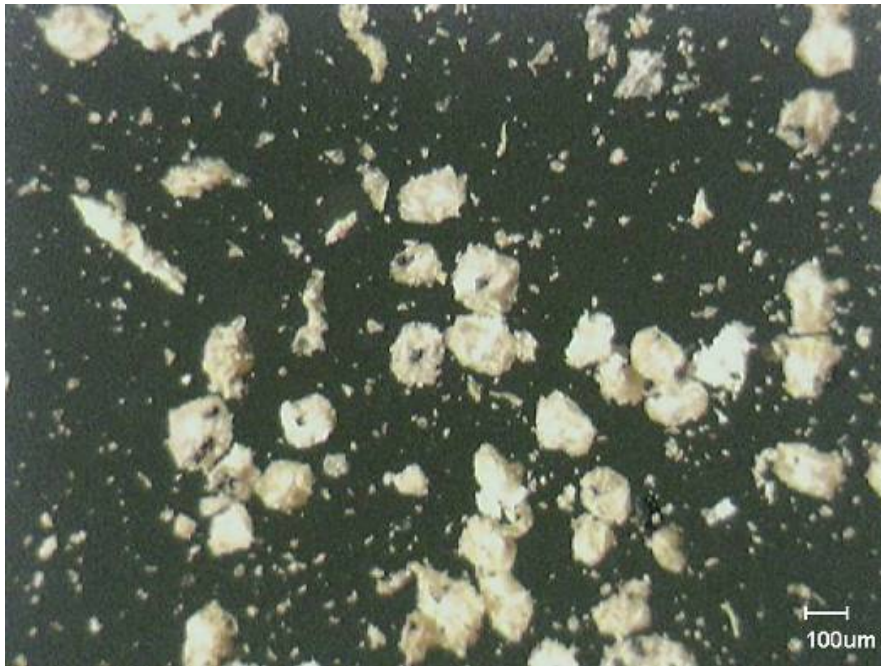


Figura 33 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de DVB, 10% de MMA e diluição de 50% - FP09

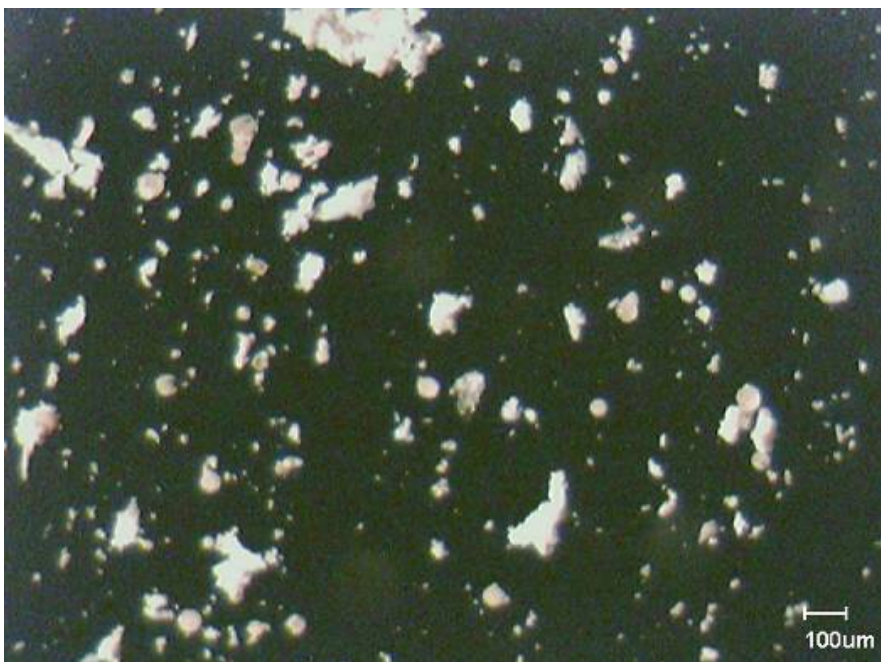


Figura 34 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB preparado com 10% de DVB, sem MMA e diluição de 50% - FP12

A síntese dos copolímeros FP13 a FP16 com 50% de diluição e 20% de DVB não apresentou melhora significativa no aspecto morfológico quando comparados com

os equivalentes sintetizados com 100% de diluição. Estes copolímeros apresentaram, também, formas irregulares, como pode ser observado nas Figuras 35 e 36.

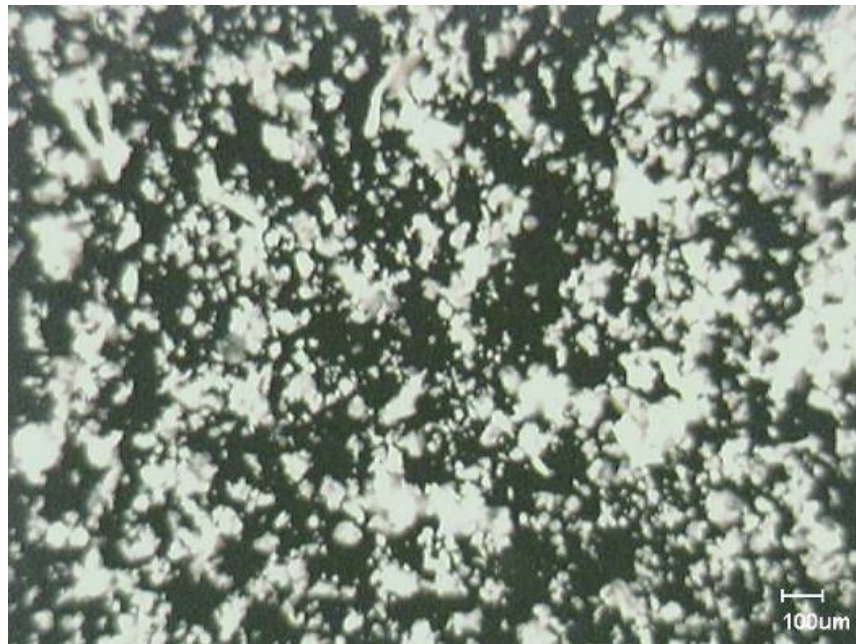


Figura 35 - Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 20% de DVB, Diluição de 50% e 10% de MMA – FP13



Figura 36 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB preparado com 20% de DVB, Diluição de 50% e sem MMA - FP16

### **5.3. Influência da variação de alguns parâmetros reacionais na síntese dos copolímeros**

Após a avaliação dos resultados obtidos na síntese dos copolímeros variando-se o grau de diluição, teor de metacrilato de metila e teor do agente de reticulação, observou-se que as maiores incorporações de material magnético foram obtidas, em geral, nos copolímeros que foram sintetizados sem a utilização de MMA. O único copolímero sintetizado nessas condições e que não apresentou maior incorporação de ferro sem o uso de MMA foi o FP16, sintetizado com 20% de DVB e grau de diluição de 50%. Além disso, a morfologia dos copolímeros apresentou formas irregulares, salvo casos isolados onde se obteve morfologia esférica com perturbações. A fim de se melhorar o aspecto morfológico das partículas e avaliar quais parâmetros reacionais estavam perturbando o sistema, foram sintetizados alguns copolímeros variando-se parâmetros reacionais tais como troca do agente de suspensão, temperatura, velocidade de agitação e quantidade de ferro adicionado na síntese.

#### **5.3.1 – Efeito da adição de MMA e ferro na síntese dos copolímeros**

Inicialmente, foram estudados os efeitos da adição de MMA e de ferro na síntese dos copolímeros a fim de se melhorar o controle morfológico das partículas obtidas. Como pode ser observado na Tabela 9, o copolímero FP17 foi sintetizado sem ferro, o copolímero FP18 foi obtido sem MMA e o copolímero FP19 foi sintetizado sem ferro e sem MMA.

Tabela 9 – Avaliação do efeito isolado do ferro e do MMA sobre a densidade aparente e o teor de ferro incorporado nos copolímeros

Copolímero	Composição dos monômeros utilizados na síntese (% molar)			Teor de Fe incorporado (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
	STY	DVB	MMA		
FP17	80	10	10	-	0,65
FP18	90	10	-	8,20	0,54
FP19	90	10	-	-	nd

**Condições de polimerização variadas:** [Fe] = 10%p/v (apenas no copolímero FP18), nos demais sem a presença de ferro. **Condições de polimerização constantes:** T= 80°C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= ¼; agente de suspensão= gelatina (2%p/v); razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 50%. STY-estireno; DVB- divinilbenzeno; MMA – metacrilato de metila  
nd - Não determinado

Quanto à distribuição no tamanho de partículas, o copolímero FP17 sintetizado com MMA e sem ferro apresentou maior parte das partículas com tamanhos menores que 0,075. Já o copolímero FP18, sintetizado sem MMA e com ferro apresenta predominância de partículas na faixa de 0,088 a 0,150. Como já foi dito anteriormente, o uso de MMA favorece a formação de partículas de menor tamanho, o que pode ser comprovado pela avaliação da Figura 37. A distribuição de partículas do copolímero FP19 sintetizado sem ferro e sem MMA não foi detertminada.



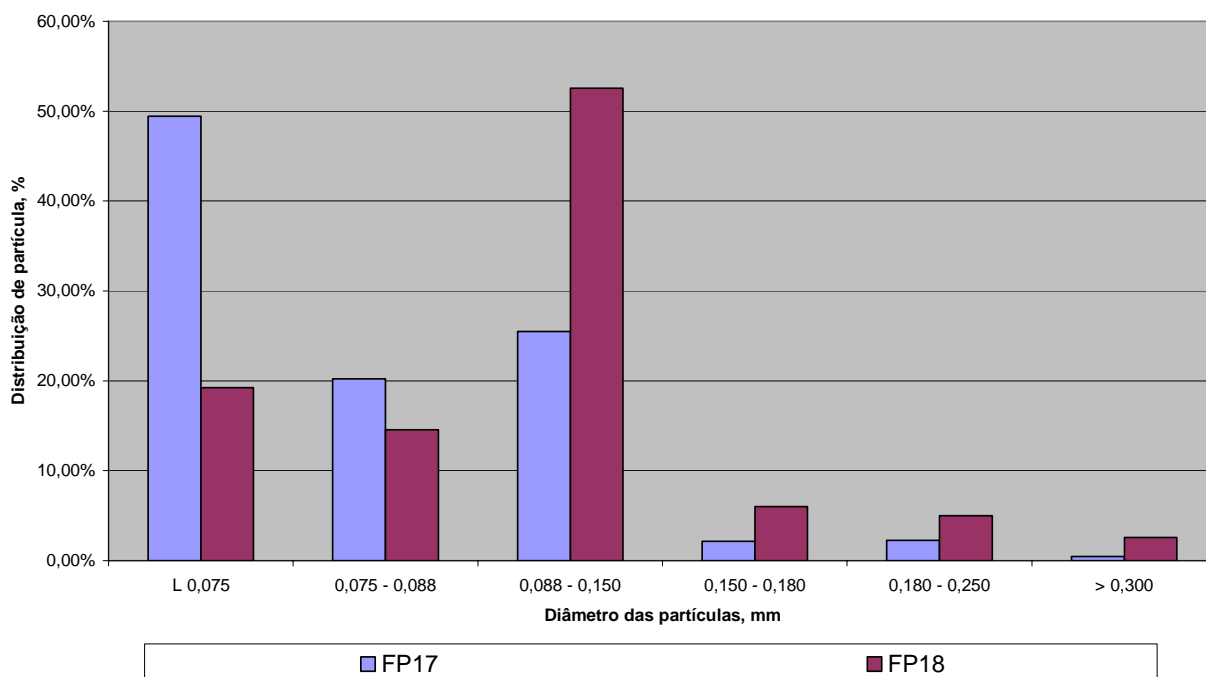


Figura 37 – Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP17 e FP18

A síntese da resina FP17 foi feita de forma idêntica à resina FP09. A única diferença foi que na resina FP17 não foi adicionado ferro ao meio reacional. De acordo com Santa Maria et al (2006), a introdução de ferro pode perturbar o processo de polimerização, produzindo partículas sem forma definida, como já mencionado anteriormente.

A morfologia do copolímero FP09, já apresentada anteriormente, apresenta morfologia esférica irregular, sendo que em alguns pontos nota-se aglutinação (Figuras 38, 40 e 42). O copolímero FP17, sintetizado sem ferro, apresenta morfologia esférica apresentando alguns pequenos pontos irregulares semelhantes aos obtidos na resina FP09 (Figuras 39, 41 e 43).

Pode-se concluir que o ferro é um agente perturbador do sistema reacional, visto que em sua ausência o copolímero formado apresenta morfologia satisfatória.

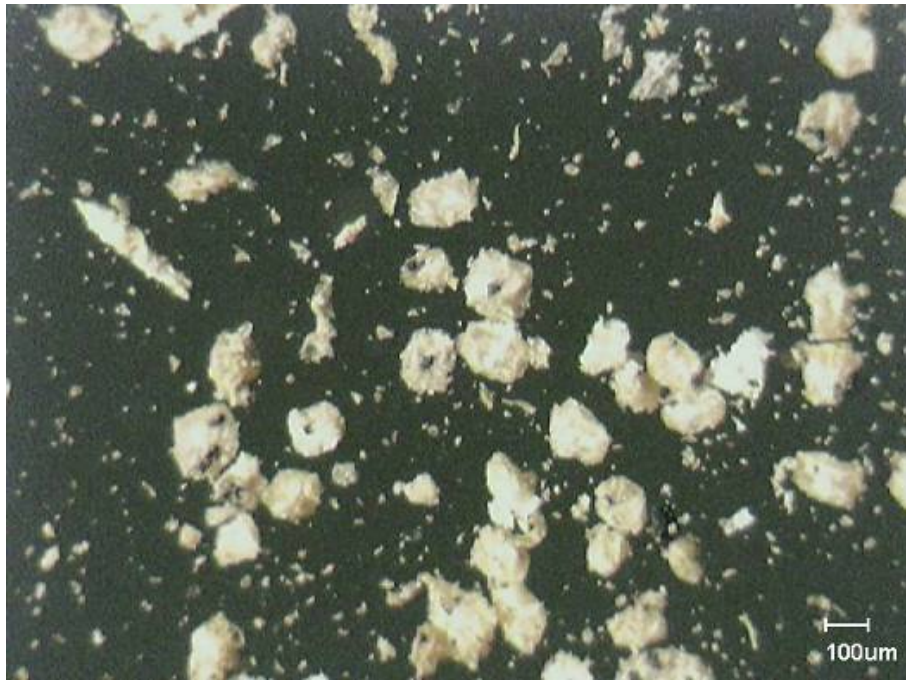


Figura 38 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de MMA com ferro – FP09



Figura 39 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% de MMA sem ferro – FP17

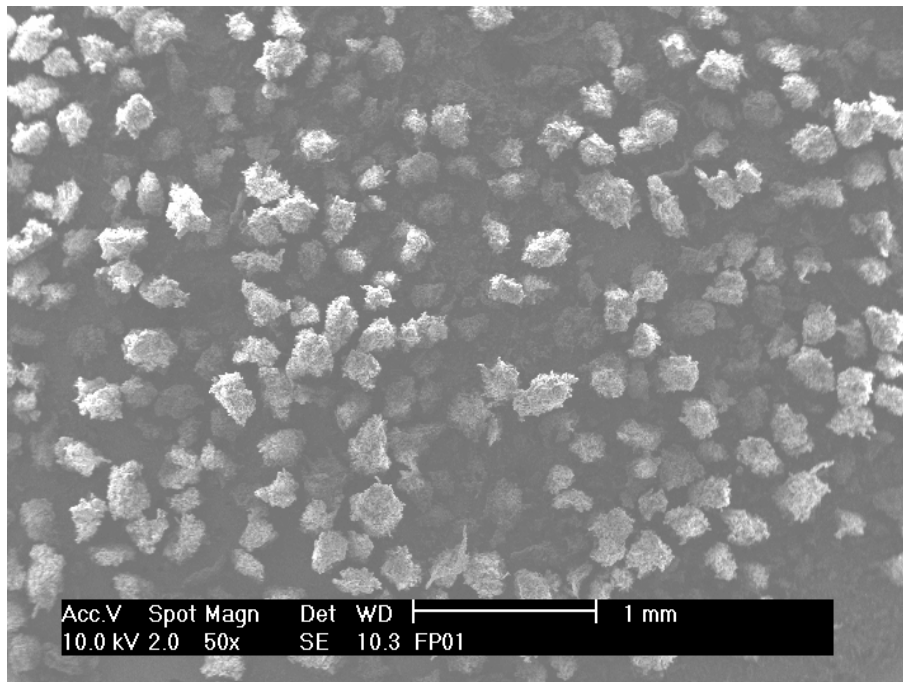


Figura 40 – Visão geral de partículas de copolímero FP09 preparado com 10% de MMA e com ferro, obtidas por micrografia eletrônica de varredura

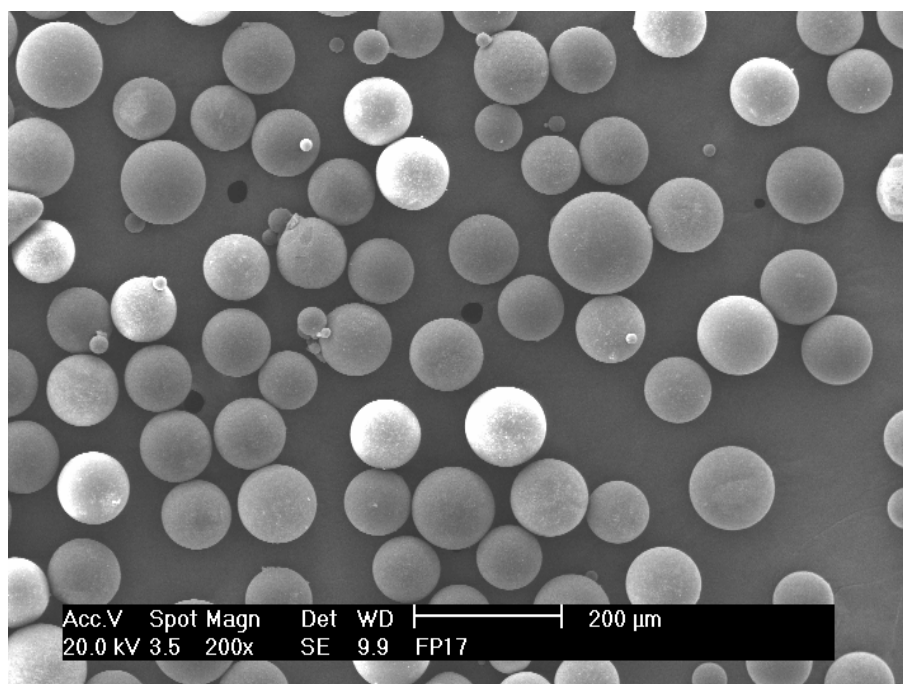


Figura 41 – Visão geral das partículas de copolímero FP17 preparado com 10% de MMA e sem ferro, obtidas por micrografia eletrônica de varredura

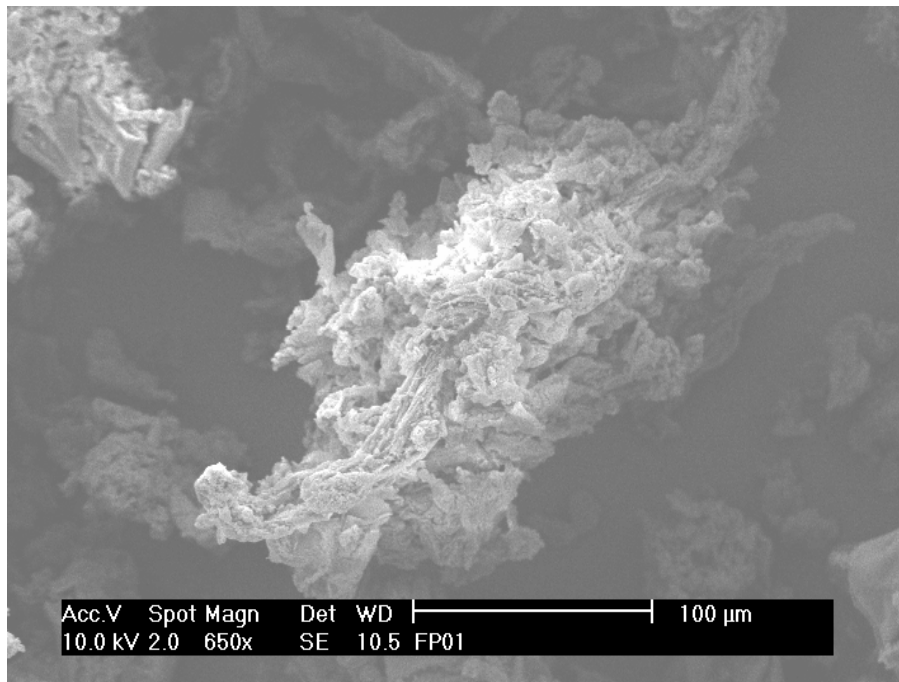


Figura 42 – Visão geral de uma partícula do copolímero FP09 preparado com 10% de MMA e com ferro, obtida por microscopia eletrônica de varredura

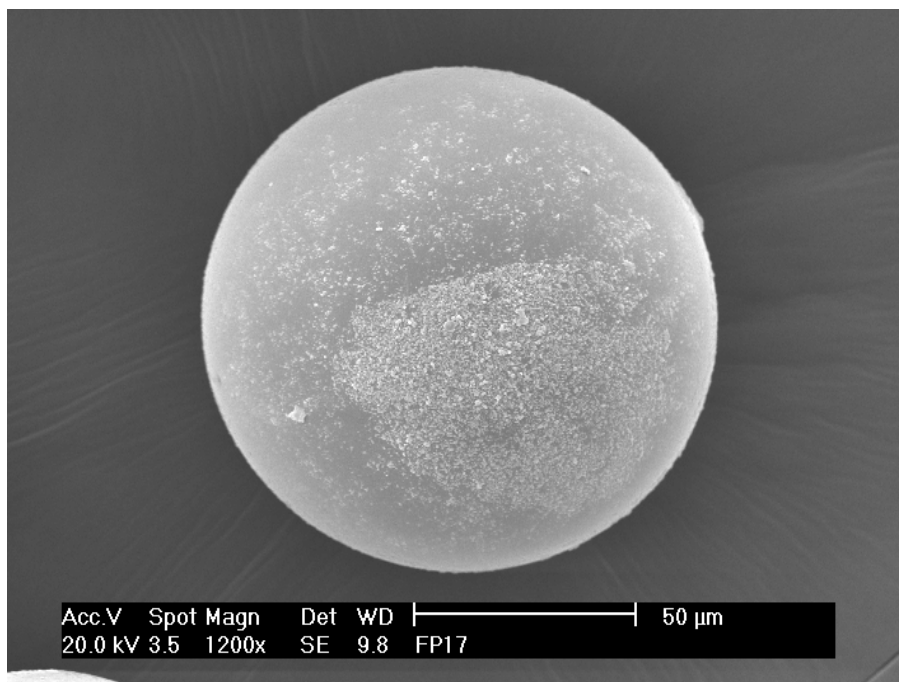


Figura 43 – Visão geral de uma partícula do copolímero FP17 preparado com 10% de MMA e sem ferro, obtida por microscopia eletrônica de varredura

Quanto ao valor de densidade aparente obtido para estes copolímeros, pode-se concluir que a inclusão do ferro no sistema reacional reduz a densidade aparente, já que o copolímero FP09 sintetizado com 10% w/v apresentou densidade aparente igual a  $0,23 \text{ g/cm}^3$  (Tabela 6) enquanto que o FP17 produzido sem ferro apresentou densidade aparente igual a  $0,65 \text{ g/cm}^3$  (Tabela 9). O copolímero FP18 foi obtido utilizando-se os mesmos parâmetros reacionais que foram utilizados na síntese do copolímero FP19, exceto no que diz respeito à utilização do ferro, visto que o copolímero FP19 não possui ferro em sua formulação.

Quanto à avaliação morfológica, o ferro mesmo em ausência de MMA, continua perturbando a morfologia das partículas obtidas, apesar do efeito ser menos pronunciado do que quando se utiliza MMA e ferro. O copolímero FP18 apresenta morfologia esférica visivelmente perturbada pela utilização de ferro (Figuras 44, 46 e 48), mas melhor do que o copolímero FP19 que não utiliza ferro nem MMA na síntese (Figuras 45, 47 e 49). Pode-se observar ainda na Figura 42 pontos escuros na superfície do copolímero FP18 que são partículas de ferro que foram incorporadas.

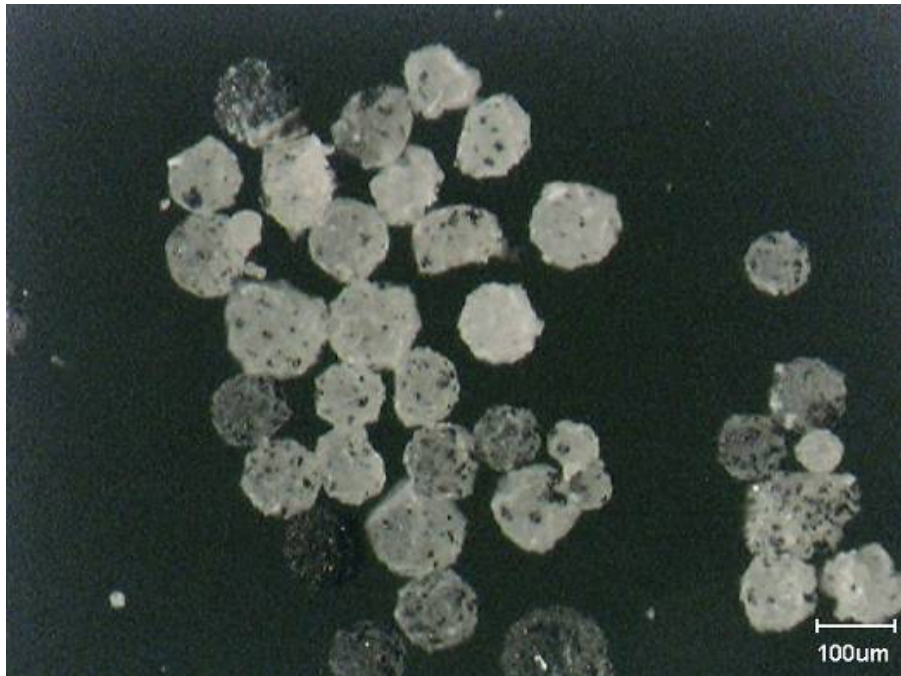


Figura 44 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparados com 10% p/v de ferro – FP18

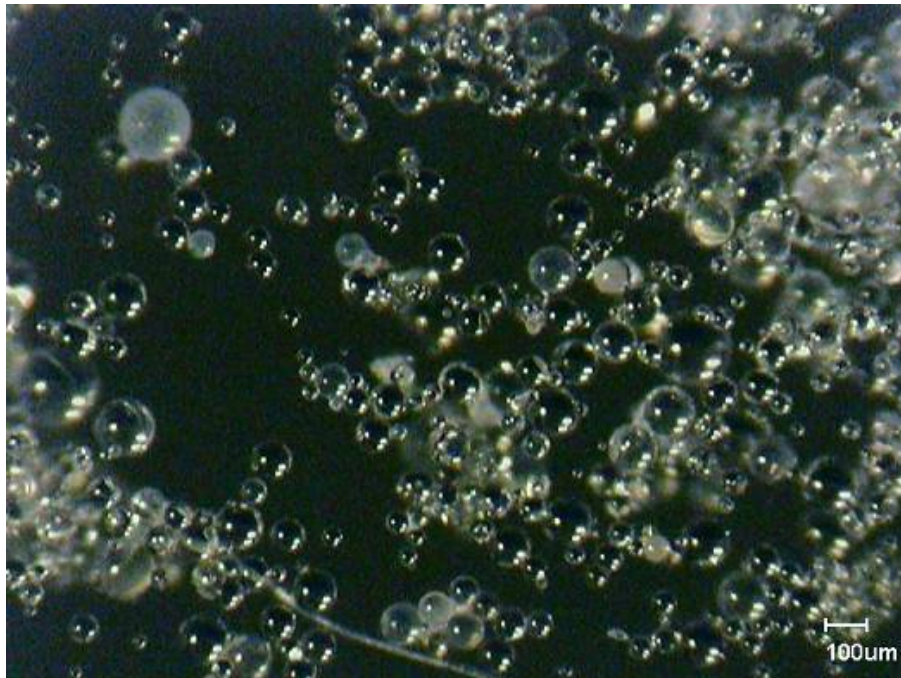


Figura 45 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado sem ferro e sem MMA– FP19

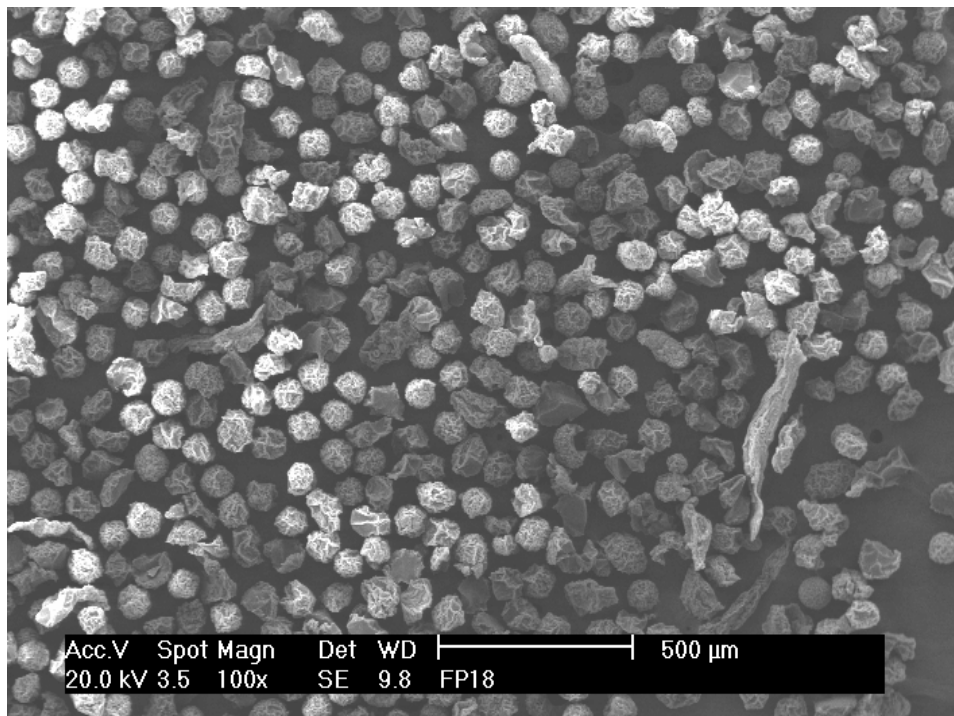


Figura 46 – Visão geral de partículas de copolímero FP18 sintetizado com 10% p/v de ferro, obtida por micrografia eletrônica de varredura

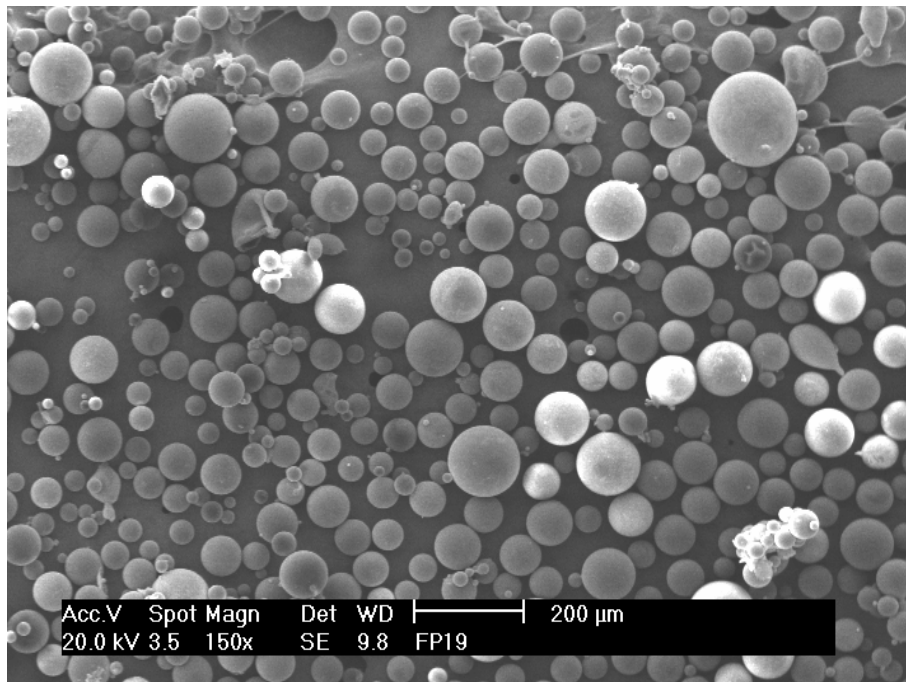


Figura 47 – Visão geral de partículas de copolímero FP19 sintetizado em ausência de ferro e MMA, obtida por micrografia eletrônica de varredura

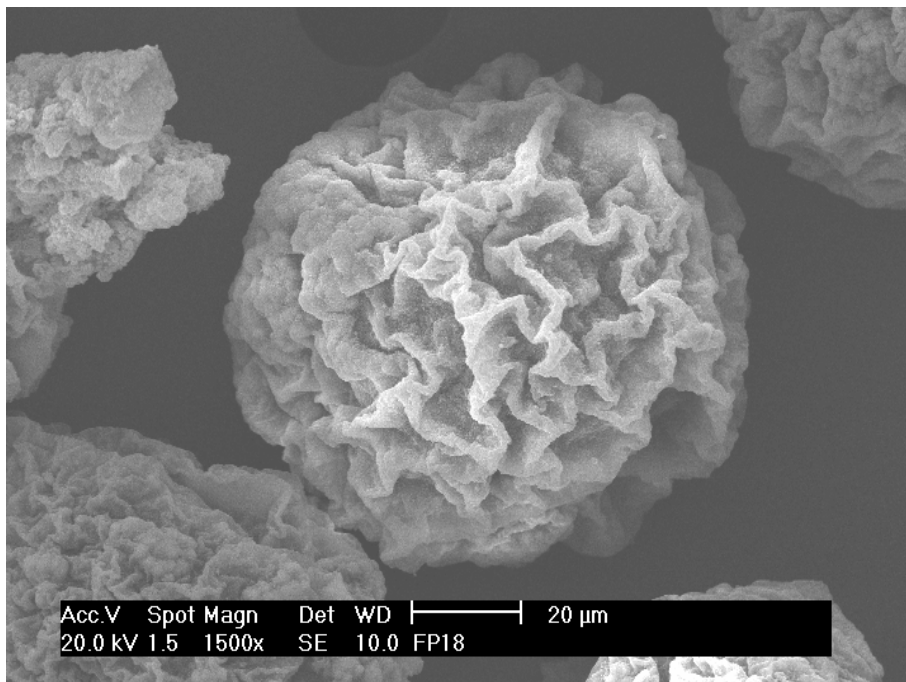


Figura 48 – Visão geral de uma partícula do copolímero FP18 sintetizado com 10% p/v de ferro, obtida por microscopia eletrônica de varredura

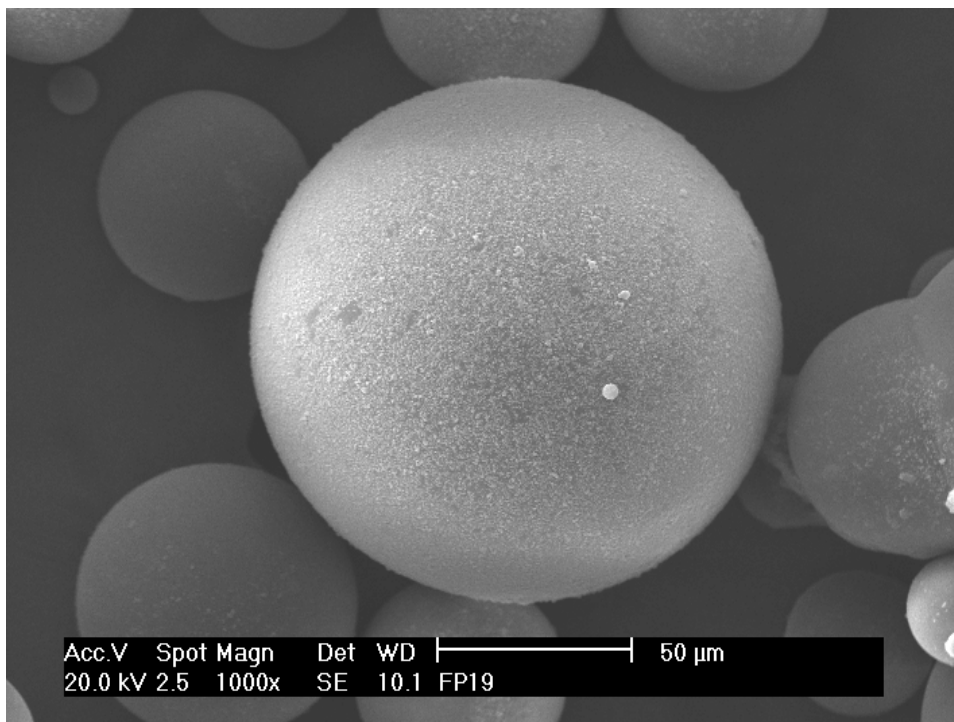


Figura 49 – Visão geral de uma partícula do copolímero FP19 sintetizado em ausência de ferro e MMA, obtida por microscopia eletrônica de varredura

### 5.3.2. Efeito da temperatura e da velocidade de agitação na síntese de copolímeros

A relação entre a estrutura porosa e a temperatura é consequência do aumento da velocidade de decomposição do iniciador devido ao aumento da temperatura. Quanto maior for a temperatura reacional, maior será o número de radicais livres gerados por unidade de tempo e maior o número de núcleos e microesferas formadas. Aumentando o número de núcleos e microesferas necessariamente diminuirá o seu tamanho, de modo que pequenos vazios aparecerão no copolímero final. Elevações na temperatura também podem ocasionar um aumento no poder solvatante do diluente e contribuir para formação de poros pequenos na estrutura (Okay, 2000; Kiatkamjornwong et al., 2000). Segundo estes autores, embora o volume total de poros não sofra alteração significativa entre 60 e 90°C, a distribuição de tamanhos dos poros varia significativamente. O aumento na temperatura leva à formação de poros pequenos, uma vez que a área específica é determinada, principalmente, pelo número de poros pequenos, um aumento na temperatura de polimerização ocasionará aumento na área específica.

Embora os parâmetros cinéticos nas polimerizações em suspensão não sejam afetados pelos tipos de sistema de agitação, as aglomerações e quebras das esferas são



muito afetadas (Lima et al., 1997; Kiatkamjornwong et al., 2000). O equilíbrio entre a aglomeração e a quebra das partículas formadas depende de homogeneização constante. O controle de aglomeração e quebra é crítico para a produção de pérolas de tamanho uniforme. No reator, a aglomeração e a quebra ocorrem em diferentes regiões. A aglomeração ocorre na região de circulação, onde a velocidade de cisalhamento é mais baixa e o processo de quebra ocorre nas regiões onde a velocidade de cisalhamento é elevada (Dowding et al., 1997). A velocidade de agitação está intimamente relacionada com o tamanho das pérolas que serão formadas. Velocidades elevadas formarão preferencialmente pérolas pequenas enquanto que baixas velocidades levarão à formação de pérolas maiores (Kiatkamjornwong et al., 2000; Nunes et al., 2002).

A fim de se melhorar a morfologia dos copolímeros e avaliar quais parâmetros reacionais continuam perturbando o sistema, variou-se a temperatura e a velocidade de agitação na síntese de novos copolímeros (Tabela 10).

Tabela 10 – Avaliação do efeito da temperatura e da velocidade de agitação sobre o teor de ferro incorporado e densidade aparente nos copolímeros

Copolímero	Composição dos monômeros utilizados na síntese (% molar)			Teor de Fe incorporado (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
	STY	DVB	MMA		
FP24	60	10	30	11,70	0,18
FP25	90	10	-	14,38	nd
FP26	60	10	30	14,17	0,21
FP27	90	10	-	13,90	0,27

**Condições de polimerização variadas:** T= 80°C (FP24 e 25); T= 70°C (F26 e 27); velocidade de agitação= 480 rpm (FP24 e 25); velocidade de agitação= 360 rpm (FP26 e 27). **Condições de polimerização constantes:** tempo de polimerização= 24h; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= ¼; [Fe] = 10%p/v; agente de suspensão= gelatina (2%p/v); razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 100%. STY- estireno; DVB- divinilbenzeno; MMA- metacrilato de metila.

nd - Não determinado

Os copolímeros FP24 e FP26 foram sintetizados diferindo entre si nos parâmetros de temperatura reacional e velocidade de agitação. O copolímero FP24 foi obtida a 80°C e 480 rpm enquanto que o FP26 foi feita a 70°C e 360 rpm. Ambos foram

sintetizados com 30% de MMA e a redução da temperatura e da velocidade de agitação foi uma tentativa de se melhorar o controle morfológico dos copolímeros e aumentar a incorporação de ferro na matriz polimérica.

Quanto à distribuição do tamanho de partículas, o copolímero FP24 apresentou partículas menores que 0,075 mm enquanto que o copolímero FP26 sintetizado nas mesmas condições diferindo apenas na temperatura de reação, que foi reduzida de 80°C para 70°C e na velocidade de agitação que passou de 480 rpm para 360 rpm, apresentou partículas na faixa de 0,088 a 0,150 mm. A redução da temperatura e da velocidade de agitação, neste caso, favoreceu a obtenção de partículas maiores, o que já era esperado pois como mencionado anteriormente, quanto maior a velocidade de agitação menor o tamanho de partículas obtido (Figura 50).

Os copolímeros FP25 e FP27 foram sintetizados sem MMA sendo que o primeiro foi obtido a 80°C e 480 rpm enquanto que o último foi sintetizado a 70°C e 360 rpm. A redução de temperatura e na velocidade de agitação, neste caso, levou a formação de partículas na faixa de 0,088 a 0,150 para ambos os copolímeros, sendo que o copolímero FP27 que sofreu redução de temperatura e de velocidade de agitação também apresentou partículas na faixa de 0,180 a 0,250 em grande proporção (Figura 50).

Avaliando-se os copolímeros FP24 a FP27, pode-se concluir que o monômero acrílico MMA favorece a formação de partículas de menor tamanho, uma vez que os copolímeros sintetizados sem MMA e em menor temperatura e velocidade de agitação não apresentaram diferenças significativas quanto à distribuição de tamanhos.

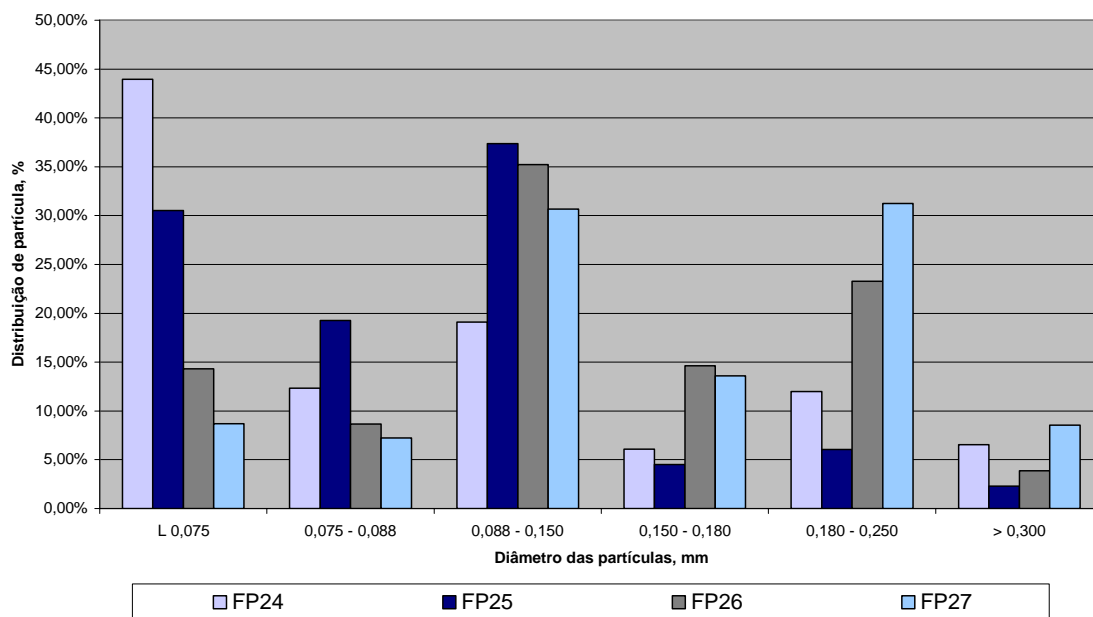


Figura 50 – Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP24 a FP27

O controle morfológico foi pouco melhorado com a alteração dos parâmetros racionais citados acima. O aspecto morfológico do copolímero FP26 com menor temperatura e menor velocidade de agitação apresentou tendência à esfericidade, sendo que o material magnético perturbou a morfologia resultante. A morfologia do FP24 apresentou formas irregulares (Figuras 51 e 52).

A morfologia dos copolímeros FP25 e FP27 também não apresentou melhora quanto a seu aspecto, já que continuavam apresentando morfologia irregular (Figuras 53 e 54).

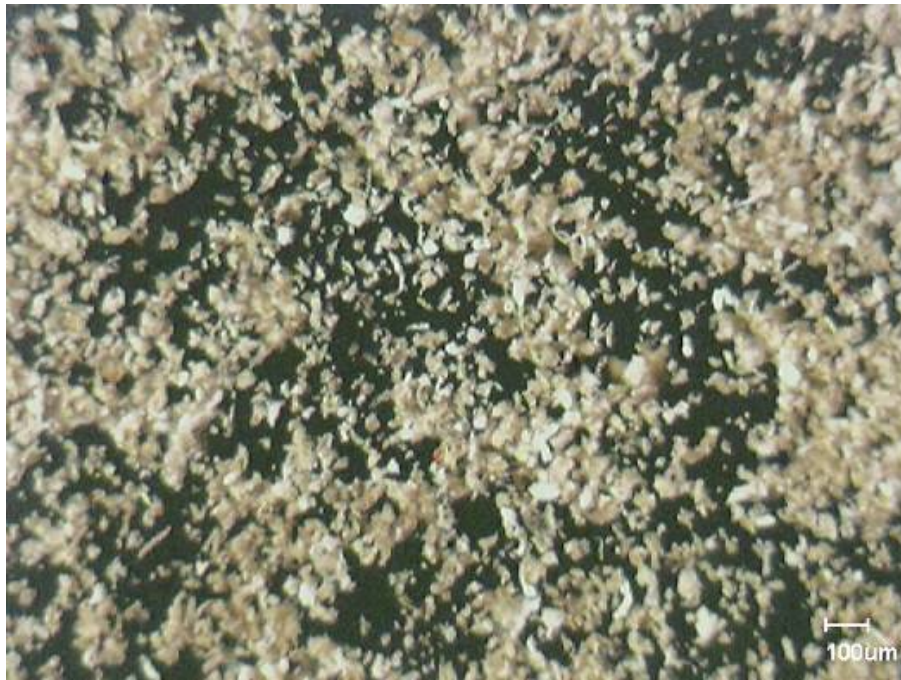


Figura 51 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 80°C, 480 rpm e 30% de MMA – FP24

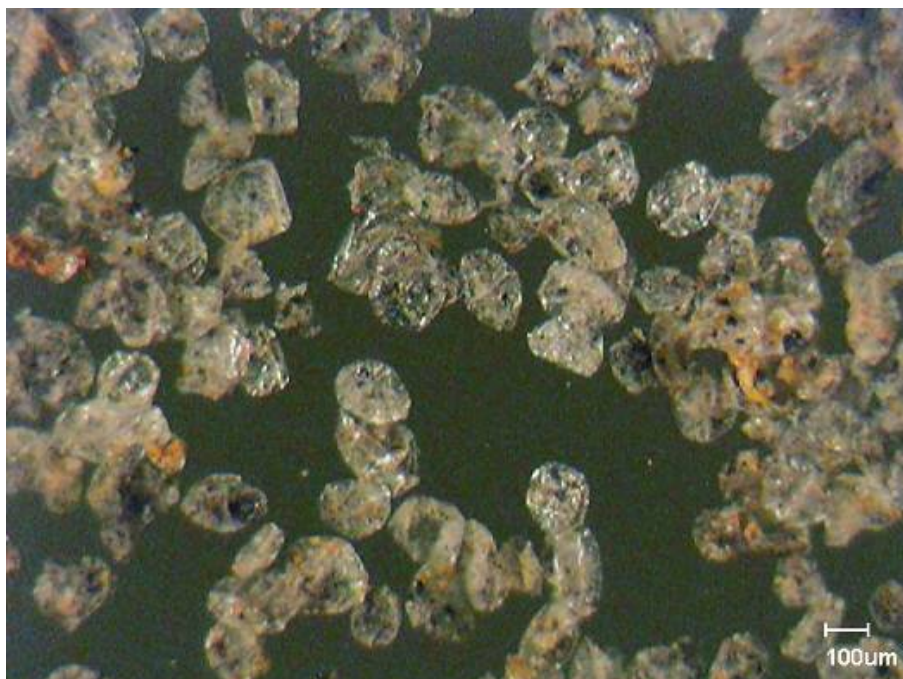


Figura 52 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 70°C, 360 rpm e 30% de MMA – FP26

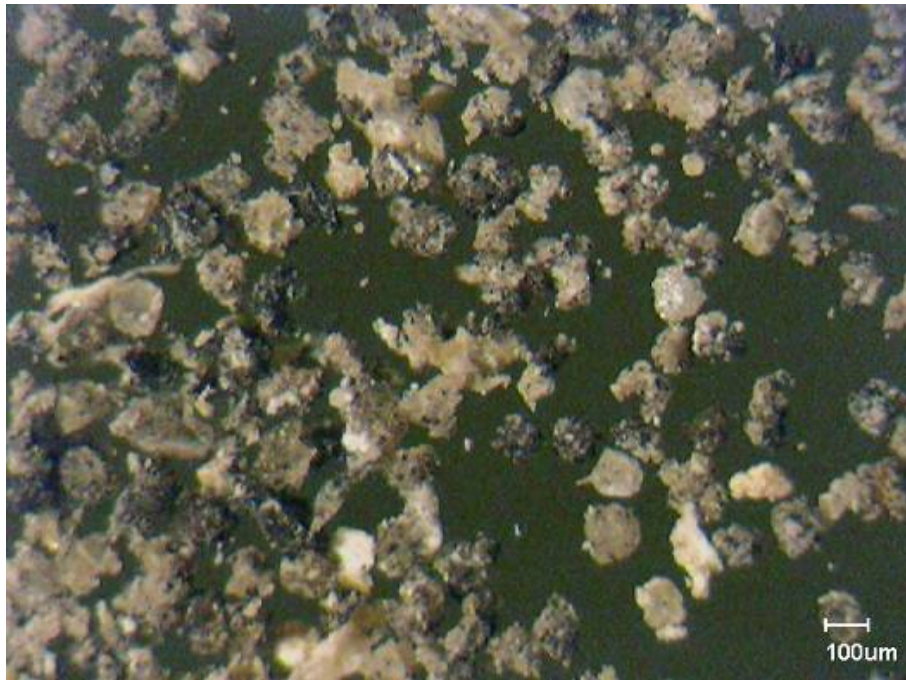


Figura 53 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 80°C, 480 rpm e sem MMA – FP25

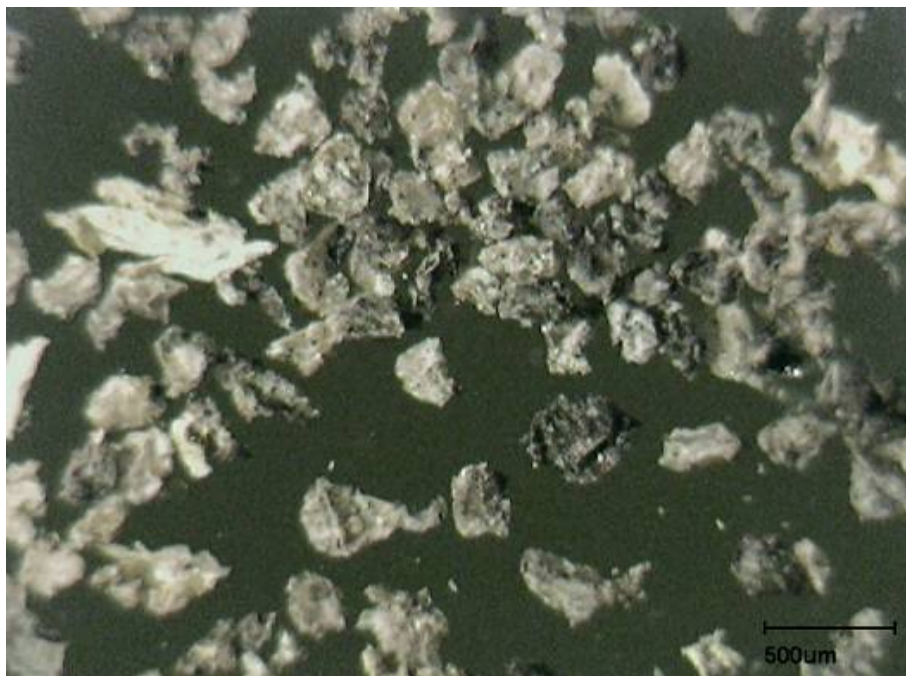


Figura 54 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado a 70°C, 360 rpm e sem MMA – FP27

Quanto à incorporação de ferro na matriz polimérica, a redução de temperatura e de velocidade de agitação acarretou aumento significativo na incorporação de ferro do copolímero FP26 em relação ao FP24 (Tabela 10). A magnetização de saturação do copolímero FP26 foi maior no copolímero FP24, o que está de acordo com o maior teor de ferro incorporado neste copolímero (Tabela 11 e Figura 55).

Tabela 11 – Avaliação do efeito da temperatura e da velocidade de agitação sobre as propriedades magnéticas e incorporação de ferro dos copolímeros

Copolímero	Temp. (°C)	Velocidade de agitação (rpm)	MMA (% molar)	$M_s$ (A.m <sup>2</sup> /g)	$H_c$ (kA/m)	Fe %
FP24	80	480	30	22,566	34,845	11,70
FP25	80	480	-	32,844	22,468	14,38
FP26	70	360	30	40,966	23,054	14,17
FP27	70	360	-	36,494	22,416	13,90

$M_s$  – Magnetização de saturação;  $H_c$  – Força Coerciva

MMA – metacrilato de metila

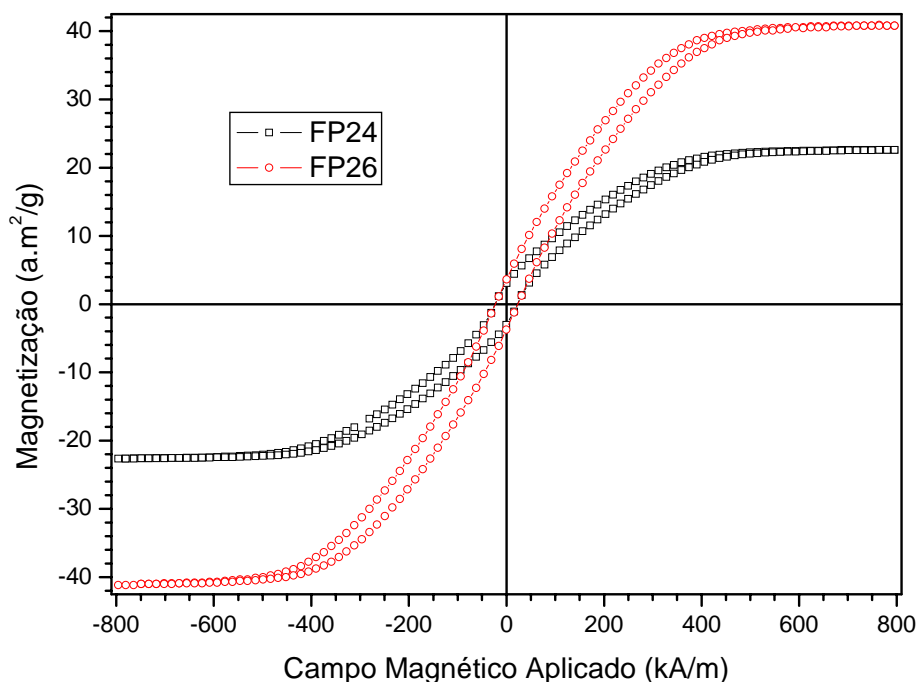


Figura 55 – Curvas de histerese dos copolímeros FP24 e FP26

Nos copolímeros FP25 e FP27, a incorporação de ferro foi praticamente a mesma, apesar do copolímero FP27 ter apresentado maior magnetização de saturação (Tabela 11 e Figura 56).

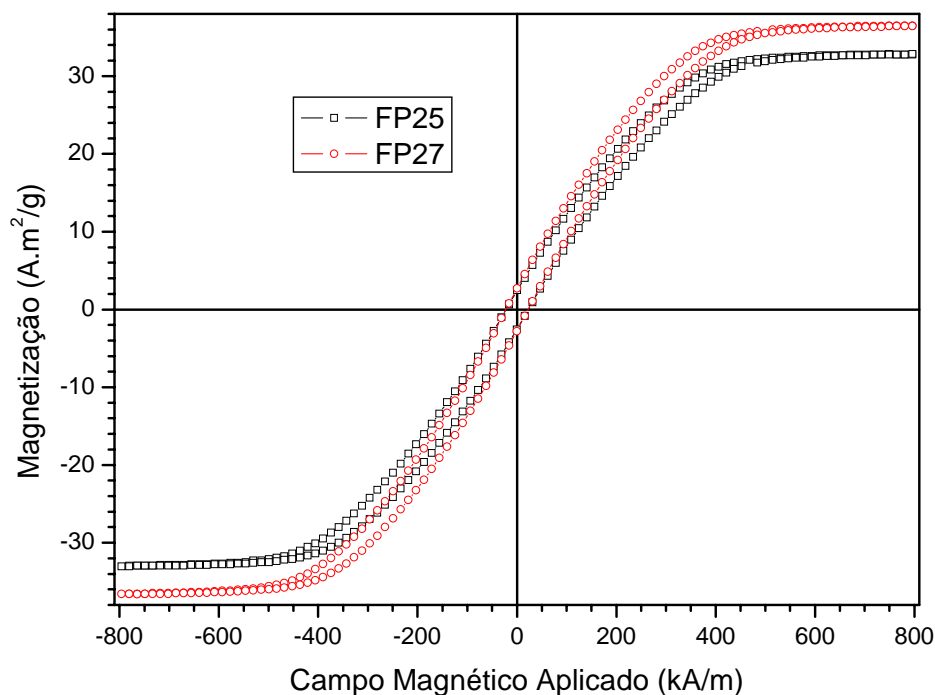


Figura 56 – Curvas de histerese dos copolímeros FP25 e FP27

### 5.3.3. Efeito do agente de suspensão na síntese dos copolímeros

Horak et al. (1981) investigaram o efeito do tipo de agente de suspensão e de sua concentração na forma, tamanho e morfologia das pérolas formadas em polimerizações em suspensão sem a presença de material magnético. Dos muitos estabilizadores de suspensão utilizados, apenas a polivinilpirrolidona e o poli(álcool vinílico) permitem a formação de pérolas esféricas regulares com uma casca na superfície.

As propriedades estabilizantes dos agentes de suspensão são influenciadas por fatores como o peso molecular, a composição e a estrutura do copolímero. A ação do estabilizante é influenciada por sua estrutura química (Dowding et al., 2000).

Os estabilizadores de suspensão atuam aumentando a viscosidade da fase aquosa e, conseqüentemente, melhorando a dispersão. Esses agentes formam um filme que

envolve a superfície da partícula, evitando a coalescência e a aglomeração (Lima et al., 1997).

A natureza química da fase monomérica dispersa na polimerização em suspensão e o tipo de estabilizador utilizado podem influenciar a porosidade das pérolas (Dowding et al., 2000; Santa Maria et al., 2004b).

Os agentes de suspensão influenciam a tensão da fase aquosa dispersa, modificando o tipo de estrutura reticulada formada e o número de partículas de ferro que ficam aderidas na superfície do copolímero (Santa Maria et al., 2004b).

Dowding et al (2000) observaram que na copolimerização em suspensão do cloreto de vinila e o propileno estabilizada por éter de celulose foi necessária a adição de um segundo estabilizador, normalmente um poli(álcool vinílico) com um baixo grau de hidrólise, resultando num acréscimo na porosidade da pérola, sem qualquer alteração significativa no peso molecular do copolímero. O segundo estabilizador mostrou uma maior solubilidade na fase orgânica monomérica que o primeiro estabilizador, embora as razões pelas quais isso leve ao aumento na porosidade ainda não estão claras.

Os copolímeros FP22 e FP23 foram sintetizados de forma idêntica, diferindo apenas na constituição da fase aquosa (FA) utilizada durante a síntese. A FA do copolímero FP22 foi composta por 2,0 g de gelatina (1% p/v) e 4,0 g de cloreto de sódio (2% p/v). Já a FA do copolímero FP23 foi composta por 1,0 g de gelatina (0,5% p/v), 1,0g de 2-hidroxietilcelulose - HEC (1% p/v) e 4,0 g de cloreto de sódio (2% p/v). A quantidade de ferro utilizada na síntese desses dois copolímeros também foi reduzida, diminuindo-se 10% p/v para 2% p/v. A Tabela 12 mostra a composição de monômeros utilizada na síntese desses copolímeros bem como o teor de ferro incorporado na matriz polimérica e a densidade aparente dos copolímeros.



Tabela 12 – Avaliação do efeito do agente de suspensão usado na síntese sobre a densidade aparente o teor de ferro incorporado nos copolímeros

Copolímero	Agente de suspensão (%p/v)	Teor de Fe incorporado (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
FP22	Gelatina (2%)	2,50	0,38
	Gelatina (1%)		
FP23	2-hidroxiethylcelulose (1%)	1,86	0,57

**Condições de polimerização constantes:** T= 80°C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= 1/4; [Fe] = 2%p/v; razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 100%. STY- estireno (80% molar); DVB- divinilbenzeno (10% molar); MMA- metacrilato de metila (10% molar)

A morfologia foi claramente beneficiada pela adição de um segundo agente de suspensão na reação de copolimerização. O copolímero FP23 apresentou morfologia esférica (Figura 57) enquanto que o FP22 manteve as formas irregulares já demonstradas para outros copolímeros sintetizados (Figura 58). Essa melhora na morfologia pode ser explicada pelo que foi exposto acima por Dowding et al (2000) que diz que a solubilidade na fase orgânica monomérica do 2º estabilizador (2-hidroxiethylcelulose) foi maior que a do 1º estabilizador (gelatina). Podem ser vistos também na Figura 57 pequenos pontos escuros na superfície do copolímero FP23 que são partículas de ferro que foram incorporadas.



Figura 57 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado com HEC e 2% w/v de ferro – FP23



Figura 58 – Micrografia de microscopia ótica de copolímero de STY/DVB/MMA preparado sem HEC e 2%w/v de ferro – FP22

A incorporação de ferro na matriz polimérica foi praticamente igual, não apresentando diferença significativa (Tabela 11 e Figura 59).

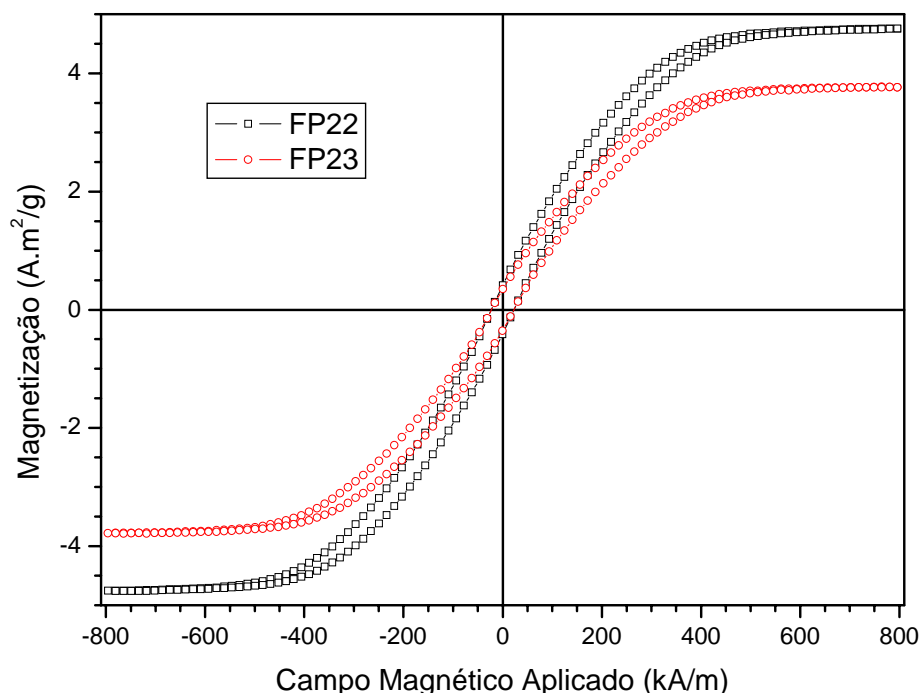


Figura 59 – Curvas de histerese dos copolímeros FP22 e FP23

A densidade aparente foi maior no copolímero FP23 que utilizou o 2º estabilizador de suspensão do que no FP22 que utilizou apenas um agente de suspensão (Tabela 12). Provavelmente, essa adição de mais um componente no sistema reacional seja responsável pelo aumento da densidade aparente, visto que, a obtenção de partículas esféricas melhora o empacotamento das partículas e a consequência disso é o aumento na densidade aparente.

#### 5.3.4. Efeito da variação do teor de ferro na síntese de copolímeros

Santa Maria et al (2006) estudaram a incorporação de monômeros acrílicos no já conhecido sistema STY/DVB com parâmetros de síntese diferentes e um dos fatores observados foi a interferência que o ferro pode causar na morfologia dos copolímeros obtidos. A introdução de um novo componente no sistema reacional pode interferir no processo de polimerização, produzindo partículas sem forma definida. A morfologia dos

copolímeros também pode depender da interação entre o agente de suspensão utilizado e as partículas de ferro, bem como das partículas de ferro com o monômero polar.

Com o objetivo de melhorar a morfologia das partículas obtidas, tentou-se a redução da quantidade de material magnético utilizado durante a síntese. Reduziu-se a quantidade inicial proposta de 10% p/v para 2% p/v.

Os copolímeros FP01 e FP22 diferem apenas na quantidade de ferro utilizado durante a síntese. Os demais parâmetros reacionais foram os mesmos para os dois copolímeros (Tabela 13).

Tabela 13 – Avaliação do efeito da quantidade de ferro usada na síntese sobre a densidade aparente o teor de ferro incorporado nos copolímeros

Copolímero	Composição dos monômeros utilizados na síntese (% molar)			Quantidade de Fe (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
	STY	DVB	MMA		
FP01	80	10	10	10	0,21
FP22	80	10	10	2	0,38

**Condições de polimerização constantes:** T= 80°C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= ¼; razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 100%.

A avaliação morfológica dos dois copolímeros não mostrou nenhuma melhora , já que as partículas continuam com forma irregular. Pode-se concluir, que, no caso específico de síntese para esse sistema reacional, a redução de ferro não melhorou de forma significativa a morfologia dos copolímeros obtidos (Figuras 60 e 61).



Figura 60 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 10% p/v de ferro – FP01



Figura 61 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado com 2% p/v de ferro – FP22

### 5.3.5. Efeito da utilização de agentes porogênicos na síntese dos copolímeros

Os copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno são normalmente preparados pela copolimerização via radical livre em presença de um diluente inerte (também chamado agente porogênico) usando a técnica de polimerização em suspensão. A estrutura porosa desses copolímeros é controlada pela separação de fase durante o processo de copolimerização. O diluente, que pode ser um bom solvente, mau solvente ou um polímero linear, tem um papel importante na formação da estrutura porosa. Heterogeneidades na estrutura reticulada aparecem quando o diluente separa-se da fase gel durante a reação de polimerização. A fase de separação inicial durante o processo de reticulação pode ocorrer antes da macrogelificação, resultando em copolímeros dispersos em uma fase líquida (diluente é solvatante – bom solvente). Por outro lado, quando a separação de fase do sistema ocorre além do ponto gel dado pelo processo de reticulação, o gel se encolhe, resultando em uma dispersão de gotas de líquido expelidas na fase de reticulação (diluente é não solvatante – mau solvente) (Santa Maria et al., 2004a; Rabelo et al., 1994; Wang et al., 1994; Erbay et al., 1998; Okay et al., 1998).

O agente porogênico tem forte influência na estrutura das pérolas formadas. O efeito do agente porogênico pode ser explicado em termos de parâmetros de solubilidade. Quanto maior a diferença entre os parâmetros de solubilidade da resina e do porogênico, maior a afinidade entre esses dois compostos (Abrams et al., 1997; Deleuzel et al., 2000).

Usualmente, bons solventes produzem estruturas com poros pequenos enquanto que maus solventes produzem estruturas com poros grandes (Rabelo et al., 1992)

Neste trabalho, foi utilizada a mistura de um bom solvente (tolueno) misturado com um mau solvente (heptano) na proporção de 70/30, respectivamente. Em geral, misturas de diluentes solvataantes e não solvataantes produzem estruturas porosas com características intermediárias entre as produzidas pelos diluentes puros.

Os copolímeros FP01 e FP21 foram preparados da mesma forma, diferindo apenas na utilização dos agentes porogênicos. O copolímero FP21 não utilizou a mistura Tol/Hep na sua síntese (Tabela 14).

Tabela 14 – Avaliação do efeito dos agentes porogênicos usados na síntese sobre a densidade aparente o teor de ferro incorporado nos copolímeros

Copolímero	Composição dos monômeros utilizados na síntese (% molar)			Teor de Fe incorporado (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
	STY	DVB	MMA		
FP01	80	10	10	7,08	0,21
FP21	80	10	10	6,44	0,25

**Condições de polimerização constantes:** T= 80°C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= ¼; razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; grau de diluição= 100%.

Comparando-se a distribuição de partículas dos copolímeros FP01 e FP21, pode-se observar na Figura 59 que o copolímero sintetizado sem agentes porogênicos (FP21) apresentou partículas na faixa de 0,088 a 0,150 mm. Já as partículas obtidas na síntese do copolímero FP01, que utilizou diluentes, foram menores que 0,075 mm. Normalmente, a síntese de copolímeros sem agentes porogênicos apresentam maior tamanho de partículas do que os copolímeros sintetizados com diluentes, o que pode ser comprovado nos resultados expostos na Figura 62.

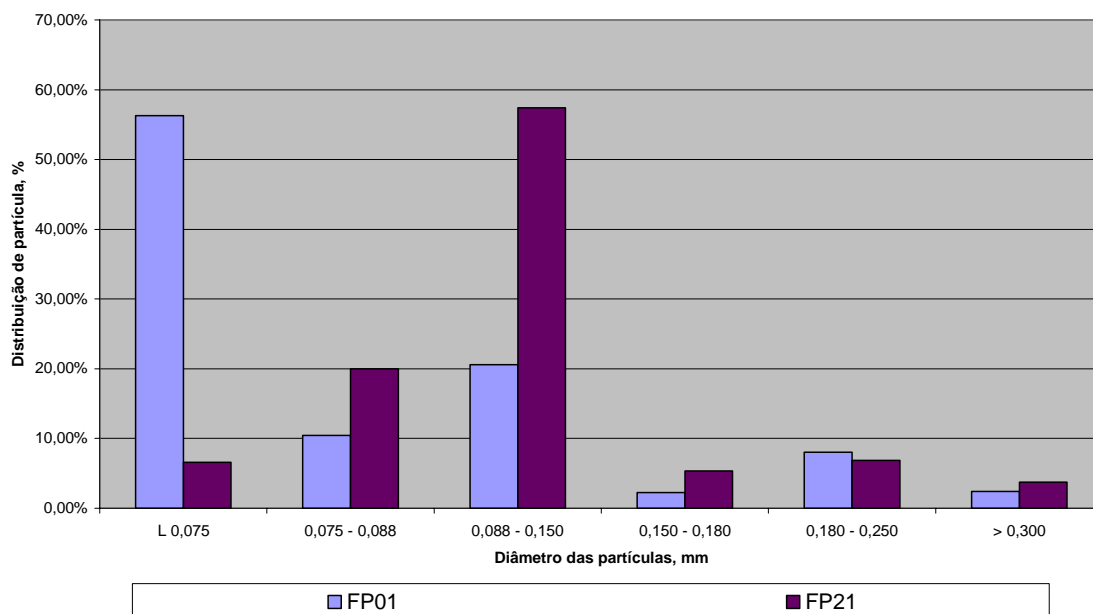


Figura 62 – Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP01 e FP21

A morfologia do copolímero FP21 não foi melhorada mesmo sem a utilização dos agentes porogênicos. As formas obtidas eram bastante irregulares (Figura 63).

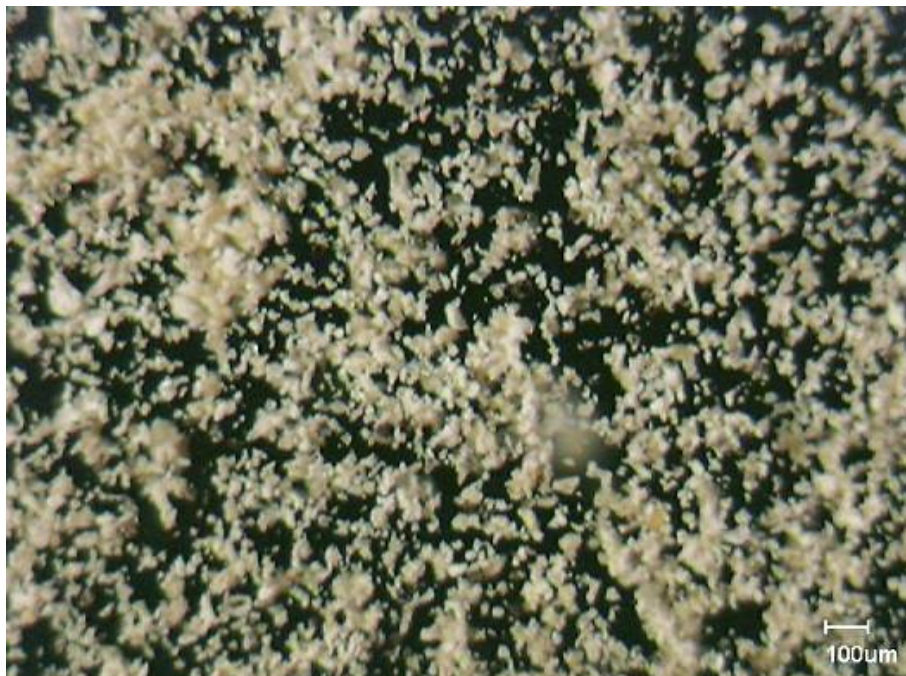


Figura 63 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero de STY/DVB/MMA preparado sem agentes porogênicos – FP21

A densidade aparente foi maior no copolímero sintetizado sem diluentes (FP21) do que o sintetizado com diluentes (FP01). Nos copolímeros obtidos sem diluentes, as cadeias de polímero formadas nos primeiros estágios são solvatadas pelas moléculas do monômero. À medida que o monômero é consumido as cadeias se emaranham e a estrutura reticulada se contrai (Rabelo, 1993). Devido a isso, a estrutura da resina FP21 é mais rígida que a resina FP01 e, por conseqüência, apresenta maior densidade aparente.

Quanto à incorporação de ferro, os copolímeros FP01 e FP21 apresentaram incorporação de ferro muito próxima, apesar da magnetização de saturação do copolímero FP21, sintetizado sem diluentes, ter sido maior que a do FP01, sintetizado com agentes porogênicos (Figura 64).



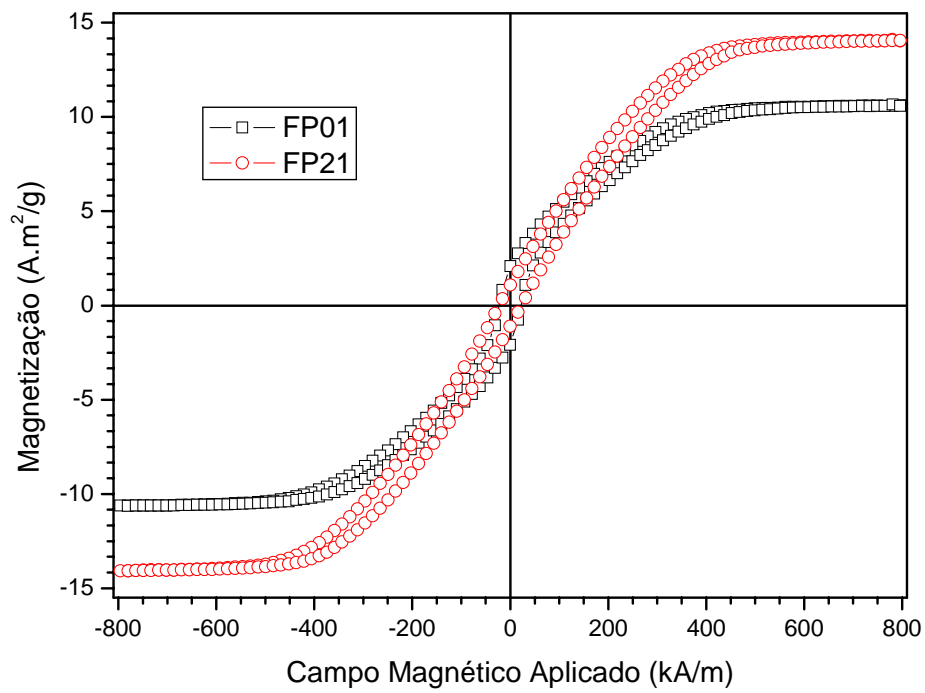


Figura 64 – Curvas de histerese dos copolímeros FP01 e FP21

## 6. Conclusões

- Todos os copolímeros sintetizados apresentaram histerese, característica de materiais ferromagnéticos;
- Em geral, a utilização de metacrilato de metila não favoreceu a incorporação de ferro nas partículas poliméricas;
- A adição de ferro no sistema reacional foi um fator perturbador da morfologia dos copolímeros obtidos;
- A redução de temperatura de 80 °C para 70 °C e da velocidade de agitação de 480 rpm para 360 rpm acarretaram aumento significativo na incorporação de ferro no copolímero;
- A redução na quantidade de ferro de 10% p/v para 2% p/v não melhorou de forma significativa a morfologia dos copolímeros obtidos;
- A utilização da mistura de gelatina e 2-hidroxietilcelulose como agentes de suspensão produziu partículas poliméricas esféricas, ao contrário do uso de gelatina pura, onde as partículas poliméricas apresentaram morfologia sem controle morfológico.

## **7. Sugestões**

- Estudo da utilização de outros tipos de agentes de suspensão ou a combinação entre eles, a fim de se obter um melhor controle morfológico das partículas de copolímero;
- Utilização de outros tipos de materiais magnéticos, como por exemplo, magnetita, ferritas etc.;
- Utilização do material magnético modificado com ácido oleico para melhorar a compatibilização do material magnético com a fase orgânica e também impedir a aglomeração das partículas magnéticas incorporadas na matriz polimérica.

## 8. Referências Bibliográficas

Abrams, I. M.; Millar, J. R. A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. **Reactive & Functional Polymers**, v. 35, n. 1-2, p.7-22, dez. 1997.

Ahmed, M. et al. Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 8, pp.1609-1613, ago. 2004.

Anderson, N. J. et al. Colour and turbidity removal with reusable magnetic particle-II. Coagulation with magnetic polymer composites. **Water Research**, v. 14, n. 8. p.967-973, 1980.

Badyal, J. P. et al. Comparison of the effect of pore architecture and bead size on the extent of plasmachemical amine functionalisation of poly(styrene-co-divinylbenzene) permanently porous resins. **Polymer**, v. 45, n. 7, p.2185-2192, mar. 2004.

Bergemann, C. et al. Magnetic ion-exchange nano and microparticles for medical, biochemical and molecular biological applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, n. 1-3, p.45-52, abr. 1999.

Cardoso, A. M.; Lucas, E. F.; Barbosa, C. C. R. Influência das condições reacionais nas características de copolímeros de metacrilato de metila e divinilbenzeno obtidos por polimerização em suspensão. **Polímeros: ciência e tecnologia** v. 14, n. 3, p.201-205, 2004.

Caruso, F. et al. Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach. **Chemical Material**, v. 13, p.109-116, 2001.

Chang, Y. C.; Chang, S. W.; Chen, D. H. Magnetic chitosan nanoparticles studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. **Reactive & Functional Polymers** XXX, 2005.

Cienfuegos, F.; Vaitsman, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606p.

Correa, C. A. Caracterização de polímeros multifásicos. Parte 1 – Processamento e morfologia. **Polímeros: ciência e tecnologia** v. 1, p.24-33, jan./mar.1995.

Coutinho, F. M. B.; Rabelo, D. Scanning electron microscopy study of styrene-divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**, v. 28, n. 12, pp.1553-1557, dez 1992.

Coutinho, F. M. B.; La Torre, M. L.; Rabelo, D. Cosolvency effect on the porous structure formation of styrene divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 5-6, pp.805-808, dez 1992.

Deleuzel, H.; Schultze, X.; Sherrington, D. C. Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene) beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry. **Polymer Bulletin**, n. 44, p.179-186, 2000.

Deng, J. et al. Magnetic and conducting Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-cross-linked polyaniline nanoparticles with core-shell structure. **Polymer**, v. 43, n. 8, p.2179-2184, abr. 2002.

Deng, Y. H. et al. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 262, n. 1-3, p.87-93, jul. 2005.

Denkbas, E. B. et al. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, n. 3, p.225-232, fev. 2002.

Ding, X. B. et al. Preparation of thermosensitive magnetic particles by dispersion polymerization. **Reactive & Functional Polymers**, v. 38, n. 1, p.11-15, set. 1998.

Dowding, P. J.; Goodwin, B.; Vincent, B. The characterization of porous styrene-glycidil methacrylate copolymer beads prepared by suspension polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects** v. 145, n. 1-3, p.263-270, dez. 1998.

Dowding, P. J.; Vincent, B. Suspension polymerization to form polymer beads. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 161, n. 2, p.259-269, jan. 2000.

Dowding, P. J.; Goodwin, J. W.; Vincent, B. Production of porous suspension polymer beads with a narrow size distribution using a cross-flow membrane and a continuous tubular reactor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p.301-309, mai. 2001.

Dragan, E. S.; Avram, E.; Axente, D.; Marcu, C. Ion-exchange resins. III. Functionalization-morphology correlations in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium-sorption properties evaluation. **Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p.2451-2461, 2004.

Dresco, P. A. et al. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles. **Langmuir**, v. 15, n. 6, p.1945-1951, mar. 1999.

Erbay, E.; Okay, O. Macroporous styrene-divinylbenzene copolymers: Formation of stable porous structures during the copolymerization. **Polymer Bulletin**, n. 41, p.379-385, 1998.

Fubler, R.; Schafer, H.; Seubert, A. Effect of the porosity of PS-DVB-copolymers on ion chromatographic behavior in inverse size-exclusion and ion chromatography. **Analytical and Bionalytical Chemistry**, v. 372, p.705-711, 2001.

Guo, Z.; Bai, S.; Sun, Y. Preparation and characterization of immobilized lipase on magnetic hydrophobic microspheres. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 32, n. 7, p.776-782, jun. 2003.

Harris, L. A. et al. Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers. **Chemical Material**, v. 15, p.1367-1377, 2003.

Horak, D. et al. Reactive Polymers. XXXIII. The influence of the suspension stabilizer on the morphology of a suspension polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, p.3205-3211, 1981.

Horak, D. et al. Magnetic microparticle carriers with immobilized selective ligands in DNA diagnostics. **Polymer**, v. 46, n. 4, p.1245-1255, fev. 2005

Howdle, S. M. et al. Reversibly collapsible macroporous poly(styrene-divinylbenzene) resins. **Polymer**, v. 41, n. 19, p.7273-7277, set. 2000

Iayadene, F. et al. 2-ethyl-1-hexanol and n-heptane diluents mixture effect on textural characteristics of porous styrene-divinylbenzene copolymer beads. **European Polymer Journal**, v. 32, n. 9, p.1091-1096, set. 1996.

Iayadene, F. et al. Structure and properties of styrene-divinylbenzene-methylmethacrylate terpolymers-I. Effect of methylmethacrylate as third comonomer. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 2, p.219-223, fev. 1998.

**INSTITUTO DE FÍSICA**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. Apresenta informações sobre o que é Espectroscopia Mossbauer. Disponível em: [www.fmt.if.usp.br/~goya/mosseeffectp.htm](http://www.fmt.if.usp.br/~goya/mosseeffectp.htm) Acesso em 13 fev. 2006.

Jun, J. B. et al. Synthesis and characterization of monodisperse magnetic composite particles for magnetorheological fluid materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 260, n. 1-3, p.157-164, jun. 2005.

Kangwansupamonkon, W.; Damronglerd, S.; Kiatkamjornwong, S. Effects of the crosslinking agent and diluents on bead properties of styrene-divinylbenzene copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p.654-669, 2002.

Kim, Y. K.; Lee, K. J. Synthesis of a magnetic composite resin and its cobalt removal characteristics in aqueous solution. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 38, n. 9, p. 785-792, set. 2001.

Kjatkamjornwong, S. et al. Kinetic studies of styrene-divinylbenzene copolymerization by suspension technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p.1521-1540, 2001.

Kondo, A.; Fukuda, H. Preparation of thermo-sensitive magnetic microspheres and their application to bioprocess. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 153, n.1-3, p.435-438, ago. 1999.

Kun, K. A.; Kunin, R. Macroreticular resins 3. Formation of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers. **Journal of Polymer Science**, v. 6, p.2689-2696, 1968.

Lee, Y.; Rho, J.; Jung, B. Preparation of magnetic ion-exchange resins by the suspension polymerization of styrene with magnetite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p.2058-2067, 2003.

Lima, E. V.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E. An updated review on suspension polymerization. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 36, n. 4, p.939-965, abr. 1997.

Ma, Z.Y. et al. Preparation and characterization of micron-sized non-porous magnetic polymer microspheres with immobilized metal affinity by modified suspension polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p.2174-2180, 2005.

Ma, Z. Y. et al. Synthesis of magnetic silica nanospheres with metal ligands and applications in affinity separation of proteins. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 275, n. 1-3, p.87-91, mar. 2005.

Martin, C.; Ramirez, L.; Cuellar, J. Stainless steel microbeads coated with sulfonated polystyrene-co-divinylbenzene. **Surface and Coatings Technology**, v. 165, n. 1, p.58-64, fev. 2003.



Martin, C.; Cuellar, J. Synthesis of a novel magnetic resin and the study of equilibrium in cation exchange with amino acids. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 475-485, jan. 2004.

Martin, C.; Cuellar, J. Synthesis of poly(styrene-co-divinylbenzene)-stainless steel beads through a factorial design of experiments. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, n. 9, p.2093-2103, abr. 2004.

Neuberger, T. et al. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p.483-496, mai. 2005.

Nunes, D. S. S.; Coutinho, F. M. B. Acrylonitrile-divinylbenzene copolymer beads: influence of pre-polymerization step, stirring conditions and polymerization initiator type on the polymer particle characteristics. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 6, p.1159-1165, jun. 2002.

Okay, O. Styrene-divinylbenzene copolymers, part IV – Inhomogeneity in the structure and the average degree of swelling. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 143, n. 209, p.125-134, 1986.

Okay, O. Macroporous copolymer network. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 6, p.711-779, ago. 2000.

Pich, A.; Bhattacharya, S.; Ghosh, A.; Adler, H. J. P. Composite magnetic particles: 2. Encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization. **Polymer**, v. 46, n. 13, p.4596-4603, jun. 2005.

Poinescu, I. C. et al. On the structure of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 156, n. 2556, p.105-121, 1988.

Poinescu, I. C.; Vlad, C. D. Effect of polymeric porogens on the properties of poly(styrene-co-divinylbenzene). **European Polymer Journal** v. 33, n. 9, p.1515-1521, set. 1997.

Rabelo, D. **Formação da estrutura porosa em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno**, 1993. 170f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Cosolvency effects of benzyl alcohol and heptane on the formation of macroporous styrene-divinylbenzene copolymers. **Polymer Bulletin**, v. 31, p. 585-592, 1993.

Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Structure and properties of styrene-divinylbenzene copolymers. I. Pure solvents as pore forming agents. **Polymer Bulletin**, v. 33, p. 479-486, 1994.

Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Structure and properties of styrene-divinylbenzene copolymers. III. Mixtures of different diluents with alcohols as pore forming agents. **Polymer Bulletin**, v. 33, p. 493-496, 1994.

Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Porous structure formation and swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal** v. 30, n. 6, p.675-682, 1994.

Rabelo, D.; Coutinho, F.M.B. Porous structure formation and swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers – Effect of diluente nature. **Macromolecules Symposium**, n. 84, p.341-350, 1994.

Rabelo, D. et al. Structure and properties of styrene-divinylbenzene copolymers. II. Surface and bulk morphology. **Polymer Bulletin**, v. 34, p. 621-625, 1995.

Rabelo, D. et al. Preparation of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template. **Nano Letters**, v. 1, n. 2, p.105-108, 2001.

Rabelo, D. et al. Investigation of magnetic nanoparticles in acrylonitrile-methyl methacrylate-divinylbenzene mesoporous template. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, n. 1, p.13-15, nov. 2002.

Rana, S.; White, P.; Bradley, M. Synthesis of magnetic beads for solid phase synthesis and reaction scavenging. **Tetrahedron Letters**, v. 40, p.8137-8140, 1999.

Ren, J. et al. Preparation and characterization of magnetic PLA-PEG composite particles. **Materials Letters**, v. 59, p.2655-2658, 2005.

Riqueza, E. C. et al. Microscopic characterization of porosity and chemical modification of acrylonitrile copolymer network, **Material Letters**, n. 58, p.502-506, 2004.

Rodrigues, A. F. R. et al. Magnetic susceptibility investigation of magnetic nanoparticles in styrene-divinylbenzene mesoporous template. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, n. 1, p.77-79, nov. 2002.

Santa Maria, L. C. et al. Preparation of composite materials containing iron in a cross-linked resin host based on styrene and divinylbenzene. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 4, p.843-846, abr. 2003a.

Santa Maria, L. C. et al. Synthesis of crosslinked resin based on methacrylamide, styrene and divinylbenzene obtained from polymerization in aqueous suspension. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 2, p.291-296, fev. 2003b.

Santa Maria, L. C. et al. Microscopic analysis of porosity of 2-vinylpyridine copolymer networks: 1. Influence of diluent. **Material Letters**, n. 58, p.563-568, 2004a.

Santa Maria, L. C. et al. Characterization of magnetic microspheres based on network styrene and divinylbenzene copolymers, **Material Letters**, n. 58, p.3001-3006, 2004b.

Santa Maria, L. C. et al. Preparation and characterization of manganese, nickel and cobalt ferrites submicron particles in sulfonated crosslinked networks. **Polymer**, v. 46, n. 25, p.11288-11293, nov. 2005.

Santa Maria, L. C. et al. Preparation and characterization of polymer metal composite microspheres. **Materials Letters**, n. 60, p.270-273, 2006.

Sederel, W. L.; De Jong, G. J. Styrene-divinylbenzene copolymers – construction of porosity in styrene divinylbenzene matrices. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 17, p.2835-2846, 1973.

Shulte, D. M.; Brunner, H. Novel magnetic microspheres on the basis of poly(vinylalcohol) as affinity medium for quantitative detection of glycosylated haemoglobin. **Journal of Chromatography A**, v. 711, n.1, p.53-60, set. 1995.

Singer, P. C.; Bilyk, K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. **Water Research**, v. 36, n. 16, p.4009-4022, set. 2002.

Slunjski, et al. MIEX – Good Research commercialized. **Water S.A**, v. 29, n. 1, p.42-51, 2003.

Souza, F.S. **Aplicação de microesferas de polímero com propriedades magnéticas no tratamento de água**. 2004. 38p.

Sun, Y. K.; Ma, M.; Zhang, Y; Gu, N. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 245, n. 1-3, p.15-19, set. 2004.

Tavares Filho, N. **Síntese de Nanopartículas de ferrita de manganês em matriz de copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado**. 2004. 93f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás. Goiás.

Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.808-818, 2001.

Vadera, S. R. et al. Direct synthesis of nanocomposite of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the copolymer matrix of aniline-formaldehyde in presence of zinc ions. **NanoStructured Materials**, v. 8, n. 7, p.889-898, 1997.

Veyret, R. et al. Magnetic colloids for the generic capture of viruses. **Analytical Biochemistry**, n. 346, p.59-68, 2005.

Vlad, C. D.; Poinescu, I. G.; Costea, E. Comments on the porous structure of poly(methyl methacrylate esters) networks. **European Polymer Journal**, v. 32, n. 9, p.1067-1071, set. 1996.

Vogel. **Análise Inorgânica Instrumental**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 687p.

Wang, C. Q.; Svec, F.; Frechet, J. M. Fine control of the porous structure and chromatographic properties of monodisperse macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads prepared using polymer porogens. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, p.2577-2588, 1994.

Wang, P. H.; Pan, C. Y. Preparation of styrene/methacrylic acid copolymer microspheres and their composites with metal particles. **Colloid Polymer Science**, n. 278, p.581-586, 2000a.

Wang, P. H.; Pan, C. Y. Polymer metal composite microspheres. Preparation and characterization of poly(St-co-AN)Ni microspheres. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 10, p.2297-2300, out. 2000.

Wang, Y.; Pan, C. Dielectric behavior and magnetic properties of poly(styrene-co-acrylic acid)metal microspheres. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 4, p.699-704, abr. 2001.

Wei, J. et al. Pore structure and water-swelling behavior of porous resins based on methyl acrylate and different divinylbenzene isomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p.2071-2078, 2005.

Wojaczynska, M.; Kolarz, B. N. Structure of some styrene-divinylbenzene copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p.433-439, 1995.

Yamaura, M.; Camilo, R. L.; Felinto, M. C. F. C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1-2, p.152-156, out. 2002.

Yang, C. et al. Preparation of magnetic poly(methylmethacrylate-divinylbenzene-glycidylmethacrylate) microspheres by spraying suspension polymerization and their use for protein adsorption. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p.187-192, mai. 2005.

Yang, M.; Li, H. L. Determination of trace hydrazine by differential pulse voltametry using magnetic microspheres. **Talanta**, v. 55, p.479-484, 2001.

Yang, C. et al. Synthesis and protein immobilization of monodisperse magnetic spheres with multifunctional groups. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, n.2, p.267-273, fev. 2006.

Zaichenko, A. et al. The synthesis and rheological characteristics of colloidal systems containing functional magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 289, p.17-20, mar. 2005.

Zhu, Y. et al. Preparation and characterization of core-shell monodispersed magnetic silica microspheres. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 231, n. 1-3, p.123-129, dez. 2003.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)