



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

**Preparação e caracterização de microesferas magnéticas à  
base de estireno e divinilbenzeno**

Bárbara Moreira da Conceição

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 para a 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  
Fevereiro de 2007

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: “Preparação e caracterização de microesferas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno”

Autora: Bárbara Moreira da Conceição

Orientador: Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

Data da Apresentação: 27 de fevereiro de 2007

Aprovado por:

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa  
DPQ/IQ/UERJ

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva  
DFQ/ICE/UNIFEI

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Viviane Gomes Teixeira  
DEQUIM/ICE/UFRRJ

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Christina Amorim Moreira Leite  
DQO/IQ/UERJ

C744

Conceição, Bárbara Moreira da  
Preparação e caracterização de microesferas magnéticas  
à base de estireno e divinilbenzeno / Bárbara Moreira da  
Conceição. – 2007.  
xvii, 79f.

Orientador: Marcos Antonio da Silva Costa.

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

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

CDU 541.6

À Deus pelo discernimento  
necessário para a elaboração  
desta dissertação.

Aos meus pais, Wallace e Isabel  
pelos ensinamentos, incentivos  
e amor.

Aos meus familiares  
pelo carinho.

## **Agradecimentos**

- Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa por toda dedicação, contribuição e paciência durante a realização deste trabalho.
- Ao amigo Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria pelas sugestões sempre proveitosas.
- À aluna e amiga Josefa Virgínia Silva Souza, que sempre ajudou no que foi preciso.
- À Química Rita Maria Pinho Sá do Laboratório de Caracterização Instrumental (IQ/UERJ) pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- À Técnica em química Maria de Los Dolores Josefa Fernandez Ferreira do Laboratório de Tecnologia Ambiental (IQ/UERJ) pela digestão das amostras para análise colorimétrica.
- Ao Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva do Instituto de Ciência Exatas da Universidade de Itajubá pelas análises de propriedades magnéticas.
- À Prof<sup>a</sup>. Dr<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.
- À MSc. Isabele Aranha Bulhões do Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas análises de tamanho de partícula.

- A todo corpo docente e funcionários da UERJ que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.
- À FAPERJ, CNPQ e à UERJ, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.
- À Petroflex e à BASF pela doação dos monômeros e ferro, respectivamente.

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 necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

## **Preparação e caracterização de microesferas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno**

Bárbara Moreira da Conceição

Fevereiro de 2007

Orientador: Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

Nesta dissertação, microesferas magnéticas não-porosas à base de estireno (STY) e divinilbenzeno (DVB) foram sintetizadas pela técnica da polimerização em suspensão. O material utilizado para conferir as propriedades magnéticas foi o ferro. Dois tipos diferentes de ferro foram utilizados: I – ferro tratado com ácido oleico e II – ferro sem tratamento. Foram estudados os efeitos do teor dos dois tipos de ferro, a concentração de iniciador e o tipo de agente de suspensão sobre as características das partículas poliméricas obtidas. As microesferas foram caracterizadas quanto ao seu aspecto morfológico, à estabilidade térmica, ao tamanho e à distribuição do tamanho de partículas e quanto à sua propriedade magnética. Foram obtidos copolímeros com morfologia esférica e com propriedades magnéticas próximas de materiais superparamagnéticos. A magnetização de saturação para os copolímeros onde foram adicionados 20% de ferro na síntese foi acima dos valores encontrados na literatura. A distribuição de tamanho das partículas foi mais estreita para os copolímeros sintetizados com 5% de peróxido de benzoíla (BPO). A adição de ferro aumentou a temperatura de degradação quando comparada ao copolímero de STY-DVB sem ferro.

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.).

**Preparation and characterization of magnetic microspheres based on styrene and divinylbenzene**

Bárbara Moreira da Conceição

February 2007

Dissertation Supervisor: Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

In this dissertation, nonporous magnetic microspheres based on styrene (STY) and divinylbenzene (DVB) were synthesized by suspension polymerization technique. In order to confer magnetic properties iron was employed. Two different types of iron were used: I) iron treated with oleic acid and II) iron without treatment. The effect of type of iron, initiator concentration and type of stabilizer was studied. The magnetic microspheres were characterized according to morphology, thermal stability, particle size distribution and magnetic properties. It was verified that the microspheres presented spheric shape and magnetic properties typical for superparamagnetic materials. The saturation magnetization for copolymers with 20 wt% was higher than that values reported in the literature. The particle size distribution was more monodisperse with 5 wt% benzoyl peroxide (BPO). Iron improved the decomposition temperature of STY-DVB copolymers when compared with the material without iron.

## Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
2.1. Polimerização em suspensão	4
2.1.1. Efeito da agitação	5
2.1.2. Tipo e concentração do agente de suspensão	6
2.1.3. Efeito da concentração do iniciador	8
2.2. Formação da estrutura porosa	10
2.3. Síntese das partículas com propriedades magnéticas	12
2.4. Avaliação das propriedades magnéticas	14
3. Objetivo	18
4. Materiais e métodos	19
4.1. Produtos químicos	19
4.2. Equipamentos	21
4.3. Procedimento	22
4.3.1. Preparo da fase aquosa	22
4.3.2. Preparo da fase orgânica	22
4.3.3. Síntese dos copolímeros de STY-DVB com ferro	22
4.3.4. Revestimento do ferro com ácido oleico	24
4.4. Caracterização dos copolímeros	25
4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho	25
4.4.2. Determinação da densidade aparente	25
4.4.3. Avaliação do aspecto morfológico	26
4.4.4. Determinação de ferro por espectrofotometria na região do visível	26
4.4.4.1. Construção da curva analítica	27
4.4.4.2. Digestão das amostras	28
4.4.4.2.1. Com água régia	28
4.4.4.2.2. Método Kjeldhal	28
4.4.4.2.3. Determinação do teor de ferro	29
4.4.5. Estabilidade térmica	29

4.4.6. Determinação da distribuição do tamanho de partícula por espalhamento de luz	29
4.4.7. Análise das propriedades magnéticas	29
5. Resultados e discussão	30
5.1. Modificação da superfície do ferro pelo ácido oleico	36
5.1.1. Avaliação da utilização de ácido oleico nas características das microesferas poliméricas magnéticas	37
5.2. Avaliação da estabilidade térmica, aspecto morfológico e propriedades magnéticas em função do teor de ferro adicionado	43
5.2.1. Avaliação da estabilidade térmica	43
5.2.2. Avaliação do tamanho e aspecto morfológico das partículas	53
5.2.3. Avaliação das propriedades magnéticas	60
5.3. Efeito do tipo de agente de suspensão	62
5.4. Efeito da concentração do iniciador no tamanho das partículas do copolímero	67
6. Conclusões	70
7. Sugestões	71
8. Bibliografia	72

## Lista de figuras

- Figura 1 – Aplicação de resina magnética aniônica no tratamento de água para remoção de ácido úmico 3
- Figura 2 – Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão 4
- Figura 3 – Micrografias de microscopia ótica (a) R-134 (300 rpm) e (b) R-106 (400 rpm) 6
- Figura 4 – Efeito do agente de suspensão na distribuição de tamanho das microesferas poliméricas magnéticas 8
- Figura 5 – Micrografias de microscopia ótica das amostras R-2 BPO (a) e R-3 AIBN (b) 9
- Figura 6 – Efeito do iniciador na distribuição de tamanho das microesferas poliméricas magnéticas 10
- Figura 7 – Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão por pulverização 12
- Figura 8 – Magnetômetro de amostra vibrante 15
- Figura 9 – Representação do ciclo de histerese 16
- Figura 10 – Curva de magnetização de um material superparamagnético 17
- Figura 11 – Curva de magnetização de um material com histerese 17
- Figura 12 – Aparelhagem utilizada na síntese dos copolímeros com propriedades magnéticas 23
- Figura 13 – Representação esquemática da reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno 23
- Figura 14 – Curva de calibração para determinação do teor de ferro 28
- Figura 15 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 10% de ferro tratado com ácido oleico (BR-01) 31
- Figura 16 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 10% de ferro sem tratamento (BR-02) 31
- Figura 17 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BR-03) 32
- Figura 18 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 10% de ferro tratado com ácido oleico e sem agitação vigorosa (BR-04) 32

- Figura 19 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 2% de ferro tratado com ácido oleico (BA-02) – nova rota de síntese 33
- Figura 20 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-16) – nova rota de síntese 33
- Figura 21 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico após a digestão (BA-13) 34
- Figura 22 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico após a digestão (BA-16) 35
- Figura 23 – Espectro de infravermelho do ácido oleico puro 36
- Figura 24 – Espectro de infravermelho do ferro tratado pelo ácido oleico 37
- Figura 25 – Esquema de atuação do ácido oleico nas partículas de ferro 38
- Figura 26 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-13) 39
- Figura 27 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-16) 39
- Figura 28 – Curva TG do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-13) 41
- Figura 29 – Curva TG do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-16) 42
- Figura 30 – Curvas de magnetização dos copolímeros sintetizados com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-13) e tratado com ácido oleico (BA-16) 43
- Figura 31 – Curvas TG dos copolímeros sintetizados com diferentes quantidades de ferro tratado com ácido oleico - (a) BA-02 (2%), (b) BA-04 (4%), (c) BA-06 (6%), (d) BA-07 (8%), (e) BA-12 (10%) e (f) BA-16 (20%) 46
- Figura 32 - Curvas TG dos copolímeros sintetizados com diferentes quantidades de ferro sem tratamento com ácido oleico – (g) BA-05 (2%), (h) BA-08 (4%), (i) BA-09 (6%), (j)BA-10 (8%), (k) BA-11 (10%) e (l) BA-13 (20%) 49
- Figura 33 – Curva TG do copolímero de STY-DVB sem ferro 51
- Figura 34 – Curva TG do copolímero sintetizado com 8% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-10) 52

- Figura 35 – Curva TG do copolímero sintetizado com 8% de ferro tratado com ácido oleico (BA-07) 53
- Figura 36 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento (BA-13) 54
- Figura 37 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 4% de ferro sem tratamento (BA-08) 54
- Figura 38 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 2% de ferro sem tratamento (BA-05) 55
- Figura 39 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero sintetizado com 2% de ferro não tratado com ácido oleico (BA-05) 55
- Figura 40 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero sintetizado com 2% de ferro não tratado com ácido oleico (BA-05) – aumento de 1000x 56
- Figura 41 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da parte interna do copolímero sintetizado com 3% de peróxido de benzoíla e 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-17) 57
- Figura 42 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da parte interna do copolímero sintetizado com 5% de peróxido de benzoíla e 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-18) 57
- Figura 43 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 5% de peróxido de benzoíla e 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-18) 58
- Figura 44 – Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados na presença de ferro tratado com ácido oleico 59
- Figura 45 – Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados na presença de ferro sem tratamento com ácido oleico 59
- Figura 46 – Curvas de magnetização dos copolímeros sintetizados na presença de ferro tratado com ácido oleico 61
- Figura 47 – Curvas de magnetização dos copolímeros sintetizados na presença de ferro sem tratamento com ácido oleico 61
- Figura 48 – Curva de distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros BA-02 (sintetizado com PVA) e BA-03 (sintetizado com gelatina) 63

- Figura 49 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero BA-02 retido em malha 48 mesh (PVA) 64
- Figura 50 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero BA-03 retido em malha 48 mesh (gelatina) 64
- Figura 51 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero BA-02 (PVA) 65
- Figura 52 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero BA-03 (gelatina) 66
- Figura 53 – Curvas de magnetização dos copolímeros BA-02 (PVA) e BA-03 (gelatina) 66
- Figura 54 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para os copolímeros BA-13, BA-14 e BA-15 68
- Figura 55 - Curva de distribuição de tamanho de partículas para os copolímeros BA-16, BA-17 e BA-18 68

## Lista de tabelas

- Tabela 1 – Vantagens e desvantagens da polimerização em suspensão 5
- Tabela 2 – Influência da velocidade de agitação no tamanho das partículas 6
- Tabela 3 – Tempo de meia vida dos iniciadores 9
- Tabela 4 – Influência do iniciador no tamanho das partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) 9
- Tabela 5 – Condições gerais de polimerização 24
- Tabela 6 – Quantidade de ferro usado na síntese 30
- Tabela 7 – Teor de ferro incorporado nos copolímeros sintetizados com 20% de ferro tratado ou não com ácido oleico determinado por espectrofotometria na região visível 35
- Tabela 8 – Influência do ferro tratado ou não com ácido oleico 38
- Tabela 9 – Temperatura de degradação dos copolímeros sintetizados na presença de ferro tratado ou não com ácido oleico 50
- Tabela 10 – Resultados de magnetização de saturação e remanescente 60
- Tabela 11– Efeito do tipo de agente de suspensão utilizado na síntese 62
- Tabela 12 – Efeito da concentração de iniciador sobre o tamanho das partículas e sua densidade aparente 67

## Lista de abreviaturas

- AIBN: 2,2'-azobisisobutironitrila
- ASTM: American Standard Test Method
- BPO: peróxido de benzoíla
- $D_a$ : Densidade aparente
- DVB: Divinilbenzeno
- D-50: Tamanho médio de partículas
- FTIR: Fourier Transform InfraRed
- $\text{FenH}^+$ : *orto*-fenantrolina
- H: Campo magnético externo
- $H_c$ : Força coerciva
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- M: Magnetização
- $M_R$ : Magnetização remanescente
- $M_S$ : Magnetização de saturação
- PVA: Poli(álcool vinílico)
- PVP: Poli(vinilpirrolidona)
- SSP: Spraying suspension polymerization
- STY: Estireno
- TG: Termogravimetria
- TGA: Análise termogravimétrica
- VSM: Vibrating Sample Magnetometer

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia/SP, 2005; sob título: “Preparação de Copolímeros com Propriedades Magnéticas à base de Estireno, Divinilbenzeno e Ferro Modificado com Ácido Oleico”.
- X Encontro da Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química – Regional do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2005; sob o título: “Síntese e Caracterização de Copolímeros com Propriedades Magnéticas à base de Estireno e Divinilbenzeno”.
- 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules - World Polymer Congress, Rio de Janeiro/RJ, 2006; sob título: “Preparation and Characterization of magnetic Microspheres based on Network Styrene and Divinylbenzene”.

Parte desta Dissertação foi aceita para apresentação no seguinte evento:

- 15<sup>th</sup> World Forum on Advanced Material, Búzios/RJ, Abril, 2007; sob título: “Characterization of Composite Materials Containing Iron in a Crosslinked Resin host based on Styrene and Divinylbenzene”.

Durante a realização da parte experimental desta Dissertação, o autor teve a oportunidade de co-orientar o trabalho de Iniciação Científica (PIBIC/UERJ) da aluna relacionada abaixo, a qual agradece sua colaboração:

- Josefa Virgínia da Silva Souza, aluna do curso de Licenciatura em Química do IQ/UERJ (janeiro a dezembro de 2006).

## 1. Introdução

O número de aplicações, nos últimos anos, de partículas poliméricas esféricas tem aumentado constantemente, incluindo seu uso como materiais de empacotamento em colunas cromatográficas, como resinas de troca iônica aplicadas na separação de íons inorgânicos e bioquímicos, como suportes em síntese orgânica e adsorventes para recuperação de materiais orgânicos (Martin & Cuellar, 2003; Martin & Cuellar, 2004a, b).

Todas essas aplicações são baseadas no fenômeno de adsorção, em que uma ou mais substâncias são retidas na superfície de um sólido adsorvente (Martin & Cuellar, 2004a). Um bom material adsorvente deve ter uma capacidade alta de adsorção, uma cinética rápida e boa estabilidade mecânica e química (Martin et al., 2003; Martin & Cuellar, 2004b; Garcia-Diego & Cuellar, 2005). A estabilidade mecânica e química é usualmente obtida a partir de matrizes rígidas, como polímeros reticulados (Martin et al., 2003; Martin & Cuellar, 2004b).

Nos processos de adsorção, cinéticas rápidas podem ser obtidas com o uso de resinas com alta área específica. Para aumentar acentuadamente a área específica do adsorvente, as resinas devem apresentar alta porosidade. Entretanto, operações com este tipo de partícula implicam em problemas devido à lenta difusão no interior dos poros. Um outro caminho para alcançar alta capacidade é a utilização de partículas muito pequenas, porém estas podem ser eluídas do dispositivo empregado, além de provocar uma elevação na pressão do sistema. Todavia, todos esses problemas podem, em princípio, ser solucionados com o uso de resinas com propriedades magnéticas, uma vez que estes materiais podem ser controlados com campos magnéticos (Martin et al., 2003; Martin & Cuellar, 2004b). O processo de separação magnética é relativamente rápido, fácil, com custo efetivo e alta eficiência (Liu et al., 2003; Liu et al., 2005a).

Partículas poliméricas esféricas com propriedades magnéticas são usualmente compostas de duas partes: uma matriz polimérica e um material inorgânico magnético, tais como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , níquel e cobalto e exibem as características de polímero e magneto (Denkbas et al., 2002; Lee et al., 2003; Liu et al., 2003; Liu et al., 2004a).

Na literatura, diferentes tipos de polímeros naturais ou sintéticos (ex.: alginato de cálcio, poliestireno, poli(metacrilato de metila) etc) e também a combinação entre eles podem ser utilizados para preparar polímeros magnéticos (Denkbas et al., 2002; Odabasi et al. 2004; Martin & Cuellar, 2004b). Entretanto, polímeros à base de estireno e

divinilbenzeno são os mais usados devido às suas excelentes propriedades mecânicas e boa estabilidade química (Martin & Cuellar, 2004a; Garcia-Diego & Cuellar, 2005).

Duas técnicas têm sido comumente utilizadas para introduzir material magnético na matriz polimérica via polimerização em suspensão (Lopez, 2001). Na primeira, o material magnético é disperso na fase orgânica (monômero + iniciador). Devido a maior preferência do material magnético pela fase aquosa, alguns autores fazem uma modificação química na superfície do material magnético com materiais orgânicos como, por exemplo, ácido oleico, tornando-a mais hidrofóbica (Lee et al., 2003; Liu et al., 2005b). Com esta técnica, é possível obter polímeros magnéticos do tipo “core-shell”, ou seja, o miolo com material magnético e a concha de polímero, como também as partículas de ferro podem estar dispersas na matriz polimérica. A outra técnica consiste em se preparar uma matriz polimérica, como por exemplo, copolímero de estireno e divinilbenzeno, sulfonar esse copolímero e fazer a troca iônica nos grupos sulfônicos para a introdução do material magnético desejado. A vantagem dessa técnica é que o controle morfológico das pérolas é mais fácil porque o material magnético não está presente durante a sua formação, como na rota anterior. Por outro lado, o material magnético fica localizado na superfície da matriz polimérica, tornando-se susceptível a processos de oxidação durante a sua utilização.

Diversas técnicas de polimerização têm sido utilizadas para preparar polímeros magnéticos, como por exemplo: polimerização em suspensão, polimerização em emulsão, polimerização em dispersão etc (Liu et al., 2004b, 2005b; Yang et al., 2005a, b, 2006). Dentre elas, a polimerização em suspensão apresenta vantagens, pois é de fácil execução, além de possibilitar o controle da área superficial e da estrutura porosa. Entretanto, a contaminação por agentes de suspensão, diluentes, monômeros utilizados no processo de polimerização podem trazer limitações nas suas propriedades (Santa Maria et al., 2003, 2004a, b).

Os parâmetros mais importantes para a aplicação das partículas poliméricas esféricas são: tamanho e distribuição de tamanho de partículas, aspecto morfológico, hidrofobicidade/hidrofilicidade, densidade dos grupos reativos da superfície e propriedades magnéticas (Liu et al., 2004a, b). Assim, um controle eficiente durante a sua preparação é de extrema importância.

Até o momento, são conhecidas três áreas de interesse para a aplicação das partículas poliméricas esféricas: em processos biológicos (fixação de enzimas), nos processos de separação celular (através de afinidade) e no tratamento de águas residuais (Stratulat et al., 2000).

A Figura 1 mostra um exemplo de aplicação dos polímeros com propriedades magnéticas. Quando a água de captação contém ácido húmico ocorre a formação de compostos organo-clorados durante o processo de cloração nas estações de tratamento. Uma maneira de evitar este problema é remover o ácido húmico antes da etapa de cloração. Esta remoção é feita pela utilização de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas contendo grupos trocadores de ânions que adsorvem o ácido húmico. Em seguida, as microesferas poliméricas com o ácido húmico adsorvido são removidas da água por meio de um campo magnético.

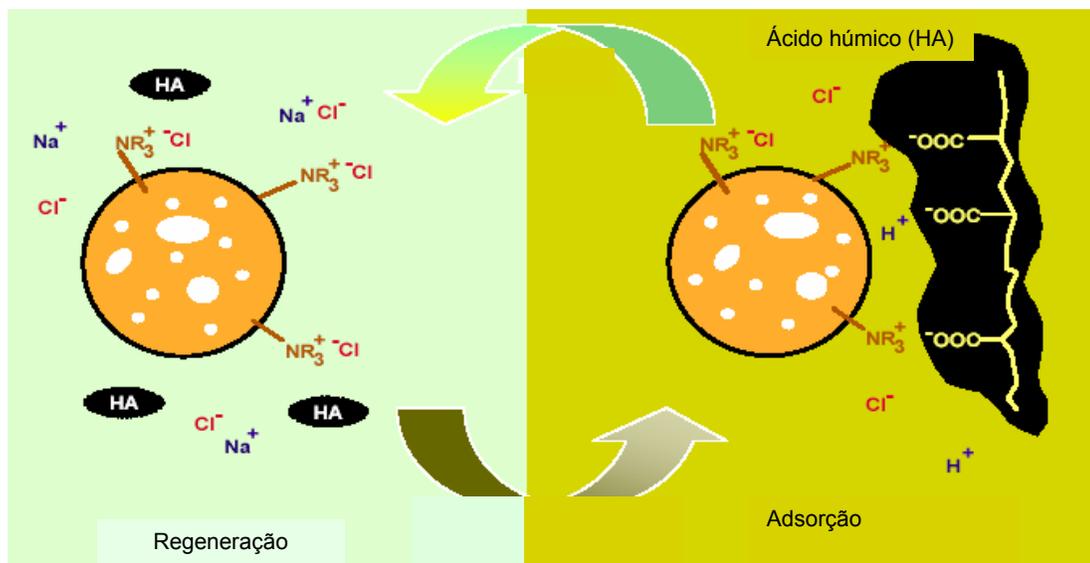


Figura 1 – Aplicação de resina magnética aniônica no tratamento de água para remoção de ácido húmico([www.environmental-expert.com/techonology/orica/AquatechNL2000.pdf](http://www.environmental-expert.com/techonology/orica/AquatechNL2000.pdf))

Nesta dissertação, polímeros com propriedades magnéticas à base de estireno-co-divinilbenzeno foram sintetizados pela técnica da polimerização em suspensão, tendo como material magnético o ferro que foi adicionado à síntese juntamente com a fase orgânica.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão foi desenvolvida por Hoffman e Delbruch em 1909 e a primeira polimerização em suspensão baseada em monômeros acrílicos foi executada por Bauer e Lauth em 1931 (Dowding & Vincent, 2000).

No sistema de polimerização em suspensão, uma solução monomérica contendo iniciador (fase orgânica) é dispersa, sob a forma de gotas, em uma fase aquosa na qual orgânica é insolúvel ou possui baixa solubilidade. A dispersão é mantida pela combinação de forte agitação mecânica e adição de agentes de suspensão (estabilizantes). Durante o processo de polimerização, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, para um estado altamente viscoso (conversão de 30 a 60%) e finalmente em partículas sólidas de polímero (Figura 2) (Yuan et al., 1991; Vivaldo-Lima et al., 1997; Neves, 2001; Silva, 2002; Filho, 2004).

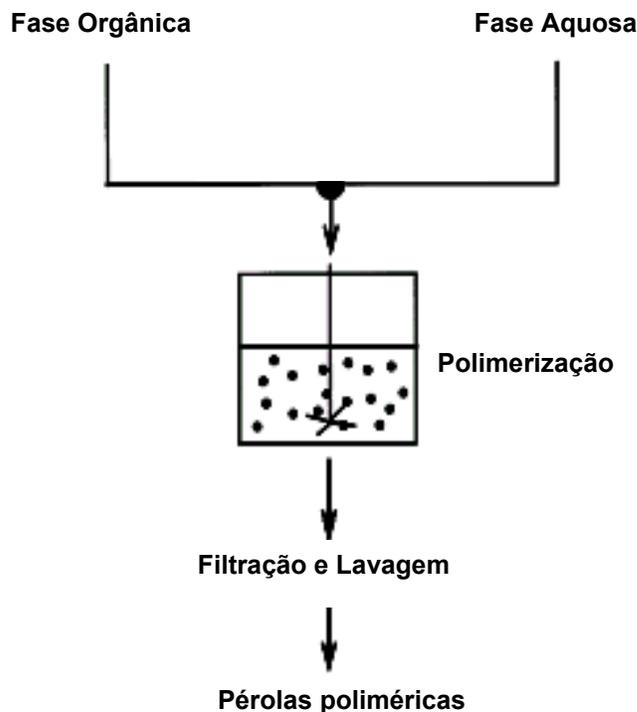


Figura 2 - Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão (Okay, 2000)

Comparada a outros processos de polimerização, a polimerização em suspensão apresenta vantagens e desvantagens (Tabela 1).

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens da polimerização em suspensão (Yuan et al., 1991; Silva, 2002)

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Fácil remoção de calor e controle da temperatura	Baixa produtividade para um reator de mesma capacidade (comparada a polimerização em massa)
Baixos níveis de impurezas no produto final (comparada com a polimerização em emulsão)	Depósito de polímero nas paredes do reator, agitadores e outras superfícies
Baixo custo de separação	Processo comercial não contínuo
Produto final na forma de pérolas	Dificuldade de produzir copolímeros com composição homogênea durante o processo de suspensão em batelada

Uma operação importante em uma reação de polimerização em suspensão é o controle da distribuição de tamanhos de partícula do polímero formado. Essa distribuição depende do tipo de monômero, tipo e concentração de estabilizante e das condições de agitação no reator. A morfologia das partículas é uma característica importante para a aplicação do polímero (Yuan et al., 1991; Vivaldo-Lima et al., 1997; Neves, 2001). Por esta técnica é possível obter pérolas de polímero na faixa de 5 – 1000  $\mu\text{m}$  (Dowding & Vincent, 2000).

### **2.1.1. Efeito da agitação**

A agitação é um dos fatores determinantes da distribuição de tamanho de partículas (Chatzi et al., 1991a; Yang et al., 2000a, 2001b; Yang & Takahashi 2001a; Kiatkamjornwong et al., 2001).

A fase monomérica está sujeita a forças de cisalhamento viscosas que produzem a quebra das gotas e estas assumem a forma esférica devido a influência da tensão interfacial. Na ausência de reação, um equilíbrio dinâmico é estabelecido e um tamanho médio de gota, atingido (Konno et al., 1982). As gotas individuais não permanecem com o

mesmo tamanho, mas ficam sob uma cinética contínua de quebra e coalescência. Com o prosseguimento da reação, a quebra das gotas coalescidas se torna gradualmente mais difícil à medida que a viscosidade do meio reacional aumenta. Há um estado intermediário crítico, em que as partículas se tornam pegajosas e tendem a se aglomerar. A aglomeração durante essa fase pode ser inibida pela ação de estabilizantes (Mendizabal et al., 1992; Neves, 2001).

A velocidade de agitação não causa nenhuma diferença nas conversões em longos tempos de reação (Kiatkamjornwong et al., 2001). A velocidade de agitação aumenta ou diminui o tamanho das partículas (Tabela 2 e Figura 3) (Nunes & Coutinho, 2002).

Tabela 2 - Influência da velocidade de agitação no tamanho das partículas (Nunes & Coutinho, 2002)

Amostras	Velocidade de agitação (rpm)	Distribuição de tamanho de partícula (mesh)		
		> 25 (% v/v)	25-45	45-100
R-134	300	60.0	36.0	4.0
R-106	400	29.0	50.0	21.0

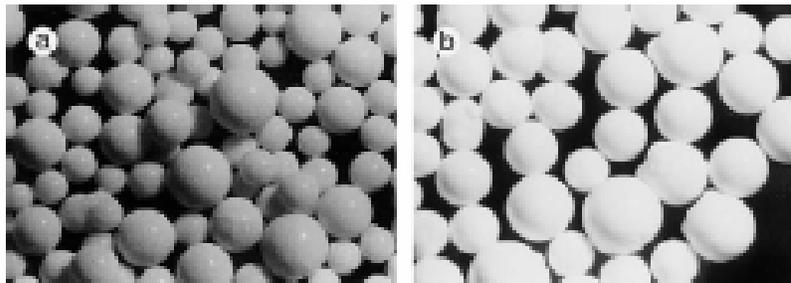


Figura 3 – Micrografias de microscopia ótica (a) R-134 (300 rpm) e (b) R-106 (400 rpm) (Nunes & Coutinho, 2002)

### 2.1.2. Tipo e concentração do agente de suspensão

Os agentes de suspensão evitam a coalescência das gotas monoméricas e estabilizam as partículas de polímero, especialmente no período em que as partículas se tornam muito viscosas. Os estabilizantes devem ser, preferencialmente, solúveis em água ou insolúveis nas duas fases, pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa podem levar a alterações na estrutura morfológica do polímero (Neves, 2001).

O agente de suspensão aumenta a viscosidade da fase contínua, melhorando a dispersão, e ao mesmo tempo forma um filme protetor na superfície das gotas (Chatzi et al., 1991b). Esse filme impede a coalescência e a aglomeração das gotas e das partículas de polímero formadas. Segundo Dawkins, a tendência a adsorção interfacial é mais importante do que o aumento na viscosidade da fase aquosa, quando se escolhe um estabilizante adequado (Vivaldo-Lima et al., 1997; Neves, 2001).

Os agentes de suspensão mais utilizados são o poli(álcool vinílico) (PVA), a poli(vinilpirrolidona) (PVP), a gelatina e a hidroxietilcelulose (Yuan et al., 1991; Vivaldo-Lima et al., 1997; Neves, 2001). Dentre esses, o PVA é muito usado nas indústrias têxtil, de adesivos e tintas. A sua propriedade estabilizante está relacionada com sua concentração, grau de hidrólise e peso molecular (Mendizabal et al., 1992; Olayo et al., 1998; Yang et al., 2000b).

Yang et al. (2000b) mostraram que o aumento no peso molecular do PVA melhora a estabilização das gotas, levando a partículas pequenas e com distribuição de tamanho estreita.

Os efeitos causados pelo tipo e concentração do agente de suspensão utilizado também são observados durante a síntese de microesferas poliméricas magnéticas.

Santa Maria et al. (2004b), mostraram que partículas poliméricas magnéticas de estireno-divinilbenzeno sintetizadas com PVA foram mais homogêneas do que as partículas sintetizadas com 2-hidroxietilcelulose e gelatina.

Yang et al. (2006), sintetizaram microesferas poliméricas magnéticas com diferentes tipos e concentração de estabilizante: 15% e 20% PVA – poli(álcool vinílico) e 15% e 20% PVP – poli(vinilpirrolidona). Foi observado que as partículas poliméricas sintetizadas com PVA apresentaram uma distribuição de tamanho mais estreita do que as sintetizadas com PVP, mostrando que o PVP não é um estabilizante satisfatório. Pode-se observar também que as esferas sintetizadas com maior concentração de PVA (20%) apresentaram uma polidispersão mais estreita do que as sintetizadas com 15% de PVA. Isto se deve ao fato de que o aumento da concentração de PVA na fase aquosa permite que mais moléculas de PVA sejam adsorvidas na interface gotas/água, resultando em boa estabilidade das gotas (Figura 4).

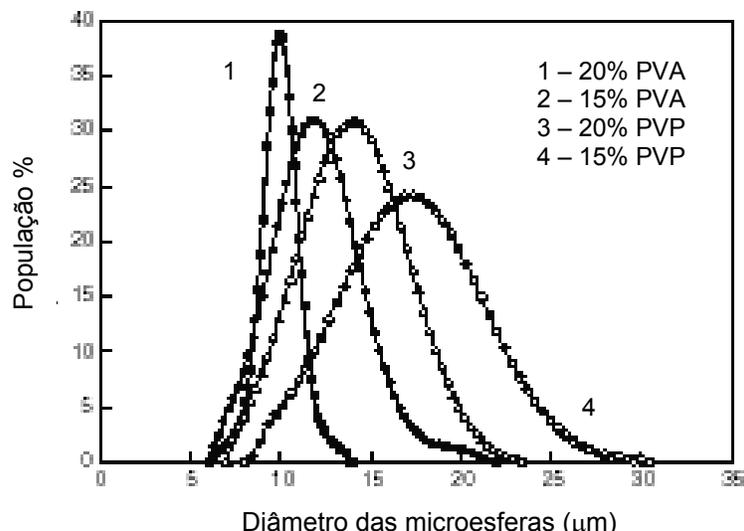


Figura 4: Efeito do agente de suspensão na distribuição de tamanho das microesferas poliméricas magnéticas (Yang et al., 2006)

### 2.1.3. Efeito da concentração do iniciador

Peróxidos orgânicos e azo compostos são amplamente usados como iniciadores em reações de polimerização via radicais livres, tais como: polimerização em massa, suspensão ou solução. Na indústria, peróxido de benzoíla (BPO) e 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) são os mais utilizados (Nunes & Coutinho, 2002).

Conforme descrito anteriormente, a fase monomérica (fase orgânica) é submetida à forças de cisalhamento que quebram em pequenas gotas para assumir um formato esférico sob a influência da tensão interfacial. Essas gotas sofrem colisões constantes, resultando em algum grau de coalescência. No estágio intermediário "pegajoso", partículas poliméricas individuais tendem a formar grupos fundidos. Polimerizações rápidas durante o estágio pegajoso minimizam o número de colisões efetivas entre as partículas de polímero e então podem reduzir as aglomerações. Esses valores de viscosidade crítica são alcançados mais cedo pelo AIBN do que pelo BPO porque o AIBN tem um tempo de meia vida menor (Tabela 3). Portanto, o AIBN produzirá uma maior concentração de radicais livres que iniciará um maior número de cadeias poliméricas em propagação. Como consequência, o período de estágio "pegajoso" diminuirá e a coalescência também, resultando em pérolas menores (Tabela 4 e Figura 5) (Nunes & Coutinho, 2002).

Tabela 3 - Tempo de meia vida dos iniciadores (Nunes &amp; Coutinho, 2002)

Iniciador	Tempo de Meia Vida (h)			
	70°C	90°C	100°C	110°C
BPO	14	1.2	- <sup>a</sup>	0.13
AIBN	7	- <sup>a</sup>	0.12	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Valores não encontrados na literatura

Tabela 4 - Influência do iniciador sobre o tamanho das partículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) (Nunes &amp; Coutinho, 2002)

Amostras	Iniciador	Distribuição de tamanho de partícula (mesh)			
		> 25	25 - 45	45 - 100	100 - 200
R-2	BPO	60.0	36.0	4.0	0.0
R-3	AIBN	30.5	26.3	38.0	5.2

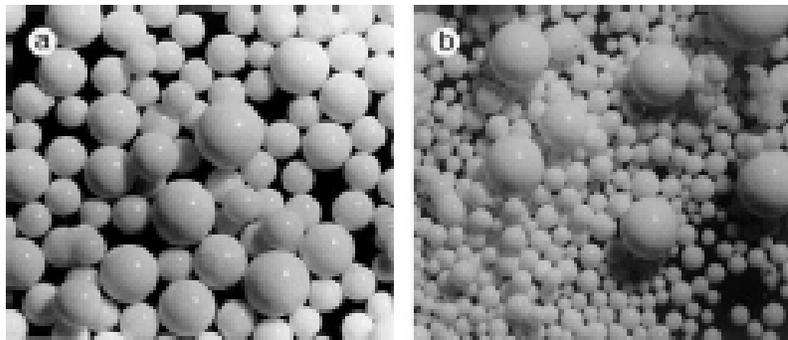


Figura 5: Micrografias de microscopia ótica das amostras R-2 BPO (a) e R-3 (AIBN) (b) (Nunes & Coutinho, 2002)

A concentração do iniciador afeta a monodispersão das pérolas. A Figura 6 mostra que esferas sintetizadas com maior porcentagem de iniciador (5% BPO) são mais monodispersas do que aquelas sintetizadas com menor porcentagem de iniciador (3% BPO) (Yang et al., 2006).

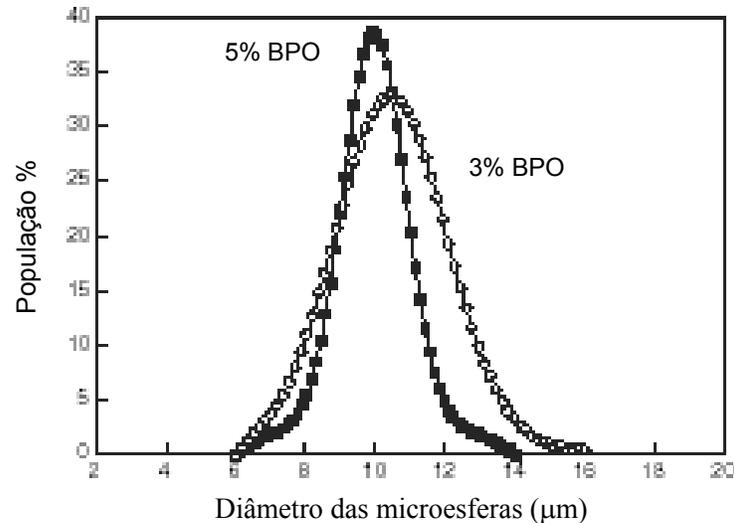


Figura 6: Efeito do iniciador na distribuição de tamanho das microesferas poliméricas magnéticas (Yang et al., 2006)

## 2.2. Formação da estrutura porosa

Os polímeros magnéticos podem ser porosos ou não porosos, dependendo da aplicação (Stratulat et al., 2000).

A macroporosidade ou a formação de poros permanentes em resinas ocorre quando a mistura a ser polimerizada contém um agente formador de poros. O agente formador de poros não reage durante a copolimerização, mas se mantém dentro das partículas formadas, sendo removido no final da copolimerização, deixando assim poros livres (Neves, 2001).

Três tipos de agentes formadores de poros e suas respectivas misturas têm sido utilizados para a formação da estrutura porosa (Okay et al., 1985; Erbay & Okay, 1998):

- Diluentes solvatantes – que solvatam bem as cadeias poliméricas;
- Diluentes não-solvatantes – que não solvatam bem as cadeias poliméricas;
- Polímeros lineares

Kun e Kunin propuseram um mecanismo de formação da estrutura macroporosa durante a polimerização em suspensão baseado em um processo em três estágios, no

qual cada gota de fase orgânica (monômeros, diluente e iniciador) se comporta como uma polimerização em lama individual. Durante os primeiros estágios da polimerização, é formado um polímero constituído de cadeias lineares contendo grupos vinila pendentes. Com o decorrer da reação, são formados microgéis reticulados intramolecularmente e cadeias lineares de alto peso molecular solúveis na mistura monômero-diluente. A temperatura da reação, a concentração do agente de reticulação e do diluente determinam quando a separação de fases ocorrerá, originando uma fase rica em copolímero e outra rica em diluente. Os monômeros se encontram distribuídos entre essas duas fases. O copolímero precipita da fase rica em sua espécie na forma de esferas, devido à menor energia que esta forma apresenta, separando-se como uma massa de microesferas. A um certo grau de conversão ocorre a macrogelação, originando microesferas do tipo gel formadas pela aglomeração de microgéis. A macrogelação é o primeiro estágio na formação da estrutura macroporosa. No segundo estágio, ocorre a ligação das microesferas pela polimerização dos monômeros residuais que as solvatam (Coutinho et al., 1998; Coutinho et al., 2000). É neste estágio que a estrutura macroporosa se forma. No terceiro estágio, há a remoção do diluente por destilação, o que pode levar a um aumento da velocidade de polimerização (Rabelo, 1993; Rabelo & Coutinho, 1994c; Neves, 2001; Teixeira et al. 2001; Filho, 2004; Cardoso et al., 2004; Kangwansupamonkon et al., 2002).

Segundo a IUPAC, os materiais podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros em: microporosos ( $D < 20\text{Å}$ ), mesoporosos ( $20\text{Å} < D < 500\text{Å}$ ) e macroporosos ( $D > 500\text{Å}$ ) (Okay, 2000).

A concentração do agente de reticulação, a relação entre a quantidade de diluente e de monômero (grau de diluição) e a afinidade do polímero pelo solvente, ou seja, o poder solvatante são os fatores determinantes da estrutura porosa (Okay, 1987; Coutinho & Rabelo, 1993, 1994a, b; Coutinho et al., 1995; Deleuzel et al., 2000; Santa Maria et al., 2004c; Garcia-Diego & Cuellar, 2005). A combinação desses fatores torna possível a obtenção de estruturas com a porosidade desejada para um determinado fim (Teixeira et al., 2001).

### 2.3. Síntese de partículas poliméricas com propriedades magnéticas

Diferentes tipos de síntese de partículas poliméricas com propriedades magnéticas têm sido descritos na literatura.

Yang et al. (2005a, b e 2006) sintetizaram microesferas poliméricas com propriedades superparamagnéticas a partir de ferro fluído. Para que este material tenha aplicação no campo da bioseparação e biomedicina, ele precisa apresentar uma distribuição de tamanho de partículas estreita, o que não é possível de se obter pela técnica de polimerização em suspensão convencional. A técnica utilizada por estes autores foi a polimerização em suspensão por pulverização (SSP) (Figura 7). Nesta técnica, é utilizado um esguicho pulverizador com orifícios no tamanho em que se deseja as partículas. O pulverizador é instalado sobre o reator de polimerização que contém a fase aquosa. Sob agitação e aquecimento a fase orgânica é pulverizada no reator de polimerização, para formar pérolas uniformes. As micrografias apresentadas naqueles trabalhos, mostraram que o tamanho médio das partículas era moderadamente uniforme.

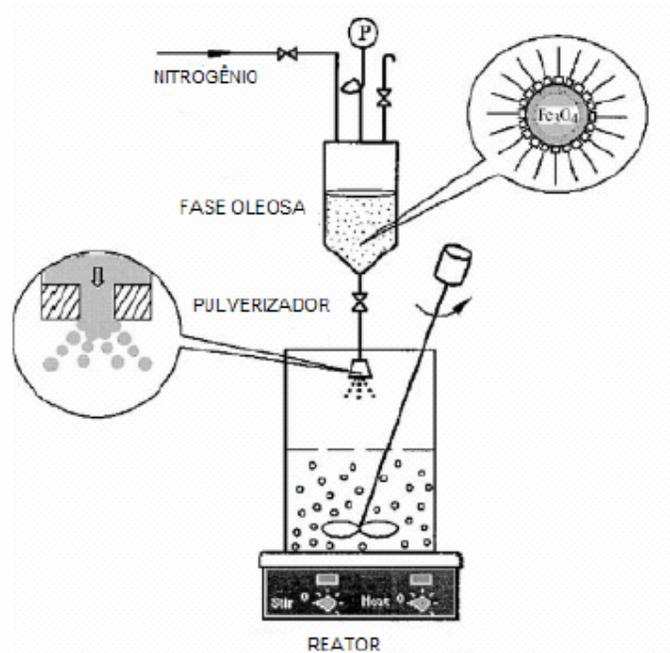


Figura 7 – Representação esquemática da técnica de polimerização em suspensão por pulverização (Yang et al. 2005a).

Esses mesmos autores (2006) avaliaram o efeito causado pelo tipo e concentração do agente estabilizante, como também a concentração do iniciador na distribuição do tamanho das partículas. Os tipos e concentração dos agentes de suspensão utilizados foram poli(álcool vinílico) (PVA) 15% e 20% e poli(vinil pirrolidona) (PVP) 15% e 20%. A distribuição do tamanho de partículas foi mais estreita quando o PVA foi utilizado e melhorou quando sua concentração foi aumentada para 20%.

Lee et al. (2003) estudaram o efeito do tratamento das partículas de magnetita com ácido oleico. Comparando as microesferas poliméricas obtidas com magnetita tratada com ácido oleico e sem tratamento, foram obtidos resultados de magnetização três vezes maiores para as microesferas sintetizadas com magnetita tratada com ácido oleico, indicando que a utilização do ácido oleico foi efetiva para a incorporação de material magnético. A quantidade de magnetita incorporada foi determinada por análise termogravimétrica e os resultados indicaram uma incorporação três vezes maior quando se utilizou magnetita tratada.

Outros autores também utilizaram ácido oleico ou outro tipo de composto orgânico a fim de tornar a mistura do ferro com a fase orgânica mais homogênea (Souza, 2006; Ma et al., 2005; Liu et al., 2004a, b, c, 2005a, b).

Martin et al. (2003) descreveram a síntese de microesferas de estireno e divinilbenzeno utilizando aço inoxidável como material magnético. Foram realizadas quatro rotas distintas: I) as partículas de aço inoxidável foram adicionadas à fase aquosa juntamente com a fase orgânica; II) a superfície das partículas de aço inoxidável foi atacada com ácido clorídrico para torná-las rugosas e assim melhorar o ataque do material polimérico; III) similar à segunda, porém o objetivo foi induzir a geração de radicais livres na superfície do metal. Assim, para o crescimento de polímero na superfície, o iniciador foi colocado em contato com as partículas de aço inoxidável antes de ser adicionado ao monômero; IV) uma dupla polimerização foi realizada: a polimerização inicial (rota I) foi utilizada como matéria-prima para uma segunda polimerização. Os resultados de morfologia mostraram que as microesferas sintetizadas pela rota I apresentavam impurezas de fosfato tri-cálcio, usado como agente de suspensão, na superfície. O ataque das partículas de aço inoxidável com ácido clorídrico permitiu que a mesma fosse recoberta com o material polimérico. As microesferas da rota III apresentaram morfologia similar às da rota II e, finalmente, a rota IV revelou um grau substancial de cobertura polimérica, devido à dupla polimerização. Após a sulfonação

dessas resinas, eles observaram que as resinas sintetizadas pela rota IV foram as que apresentaram a melhor capacidade de troca iônica.

Martin e Cuellar (2003, 2004a, b) em seus trabalhos utilizaram sempre como material magnético o aço inoxidável, pois o mesmo não apresenta magnetização remanescente e suporta melhor condições químicas e mecânicas extremas.

Santa Maria et al. (2003) prepararam resinas de estireno-divinilbenzeno com uma quantidade de ferro suficiente para obter um material com propriedades ferromagnéticas. As partículas de ferro foram adicionadas a uma mistura contendo monômeros, diluentes e iniciador. Diferentes amostras foram preparadas por este procedimento. Com diferentes agentes porogênicos, a presença de partículas de ferro foi observada somente na superfície dos copolímeros, não sendo detectadas no interior das pérolas. Isto foi atribuído ao fato das gotas da fase orgânica possuírem alta tensão superficial impedindo assim que partículas de ferro penetrem nas pérolas. Em outro trabalho (2004a), eles mostraram que o tipo de agente de suspensão altera a quantidade de ferro ancorada na superfície do copolímero, bem como a sua distribuição.

Santa Maria et al. (2006) sintetizaram terpolímeros de estireno-divinilbenzeno e monômeros acrílicos com propriedades magnéticas. Eles observaram que a introdução de um componente novo (ferro) causou distúrbios no processo de polimerização, produzindo partículas sem formato definido. Mudanças nos diluentes utilizados também produziram defeitos nas pérolas. A adição de monômeros polares permitiu que partículas de ferro fossem detectadas não só na superfície, como também no interior das pérolas.

#### **2.4. Avaliação das propriedades magnéticas**

A história do magnetismo iniciou-se com um material chamado magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e seu primeiro estudo científico foi feito pelo inglês William Gilbert (Cullity, 1972).

De maneira geral, os principais tipos de comportamento magnético são:

- Diamagnético (Cu, He)
- Paramagnético (Na, Al)
- Antiferromagnético (MnO, FeO)
- Ferromagnético (Fe, Co, Ni)
- Ferrimagnético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Medidas de magnetização são realizadas basicamente por três métodos distintos: I) através de métodos indutivos, II) através da força ou deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e III) através da variação de algumas propriedades intrínsecas do material como magneto-resistência etc (Sampaio, 2000).

Não existe na prática uma técnica ou um sistema de medidas adequado a todos os experimentos. Em alguns casos é necessária sensibilidade, em outros rapidez, ou precisão etc. Desta maneira, cada experimento tem uma técnica de medida adequada (Sampaio, 2000).

O magnetômetro de amostra vibrante (VSM) (Figura 8), desenvolvido em 1955 por S. Foner, é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento (Sampaio, 2000).



Figura 8 – Magnetômetro de amostra vibrante

As medidas de magnetização de um material são feitas aplicando um campo magnético e medindo a resposta que é denominada magnetização. A Figura 9 mostra uma representação indicando o que acontece com os domínios magnéticos quando se aplica um campo magnético.

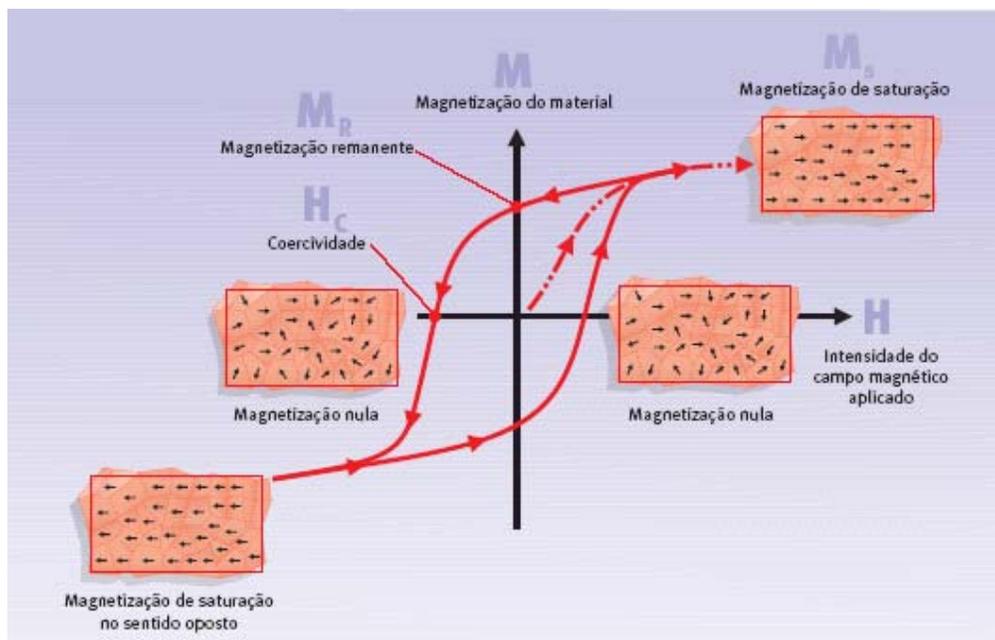


Figura 9 – Representação do ciclo de histerese (Knobel, 2005)

O campo inicialmente é nulo e é aumentado gradativamente (linha tracejada) até o material não mudar mais sua magnetização com a aplicação do campo (magnetização de saturação –  $M_S$ ). A seguir, ele é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente, o valor da magnetização inicial não é o mesmo, sendo chamada magnetização remanescente ( $M_R$ ) ou simplesmente remanescência. O sentido do campo é, então, invertido e vai sendo aumentado mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade ( $H_C$ ). O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente até fechar o ciclo. Este ciclo de magnetização (M) do material em função do campo magnético externo aplicado (H) é conhecido como ciclo de histerese. Em outras palavras, o ciclo de histerese mostra o quanto um material se magnetiza sob a influência de um campo magnético e o quanto de magnetização permanece nele após a remoção deste campo (Knobel, 2005).

Nanopartículas magnéticas típicas consistem de um “core” magnético coberto por uma camada não-magnética. Óxidos de ferro, tais como magnetita ( $Fe_3O_4$ ) ou magnemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) são mais estáveis a oxidação e são preferencialmente usados ao invés do ferro. Tipicamente, partículas de  $Fe_3O_4$  com diâmetros na faixa de 5 - 100 nm são usadas e apresentam características superparamagnéticas, ou seja, não apresentam histerese

quando o campo aplicado é removido (Figura 10). Outras vantagens ao se utilizar nanopartículas são: após a remoção do campo não ocorre aglomeração das mesmas; a perturbação é mínima ao ataque das biomoléculas, além de possuir uma grande área específica para ligações químicas. Já as partículas com diâmetros na faixa de 0,5 – 5  $\mu\text{m}$ , apresentam histerese e após a remoção do campo, elas apresentam uma magnetização remanescente, levando a aglomeração das pérolas (Figura 11). (Gijs, 2004).

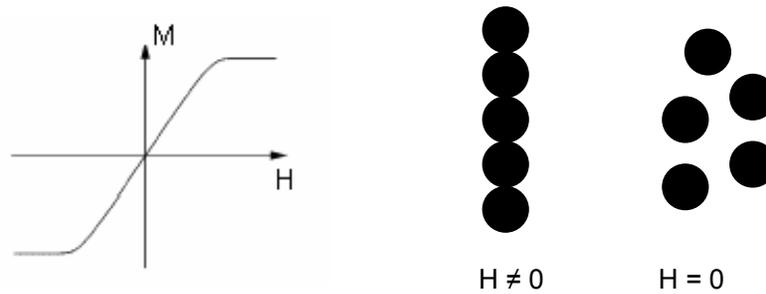


Figura 10 – Curva de magnetização de um material superparamagnético

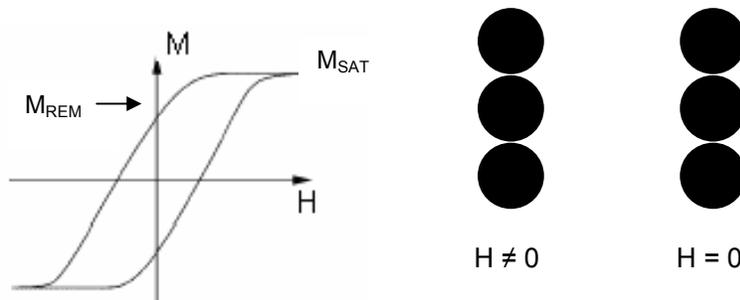


Figura 11 – Curva de magnetização de um material com histerese

### **3. Objetivo**

O objetivo desta dissertação foi sintetizar pela técnica de polimerização em suspensão, copolímeros de estireno-divinilbenzeno com propriedades magnéticas, não-porosos e com morfologia esférica.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Produtos Químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir.

- Acetato de sódio - 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: Rio Lab Produtos e Equipamentos para Laboratórios Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido oleico – procedências: Cromato Produtos Químicos Ltda e B. Herzog Comércio e Indústria S.A., graus de pureza: para síntese e P.A, respectivamente, usados como recebido.
- Ácido sulfúrico – procedência: Merck Indústrias Químicas S.A., 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 Indústrias Químicas S.A., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Divinilbenzeno - procedência: gentilmente cedido pela Petroflex Indústria e Comércio Ltda., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Estireno – procedência: gentilmente cedido pela Petroflex Indústria e Comércio Ltda., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Etanol – procedência: Sumatex Produtos Químicos Ltda., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Ferro (Carbonyl Iron Powder OX com tamanho médio de 4  $\mu\text{m}$ ) – procedência: Basf The Chemical Company, grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Gelatina – procedência: Royal Produtos Alimentícios Ltda., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Peróxido de benzoíla – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: para síntese, usado como recebido.

- Poli(álcool vinílico) – procedência: Air Products, grau de pureza: comercial, com grau de hidrólise de 85% e PM = 80.000 – 125.000, usado como recebido.
- Selênio (metálico em pó) – procedência: Riedel-de-Haen AG, grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Sulfato de potássio – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A, usado como recebido.
- Sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr) – procedência: Merck Indústrias Químicas S.A., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- 1,10-fenantrolina monohidratada – procedência: Merck Indústrias Químicas S.A., grau de pureza: para síntese, 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.
- Agitador Magnético com Aquecimento Labinco, modelo L32.
- Analisador de Tamanho de Partículas Mastersizer da Malvern Instruments, modelo 2000 do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Caracterização Mineral (CETEM/RJ).
- Analisador Termogravimétrico (TGA) TA Instruments, modelo Q50 V6.4 Build 193.
- Balança Analítica Bosch, modelo S2000.
- Balança Digital de duas casas decimais, marca Marte.
- Digestor Quimis Aparelho Científico Ltda., modelo Q-329-26.
- Espectrofotômetro UV-Vsível Biospectro, modelo SP-22.
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum One.
- Estereomicroscópio Óptico Olympus, modelo MIC-D.
- Estufa de Esterilização e Secagem Icamo, modelo 3.
- Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) Lake Shore, modelo Série 7400 do Laboratório de Baixa Temperatura do Instituto de Física da UNICAMP.
- Microscópio Eletrônico Philips, modelo XL-30 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Peneirador Retsch, modelo AS 2000 basic.
- Sistema de Geração de Vácuo
- Transformador Variador de Voltagem Sociedade Técnica Paulista – STP, tipo ATV-215-M.

### **4.3. Procedimento**

#### **4.3.1. Preparo da fase aquosa**

A fase aquosa (FA) foi preparada de modo que seu volume final correspondesse a quatro vezes o volume da fase orgânica. No preparo da fase aquosa utilizou-se 0,2% p/v de poli(álcool vinílico) (PVA). O PVA foi dissolvido à temperatura ambiente sob agitação constante durante 24 horas.

O copolímero BA-03 teve sua fase aquosa constituída por 1% p/v de gelatina e 2% p/v de cloreto de sódio.

#### **4.3.2. Preparo da fase orgânica**

A fase orgânica (FO) foi constituída de estireno - STY (90% molar) e divinilbenzeno – DVB (10% molar) como monômeros e peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. A concentração do peróxido de benzoíla foi variada de acordo com a Tabela 5.

#### **4.3.3. Síntese dos copolímeros de STY-DVB com ferro**

Em um sistema constituído por um balão de três bocas de 500 mL, equipado com condensador de bolas, agitador mecânico, termômetro e banho de silicone ligado a um transformador de voltagem, adicionou-se à temperatura ambiente, sob agitação de 360 rpm a fase orgânica e o ferro que foi mantido nessas condições por 30 minutos. Após este tempo, adicionou-se a fase aquosa e iniciou-se o aquecimento a 80°C que foi mantido por 24 horas (Figura 12). A reação de polimerização pode ser vista na Figura 13.

Os copolímeros obtidos foram lavados com 4000 mL de água destilada quente e 300 mL de etanol. A seguir foram colocados para secar em estufa à 50°C por 24 horas.

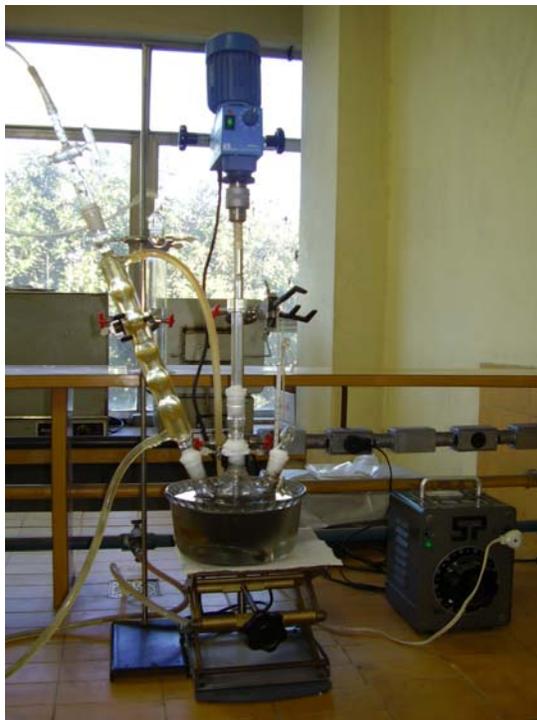


Figura 12 - Aparelhagem utilizada na síntese dos copolímeros com propriedades magnéticas

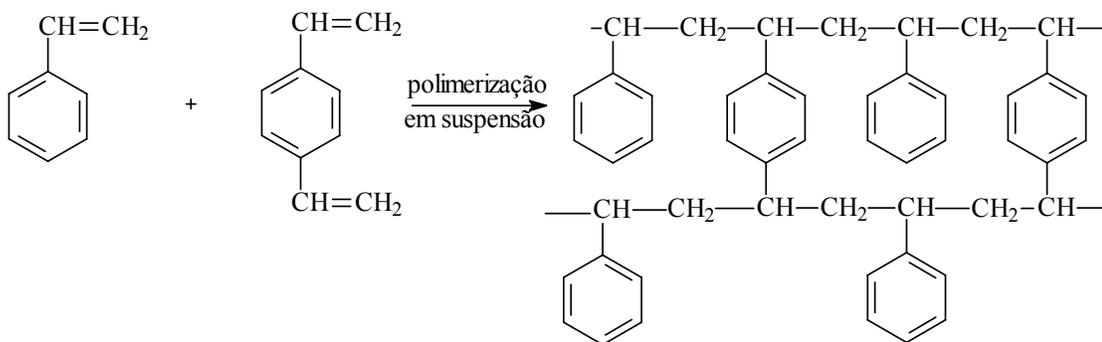


Figura 13 – Representação esquemática da reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno

#### 4.3.4. Revestimento do ferro com ácido oleico

Em becher de 1000 mL, adicionaram-se 500 mL de água destilada, 260 mL de ácido oleico e 20 g de ferro. A reação foi mantida à temperatura ambiente, sob agitação magnética por 24 horas. A seguir, o material foi filtrado em funil de Büchner e lavado exaustivamente com etanol para retirar o excesso de ácido oleico não reagido. O material foi seco em estufa à 50°C por 24 horas.

A confirmação da reação do ferro com ácido oleico foi feita por espectroscopia na região do infravermelho.

A quantidade de ferro tratada ou não com ácido oleico adicionada à síntese foi variada de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 – Condições gerais de polimerização

Copolímeros	Composição		Copolímeros	Composição	
	BPO (%) <sup>a</sup>	Fe (%) <sup>b</sup> com ácido oleico		BPO (%) <sup>a</sup>	Ferro (%) <sup>b</sup> sem ácido oleico
BA-02	1	2	BA-05	1	2
BA-03*	1	2	BA-08	1	4
BA-04	1	4	BA-09	1	6
BA-06	1	6	BA-10	1	8
BA-07	1	8	BA-11	1	10
BA-12	1	10	BA-13	1	20
BA-16	1	20	BA-14	3	20
BA-17	3	20	BA-15	5	20
BA-18	5	20			

Condições de polimerização: STY – 90% molar; DVB – 10% molar; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = 1/4; temperatura = 80°C; velocidade de agitação = 360 rpm; tempo de polimerização = 24h.

<sup>a</sup> % molar de peróxido de benzoíla em relação ao número total de moles de monômeros

<sup>b</sup> % em massa de ferro em relação ao volume total de monômeros

\* fase aquosa composta por 1% p/v de gelatina e 2% p/v de cloreto de sódio

#### 4.4. Caracterização dos copolímeros

Os copolímeros obtidos foram peneirados em peneirador hidráulico utilizando peneiras de 48, 60, 80, 100 e 170 mesh. A peneira de 48 mesh foi a que reteve maior quantidade de material e por isso utilizada para os testes de caracterização. As caracterizações realizadas foram: densidade aparente, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, determinação do teor de ferro por colorimetria, análise termogravimétrica (TGA), distribuição do tamanho de partículas e propriedades magnéticas.

##### 4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A reação do ferro com o ácido oleico foi confirmada pela espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR). As condições para obtenção dos espectros foram as seguintes:

Célula: KBr

Resolução:  $4,0 \text{ cm}^{-1}$

Acumulação: 4

Tipo de feixe: normal

##### 4.4.2. Determinação da densidade aparente

A densidade aparente é dada pela razão entre a massa e o volume total ou aparente ocupado pela amostra. 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, logo influencia os resultados da densidade aparente. Partículas perfeitamente esféricas têm empacotamento com 20% a menos de volume vazio que partículas irregulares (Filho, 2004).

O procedimento utilizado na determinação da densidade aparente é uma adaptação do método ASTM D1895 (1969), utilizado na indústria de catalisadores e polímeros particulados (Cardoso et al., 2004).

Um volume de aproximadamente  $10 \text{ cm}^3$  do copolímero seco foi pesado em proveta de  $10 \text{ cm}^3$  com graduação de  $0,1 \text{ cm}^3$ . Em seguida, com o auxílio de um bastão

de borracha, procurou-se nivelar ao máximo o leito da amostra, fazendo-se então a leitura do volume final. A densidade aparente ( $d_a$ ) foi calculada de acordo com a equação 1:

$$d_a = \frac{m_a}{V_a} \quad (1)$$

Onde:

$d_a$  = densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ )

$m_a$  = massa da amostra (g)

$V_a$  = volume do leito da amostra ( $\text{cm}^3$ )

#### 4.4.3. Avaliação do aspecto morfológico

O aspecto morfológico dos copolímeros foi observado com microscópio ótico e com microscópio eletrônico de varredura.

Na análise por microscopia ótica, as amostras foram colocadas em uma lâmina de vidro e submetida a ação de um feixe luminoso para observação.

Para a análise por microscopia eletrônica de 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 e secundários.

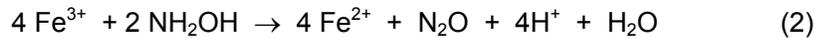
#### 4.4.4. Determinação de ferro por espectrofotometria na região do visível

A espectrofotometria é um processo de medida que, basicamente, emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitir energia eletromagnética.

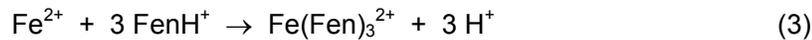
A determinação de ferro pode ser realizada utilizando-se sua reação com a o-fenantrolina formando um complexo de cor laranja-avermelhado.

O ferro dissolvido existe na forma de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . A *orto*-fenantrolina forma complexo com íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , porém em comprimentos de onda diferentes. Assim, para se determinar a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , primeiro deve-se reduzir os íons a  $\text{Fe}^{2+}$  e para isso

utiliza-se a hidroxilamina,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , na forma de cloreto que aumenta sua solubilidade. A redução quantitativa de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre em poucos minutos, num meio fracamente ácido (pH 3 a 4), de acordo com a equação 2:



Após a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , adiciona-se a ortofenantrolina. A reação de complexação do  $\text{Fe}^{2+}$  com a  $\text{FenH}^+$  pode ser descrita pela equação 3:



Uma vez formado, a cor do complexo é estável por longo período, apresentando absorção que obedece à Lei de Beer nos comprimentos de onda entre 480 a 520 nm (Cienfuegos & Vaitsman, 2000).

#### 4.4.4.1. Construção da curva analítica

Para construção da curva analítica (Figura 14), foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução estoque de ferro 50 ppm (Sal de Mohr)
- Solução de cloridrato de hidroxilamina 10%
- Solução de *orto*-fenantrolina 0,1%
- Solução de acetato de sódio 2 M

Da solução estoque de ferro, foram pipetadas alíquotas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 para balões volumétricos de 50 mL. A cada balão, foram adicionados 5 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 10%, homogeneizou-se e deixou-se em repouso por 10 minutos. A seguir, adicionaram-se 5 mL de solução de *orto*-fenantrolina 0,1% e 5 mL de solução de acetato de sódio 2M. Completou-se o volume do balão com água destilada, agitou-se e deixou-se em repouso por 30 minutos.

A solução do branco foi preparada adicionando-se os reagentes mencionados acima, com exceção da solução estoque de ferro.

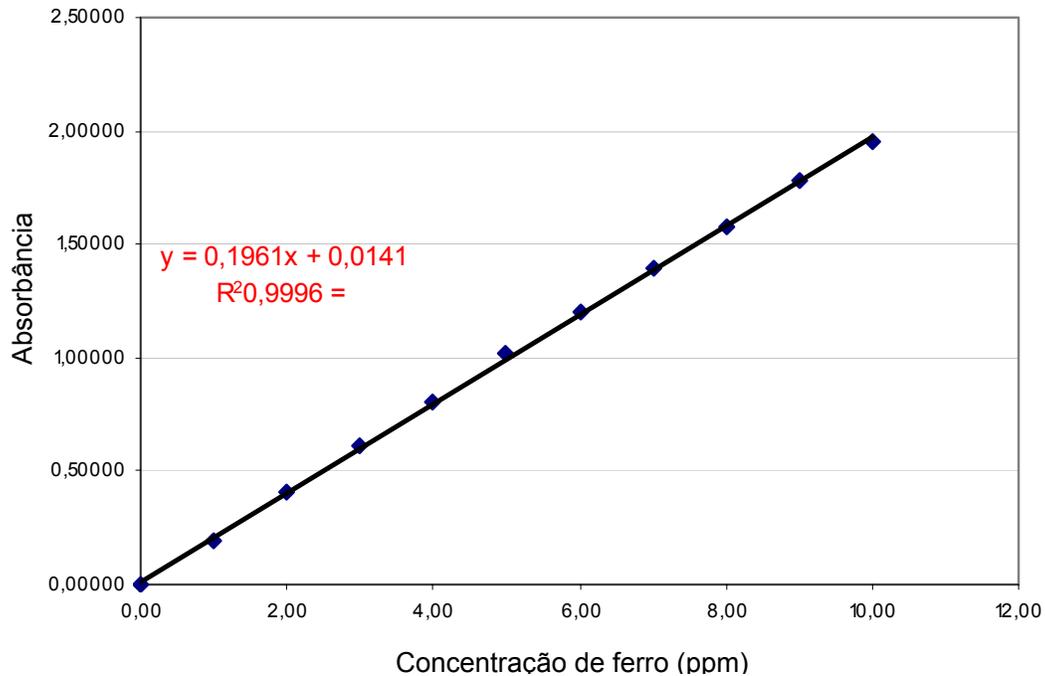


Figura 14 – Curva de calibração para determinação do teor de ferro

#### 4.4.4.2. Digestão das amostras

##### 4.4.4.2.1. Com água régia

Em erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 0,01 g de amostra e adicionaram-se 20 mL de solução de água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção 1:3 em volume). A seguir, manteve-se o sistema sob refluxo por 3 horas. Após este tempo, a solução obtida foi filtrada para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água destilada.

##### 4.4.4.2.2. Método Kjeldhal

Em tubo Kjeldhal, adicionou-se 0,05 g de amostra, 1,5 g de catalisador (mistura de  $K_2SO_4$  (7,17 g) e Se (1,25 g)) e 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. A seguir, manteve-se o sistema sob refluxo por 3 horas. Após este tempo, a solução obtida foi filtrada para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água destilada.

#### 4.4.4.2.3. Determinação do teor de ferro

Desta nova solução, retirou-se uma alíquota de 10 mL para um balão volumétrico de 50 mL e prosseguiu-se com a adição dos reagentes citados na construção da curva analítica.

Para determinação da concentração de ferro nas amostras, bastou interpolar os valores de absorbância encontrados na curva analítica previamente determinada.

#### 4.4.5. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos copolímeros foi avaliada em um analisador termogravimétrico (TGA). Cerca de 10 mg de amostra foram colocadas em cápsula de platina e esta foi aquecida em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 100 mL/min, de 10°C a 950°C a uma velocidade de 10°C/min.

#### 4.4.6. Determinação da distribuição do tamanho de partícula por espalhamento de luz

As amostras foram novamente peneiradas em peneiras # 18 mesh para reter partículas com tamanhos acima de 1000  $\mu\text{m}$ . A seguir, cada uma das amostras foi quarteada em Quarteador Jones. Cerca de 0,5g de amostra foi disperso em 70 mL de água deionizada por 30 minutos a uma velocidade de 2290rpm.

O método de cálculo utilizado foi Fraunhofer.

#### 4.4.7. Análise das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas foram determinadas pela técnica de magnetização de amostra vibrante (VSM) a temperatura ambiente.

O tempo total de cada análise foi de 10 minutos e o campo aplicado variou de -12000 a 12000G. Os dados foram tomados a cada segundo.

## 5. Resultados e Discussão

No início da realização desta dissertação, algumas dificuldades experimentais precisaram ser superadas.

Os copolímeros de STY-DVB inicialmente foram sintetizados em três etapas: 1ª etapa - contato do ferro com a fase orgânica (estireno – 90% molar, divinilbenzeno – 10% molar, peróxido de benzoíla 1% em relação ao número de moles totais de monômeros e mistura de diluentes na proporção de 70/30 de n-heptano/tolueno por 30 minutos à temperatura ambiente sob agitação de 288 rpm; 2ª etapa - adição da fase aquosa sob agitação de 720 rpm, à temperatura ambiente por 20 minutos e a 3ª etapa - início do aquecimento a 80°C, por 24 horas sob agitação de 480 rpm. Foram sintetizados quatro copolímeros (Tabela 6).

Tabela 6 – Quantidade de ferro usado na síntese

Copolímero	Ferro (% p/v)*	Nº de etapas	Tratamento do ferro com ácido oleico
BR-01	10	3	Sim
BR-02	10	3	Não
BR-03	20	3	Sim
BR-04	10	2 (sem agitação vigorosa)	Sim

Condições de polimerização: Estireno – 90% molar; divinilbenzeno – 10% molar; peróxido de benzoíla - 1% em relação a quantidade total de monômeros; mistura de diluentes na proporção de 70/30 (n-heptano/tolueno); razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = ¼; temperatura = 80°C; fase aquosa: 1% (p/v) gelatina e 2% (p/v) de cloreto de sódio.

\* em relação ao volume de monômeros

As Figuras 15, 16, 17 e 18 mostram as micrografias de microscopia ótica dos copolímeros BR-01, BR-02, BR-03 e BR-04. Como pode ser observado, nenhum dos copolímeros apresentaram controle morfológico. Estes resultados indicam que o ferro perturbou o sistema e que as condições de síntese precisavam ser ajustadas. Ao comparar a morfologia do copolímero BR-01 (Figura 16) com a do copolímero BR-04 (Figura 18), onde a única diferença entre eles é a eliminação da 2ª etapa (agitação vigorosa), foi observado que a eliminação desta etapa contribuiu para a obtenção de partículas com alguma tendência esférica. Com base nesses resultados preliminares, uma nova condição de síntese foi adotada: 1º) os monômeros foram polimerizados na ausência de diluentes, 2º) a porcentagem de ferro adicionada ao sistema foi aumentada gradativamente, 3º) o sistema foi composto somente de 2 etapas: 1ª etapa - contato da

fase orgânica com o ferro à temperatura ambiente sob agitação de 360 rpm por 30 minutos e 2ª etapa - adição da fase aquosa e início do aquecimento a 80°C por 24 horas sob agitação de 360 rpm.

As micrografias de microscopia ótica (Figuras 19 e 20) mostram que o novo sistema de síntese adotado contribuiu para obtenção de partículas com morfologia esférica, mesmo com a quantidade de ferro de 20%.

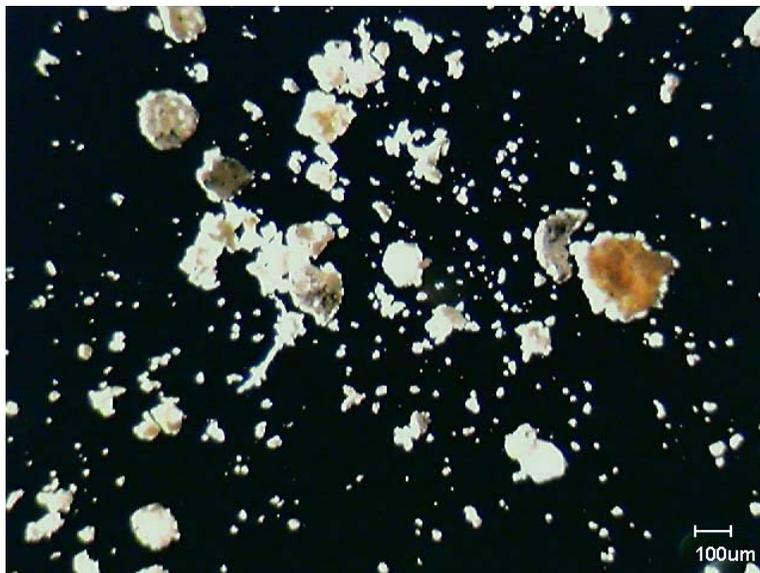


Figura 15 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 10% de ferro tratado com ácido oleico (BR-01)



Figura 16 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 10% de ferro sem tratamento (BR-02)



Figura 17 - Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BR-03)



Figura 18 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 10% de ferro tratado com ácido oleico e sem agitação vigorosa (BR-04)



Figura 19 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 2% de ferro tratado com ácido oleico (BA-02) – nova rota de síntese



Figura 20 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-16) - nova rota de síntese

Uma outra dificuldade encontrada foi com relação à metodologia para a abertura da amostra para a determinação do teor de ferro incorporado nos copolímeros. Inicialmente, as amostras foram digeridas com água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção 1:3 em volume) e, como pode ser visto nas Figuras 21 e 22, ainda existe material metálico no interior das pérolas após a digestão (pontos pretos). Assim, utilizou-se para digestão das amostras uma adaptação do método Kjeldhal, que

utiliza ácido sulfúrico concentrado e sistema catalítico composto por  $K_2SO_4$  e Se. Embora a amostra tenha sido completamente digerida por este método, ao preparar a solução para análise no espectrofotômetro, ou seja, ao adicionar a solução de hidroxilamina 10%, para reduzir todo o ferro presente na amostra e a solução de *orto*-fenantrolina 0,1%, para formar o complexo vermelho-alaranjado, ocorreu turvação da solução de análise. Relatos da literatura citam que a concentração do sistema catalítico, interfere no tempo de digestão da amostra. Altas concentrações do sistema catalítico reduzem o tempo de digestão da amostra, porém apresenta a desvantagem da precipitação de um sólido ([www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XII\\_jic\\_2004/13Artigo%20JIC%202004%20Fernanda%20Nunes%20e%20Maria%20Ines.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/13Artigo%20JIC%202004%20Fernanda%20Nunes%20e%20Maria%20Ines.pdf)).

Mesmo não tendo sido um método eficiente para a digestão das amostras, o método de digestão utilizando água régia, permitiu que tivéssemos uma noção do teor de ferro incorporado e que este teor poderia ter sido maior se toda a amostra tivesse sido digerida (Tabela 7). A utilização de água régia para digestão também mostrou que os copolímeros sintetizados apresentaram resistência química à oxidantes fortes.

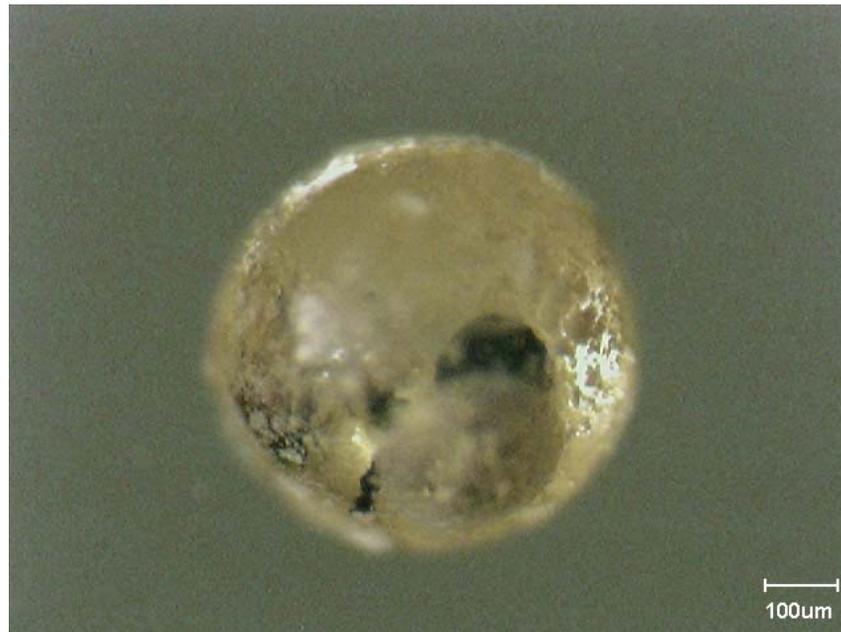


Figura 21 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico após a digestão (BA-13)

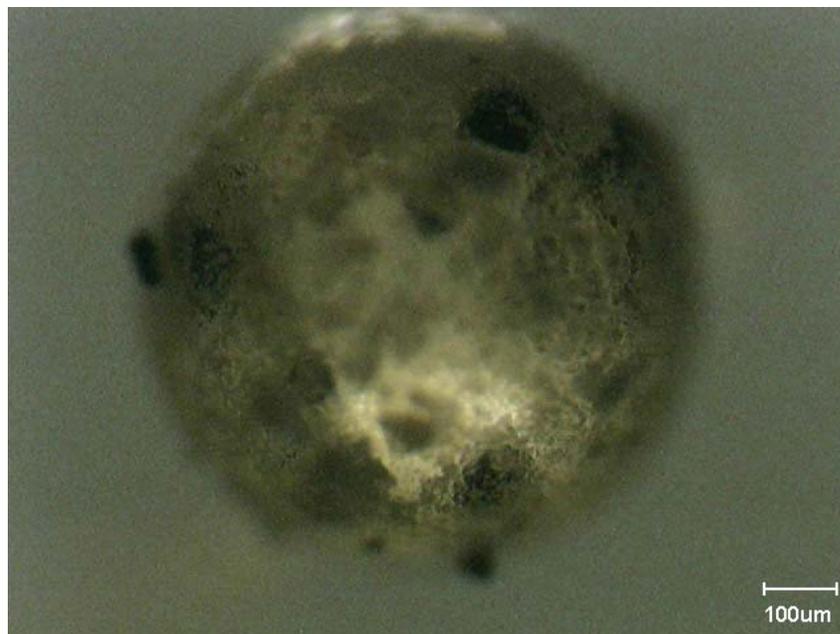


Figura 22 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico após a digestão (BA-16)

Tabela 7 – Teor de ferro incorporado nos copolímeros sintetizados com 20% de ferro tratado ou não com ácido oleico determinado por espectrofotometria na região do visível

<b>Copolímeros</b>	<b>Iniciador (%)</b>	<b>Ferro adicionado</b>	<b>Teor de ferro incorporado (%)</b>
BA-13	1	sem ácido oleico	11,25
BA-14	3	sem ácido oleico	12,25
BA-15	5	sem ácido oleico	14,58
BA-16	1	com ácido oleico	13,85
BA-17	3	com ácido oleico	13,31
BA-18	5	com ácido oleico	13,58

Condições de polimerização: Estireno – 90% molar; divinilbenzeno – 10% molar; iniciador - % em relação a quantidade total de monômeros; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = ¼; temperatura = 80°C; velocidade de agitação= 360 rpm.

### 5.1. Modificação da superfície do ferro pelo ácido oleico

Os ácidos carboxílicos possuem bandas intensas e muito largas na região de 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de deformação axial do O-H. Esta banda é usualmente centrada em 3000  $\text{cm}^{-1}$ . A deformação axial da ligação C=O aparece na região de 1760  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a deformação da ligação C-O-H pode ser observada na faixa de 1315-1280  $\text{cm}^{-1}$  e no caso de ácido graxo de cadeia longa, esta banda aparece como um dublete. Uma outra característica do espectro dos ácidos carboxílicos é o aparecimento de uma banda larga e de intensidade média próxima a 920  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a deformação angular fora do plano do grupo O-H (Silverstein, 1991).

As Figuras 23 e 24 mostram os espectros de FTIR do ácido oleico puro e do ferro tratado pelo ácido oleico. Analisando a Figura 24, pode ser observado o desaparecimento dos picos característicos de ácido carboxílico e o aparecimento de um pico na região de 1630  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao grupamento carboxilato. A literatura cita que o íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma intensa na região de 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  e outra mais fraca na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda mais fraca pode ser observada na Figura 24. Com bases nos dados da literatura e nos resultados encontrados, foi possível confirmar o tratamento do ferro pelo ácido oleico, devido à formação do carboxilato. O estiramento próximo a 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  pode ser devido a absorção de água e grupos hidroxila pelo ferro.

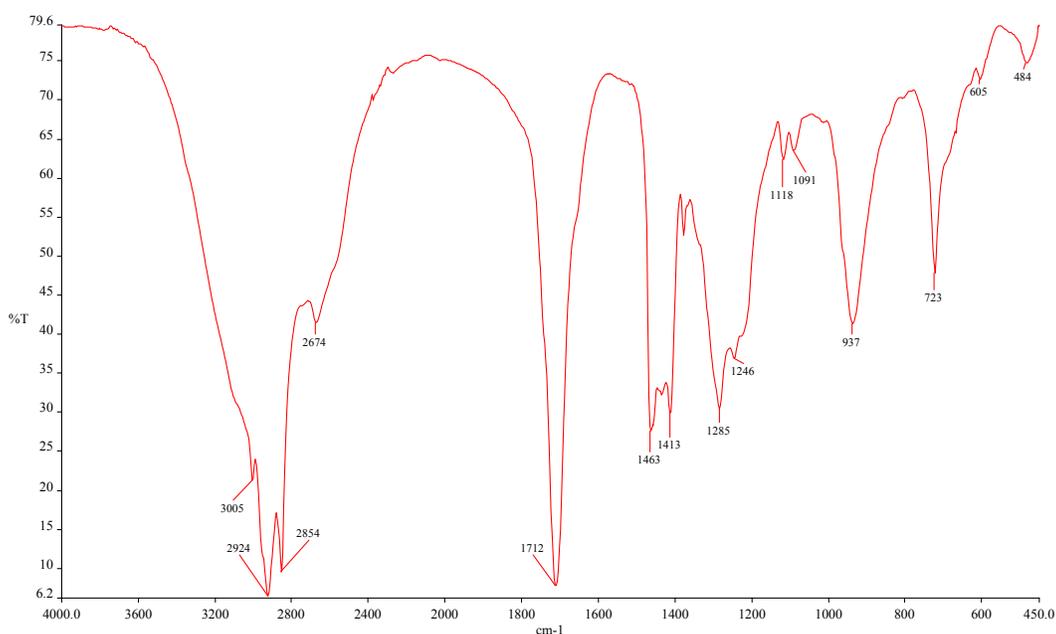


Figura 23 – Espectro de infravermelho do ácido oleico puro

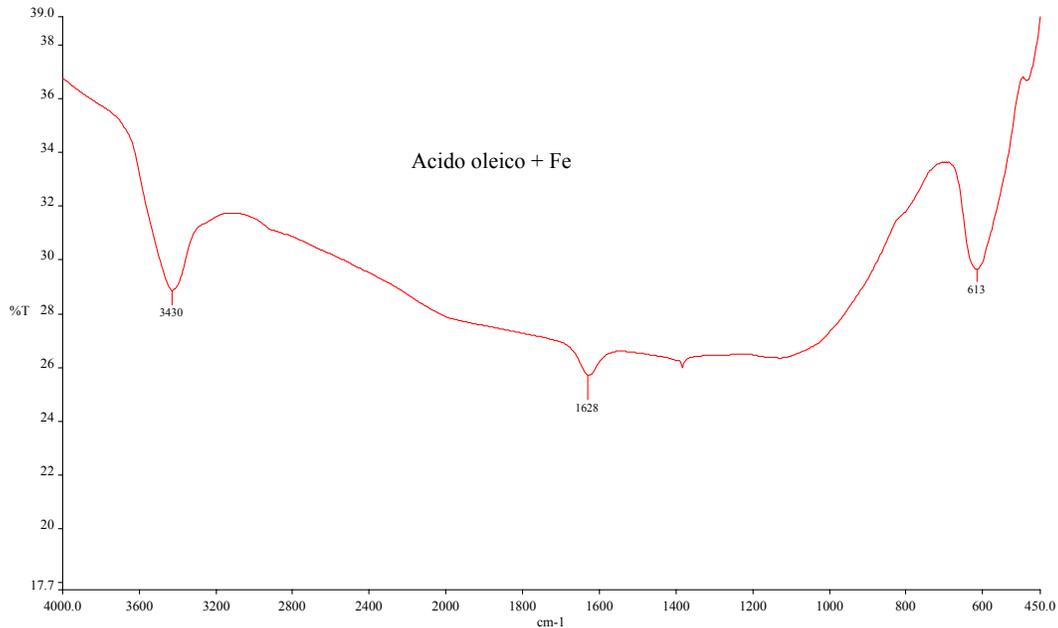


Figura 24 – Espectro de infravermelho do ferro tratado pelo ácido oleico

### 5.1.1. Avaliação da utilização de ácido oleico nas características das microesferas poliméricas magnéticas

Conforme relatado na revisão bibliográfica, alguns autores utilizaram ácido oleico para tornar a superfície do ferro hidrofóbica e, assim, aumentar a sua afinidade pela fase orgânica, tornando-a mais homogênea.

Estes surfactantes também desempenham o papel de prevenir a aglomeração das partículas de ferro, que são atraídas por ligações de Van der Waals. O surfactante é um hidrocarboneto de cadeia longa com uma extremidade polar. Essa extremidade polar é atraída para a superfície do material magnético para que ocorra a reação de formação do carboxilato, enquanto que a sua cadeia, por ser longa, atua como repelente evitando a aproximação das partículas (Figura 25) ([www.qmc.ufsc.br/geral/solido/stm.doc](http://www.qmc.ufsc.br/geral/solido/stm.doc)).

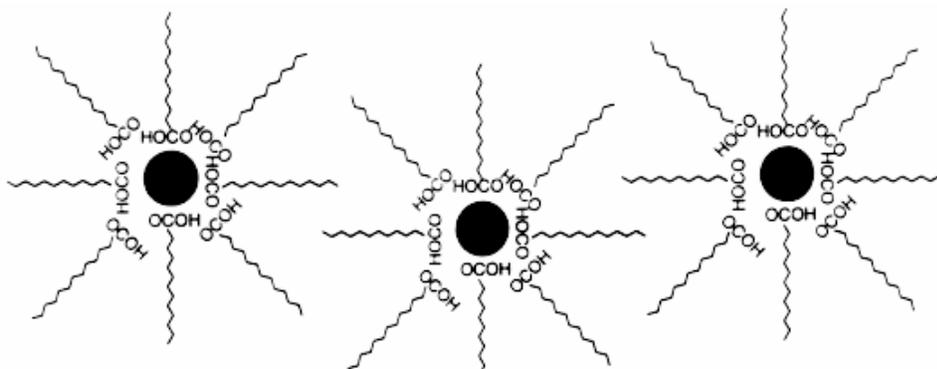


Figura 25 – Esquema de atuação do ácido oleico nas partículas de ferro ([www.qmc.ufsc.br/geral/solido/stm.doc](http://www.qmc.ufsc.br/geral/solido/stm.doc))

A Tabela 8 apresenta as condições de síntese para copolímeros sintetizados com ferro tratado ou não com ácido oleico.

Tabela 8 – Influência do ferro tratado ou não com ácido oleico

Copolímeros	Ferro (% p/v)	Tratamento do ferro com ácido oleico
BA-13	20	Não
BA-16	20	Sim

Condições de polimerização: Estireno – 90% molar; divinilbenzeno – 10% molar; peróxido de benzoíla – 1% em relação a quantidade total de monômeros; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = 1/4; temperatura = 80°C; velocidade de agitação = 360 rpm.

A Figura 26 mostra a microscopia eletrônica de varredura do copolímero BA-13 sintetizado com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico. É possível observar que algumas partículas não apresentaram formato definido e que estão aglomeradas. Este fato ocorreu devido à adição de um componente (ferro) que não possui nenhuma afinidade pela fase monomérica, perturbando assim, a morfologia das partículas. Observando a Figura 27, que corresponde ao copolímero BA-16 sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico, é possível observar que as partículas não estão aglomeradas e que possuem tamanhos mais homogêneos. Embora o copolímero BA-16 apresente algumas partículas sem formato definido, este comportamento não é tão pronunciado, indicando que o tratamento do ferro com ácido oleico permitiu um melhor controle morfológico, devido à sua ação repelente.

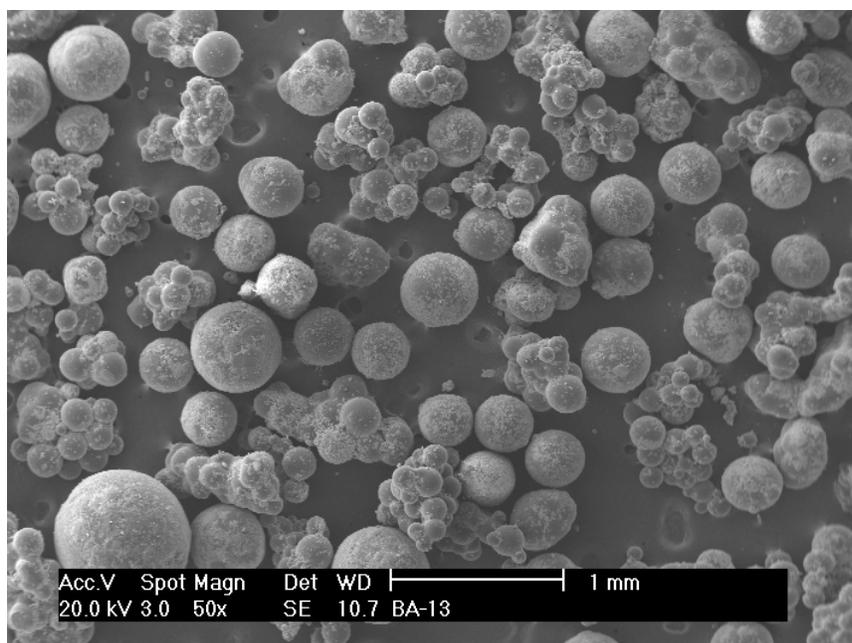


Figura 26 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-13)

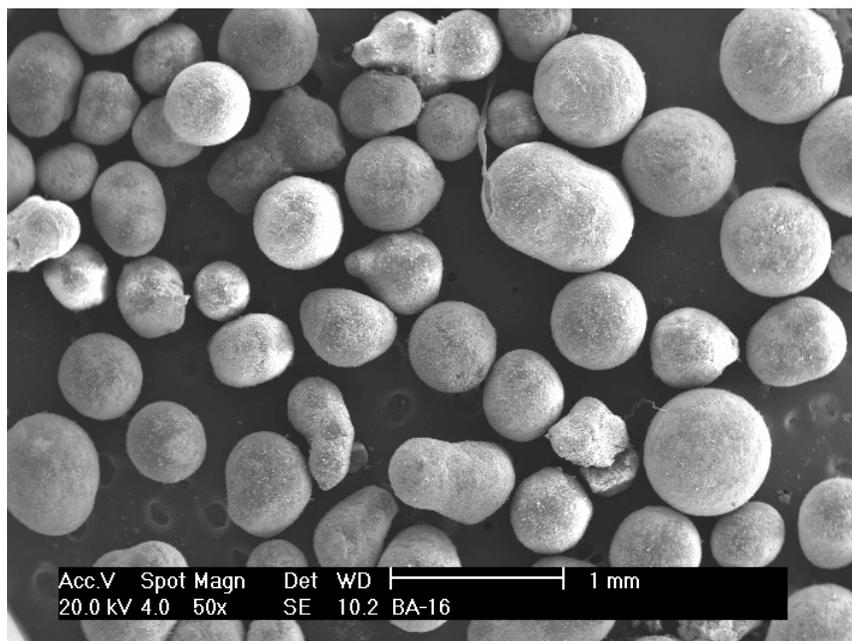


Figura 27 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-16)

Lee et al. (2003) avaliaram o efeito da adição de ácido oleico no tratamento da magnetita. A quantidade de magnetita incorporada no copolímero foi avaliada por análise termogravimétrica. Eles constataram que as microesferas poliméricas sintetizadas com magnetita tratada com ácido oleico tiveram uma incorporação três vezes maior do que as microesferas poliméricas sintetizadas com magnetita pura. Este fato foi comprovado pelos resultados de magnetização e análise termogravimétrica. As microesferas tratadas com ácido oleico apresentaram uma magnetização de 3,6 emu/g, enquanto que as microesferas com magnetita pura tiveram uma magnetização de 1,21 emu/g. Estes comportamentos não foram observados nesta dissertação. As curvas TG dos copolímeros BA-13 (Figura 28) e BA-16 (Figura 29) mostram que a porcentagem de massa residual para o copolímero BA-16 é menor do que a porcentagem de massa residual para o copolímero BA-13, em outras palavras, o copolímero BA-16 tem menor quantidade de ferro incorporada. Este resultado era esperado. Embora a mesma massa de ferro tenha sido adicionada nas duas polimerizações, a massa correspondente ao ferro modificado com ácido oleico tem na realidade menor quantidade de ferro já que parte desta massa é ácido oleico. Mesmo com um menor teor de ferro, o copolímero BA-16 apresentou um resultado de magnetização de saturação ( $M_S = 18,87$  emu/g) (Figura 30) muito próximo do copolímero BA-13 ( $M_S = 17,38$  emu/g). Estes resultados mostraram que o tratamento do ferro com ácido oleico permitiu a obtenção de partículas esféricas sem aglomerações e com magnetização de saturação próxima de um material que não teve o ferro tratado com ácido oleico, indicando que o mesmo melhora as propriedades do copolímero.

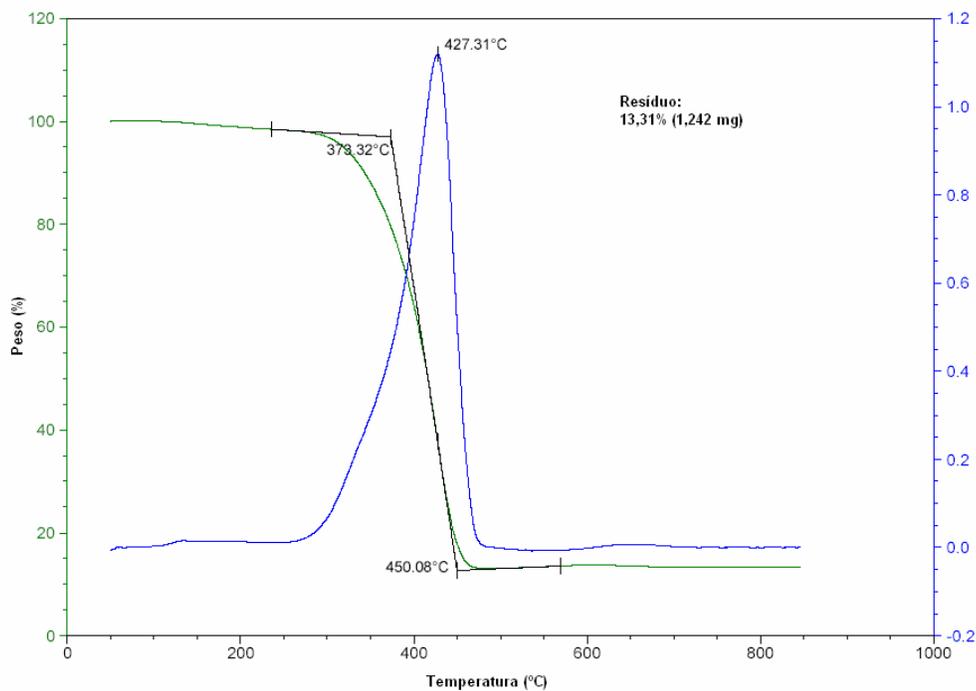


Figura 28 – Curva TG do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-13)

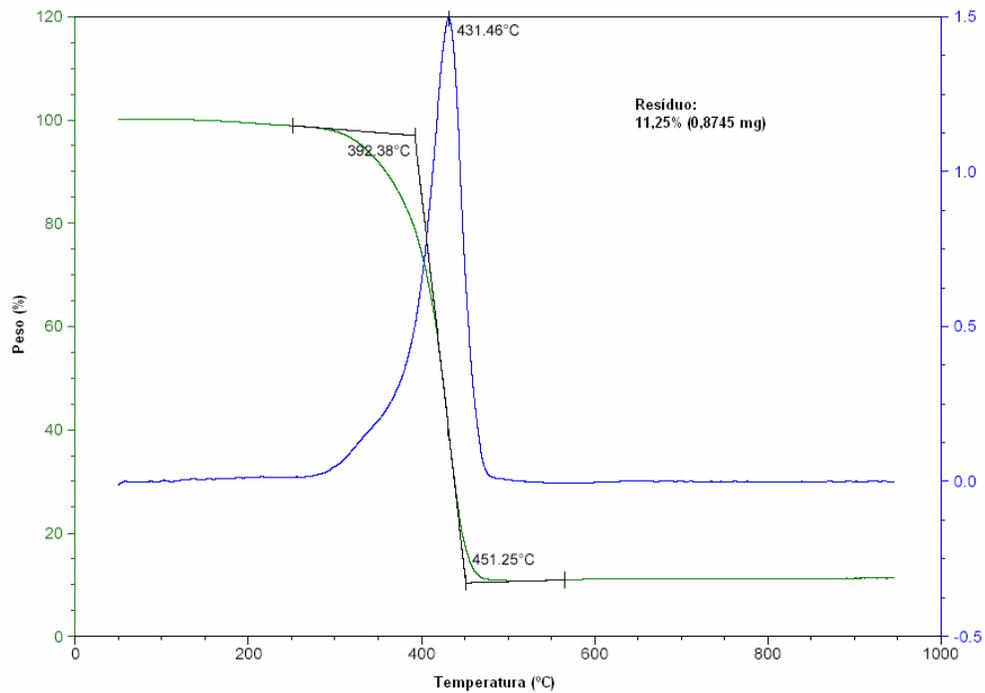


Figura 29 – Curva TG do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-16)

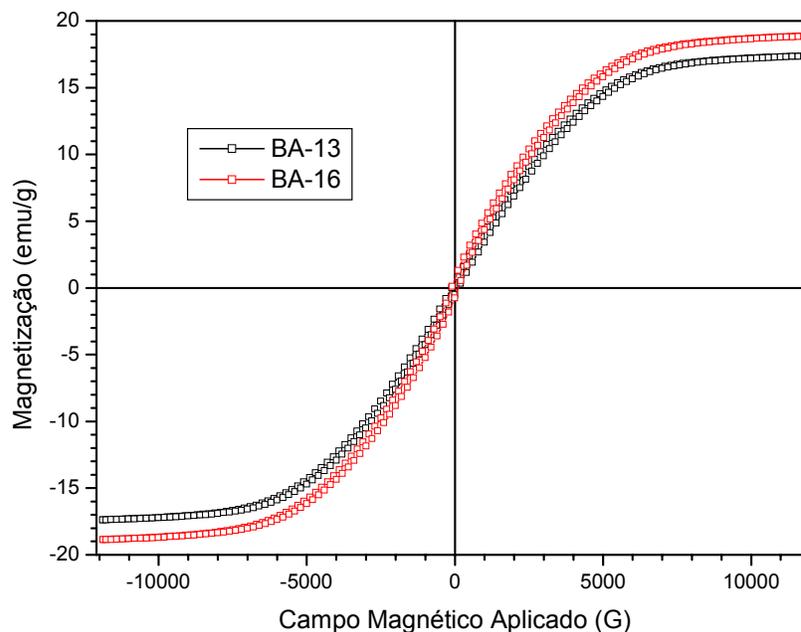
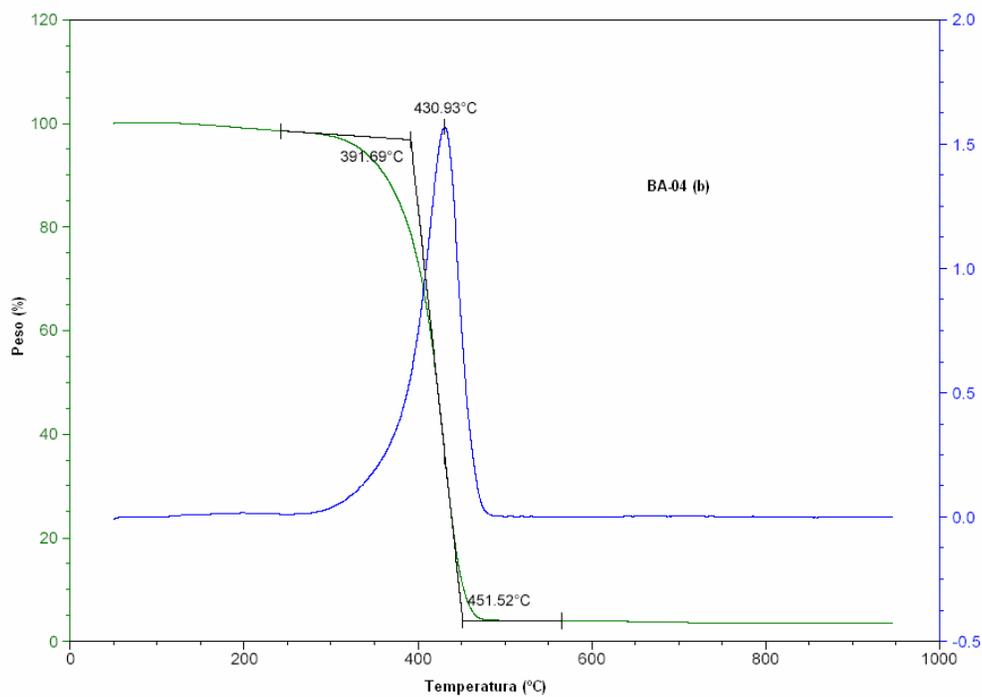
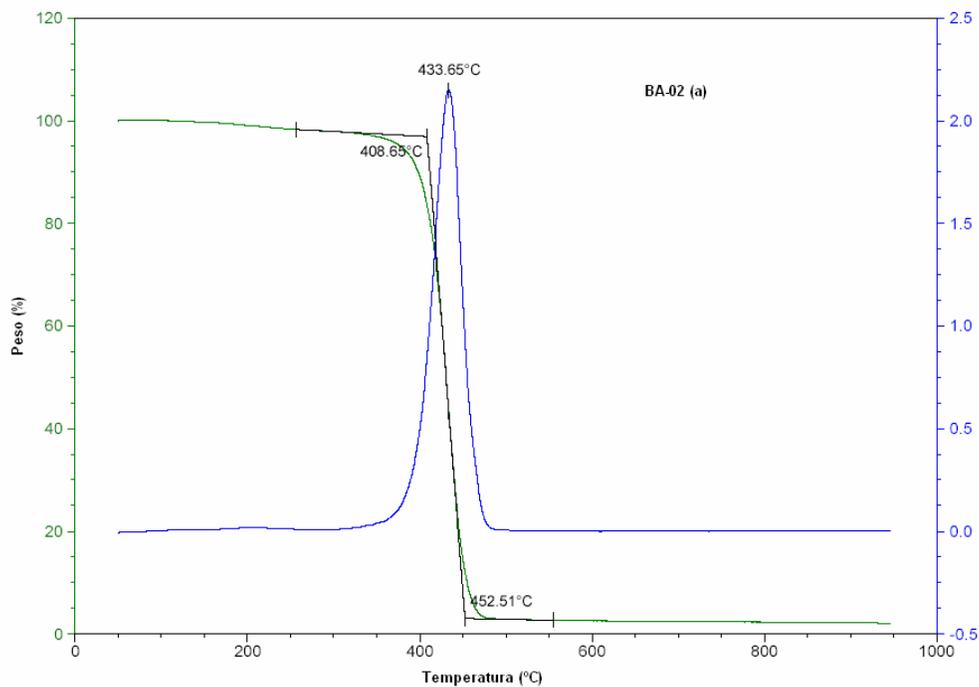


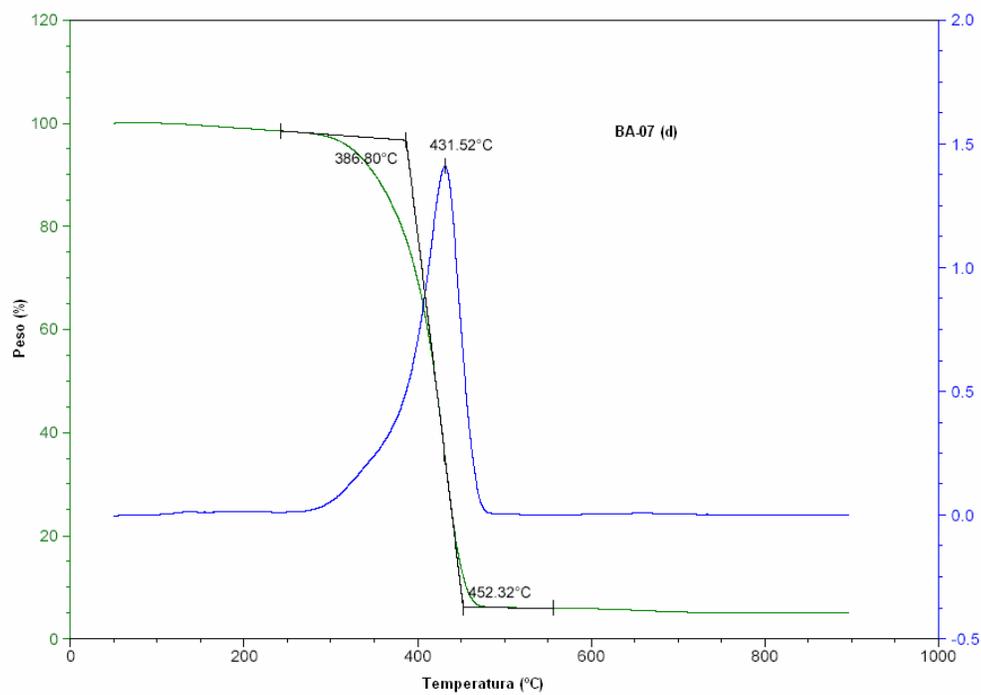
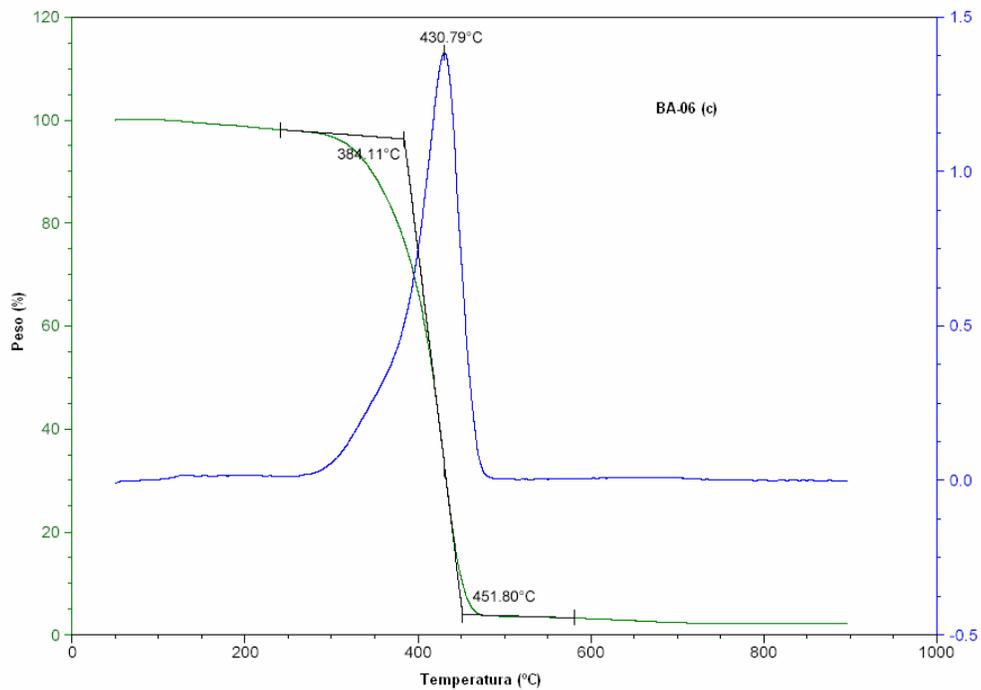
Figura 30 – Curvas de magnetização dos copolímeros sintetizados com 20% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-13) e tratado com ácido oleico (BA-16)

## 5.2. Avaliação da estabilidade térmica, aspecto morfológico e propriedades magnéticas em função do teor de ferro adicionado

### 5.2.1. Avaliação da estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos copolímeros foi avaliada por termogravimetria (TG). Os resultados dessa análise mostraram que todos os copolímeros sintetizados, independente da quantidade de ferro adicionado e de o mesmo estar ou não revestido com ácido oleico, apresentaram apenas um estágio de degradação (Figuras 31 e 32).





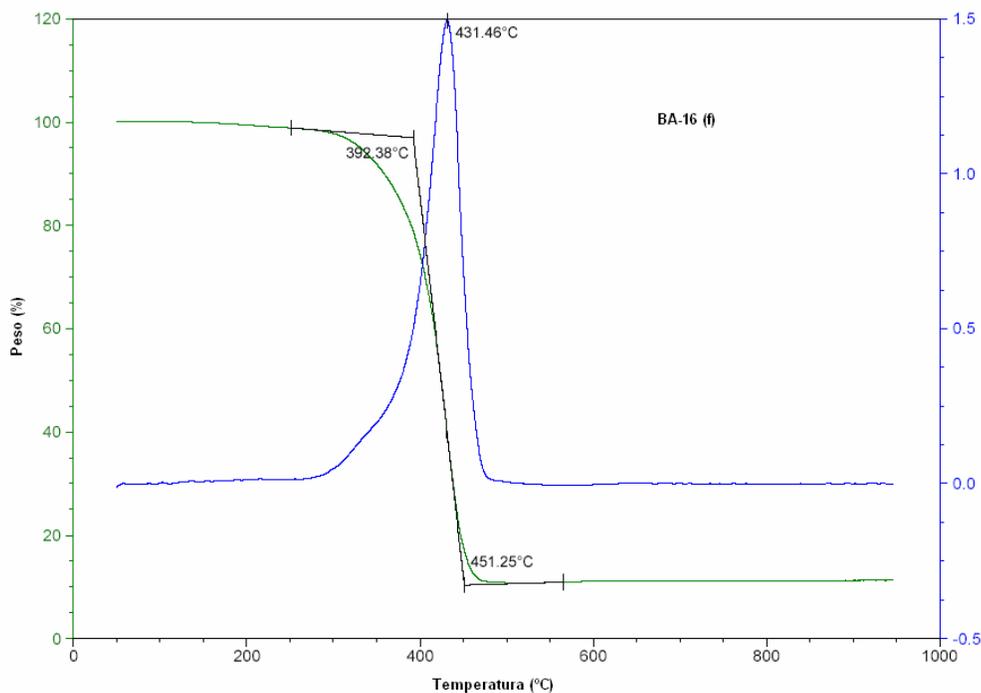
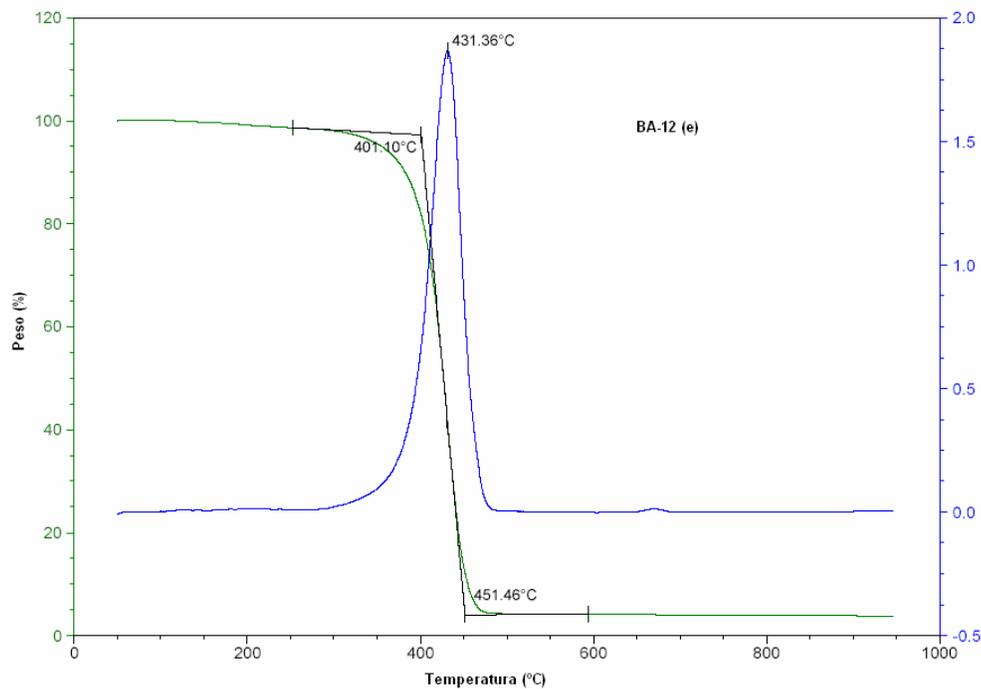
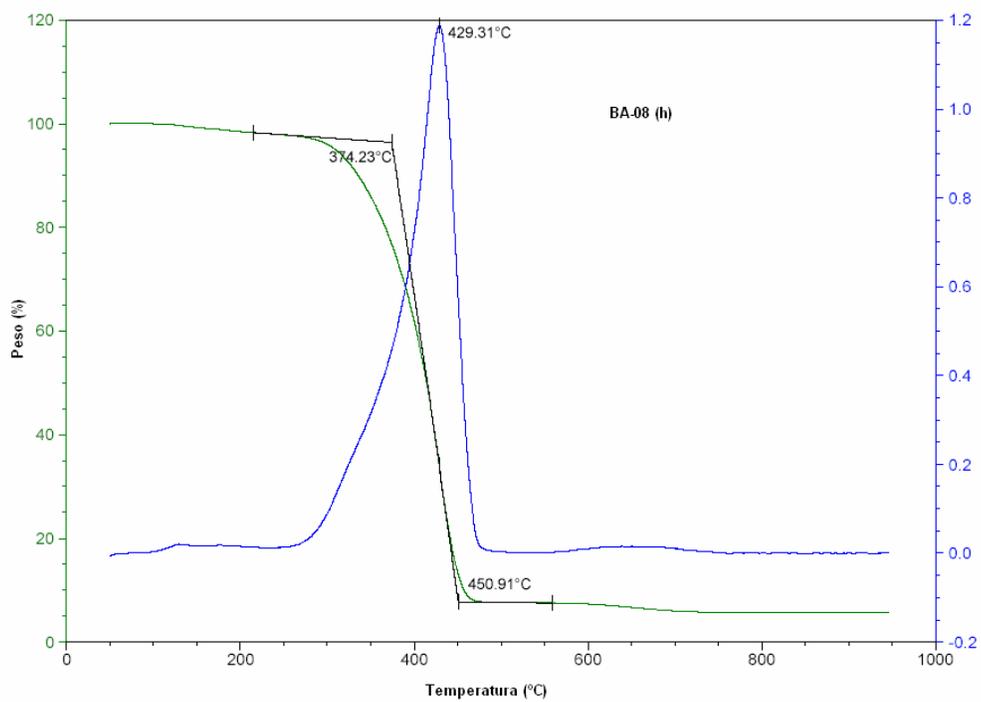
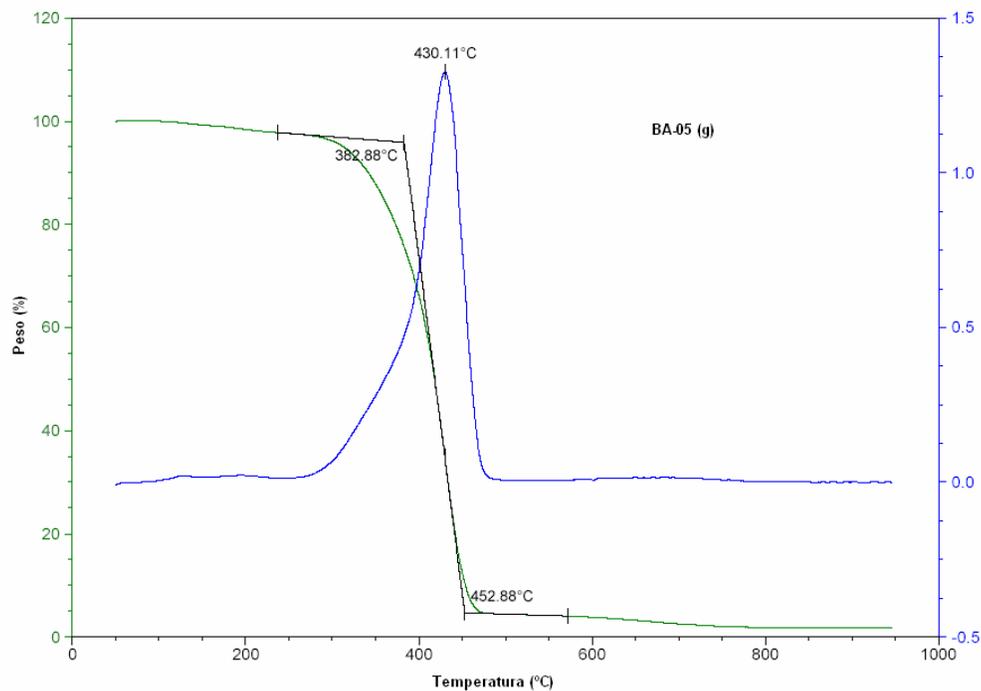
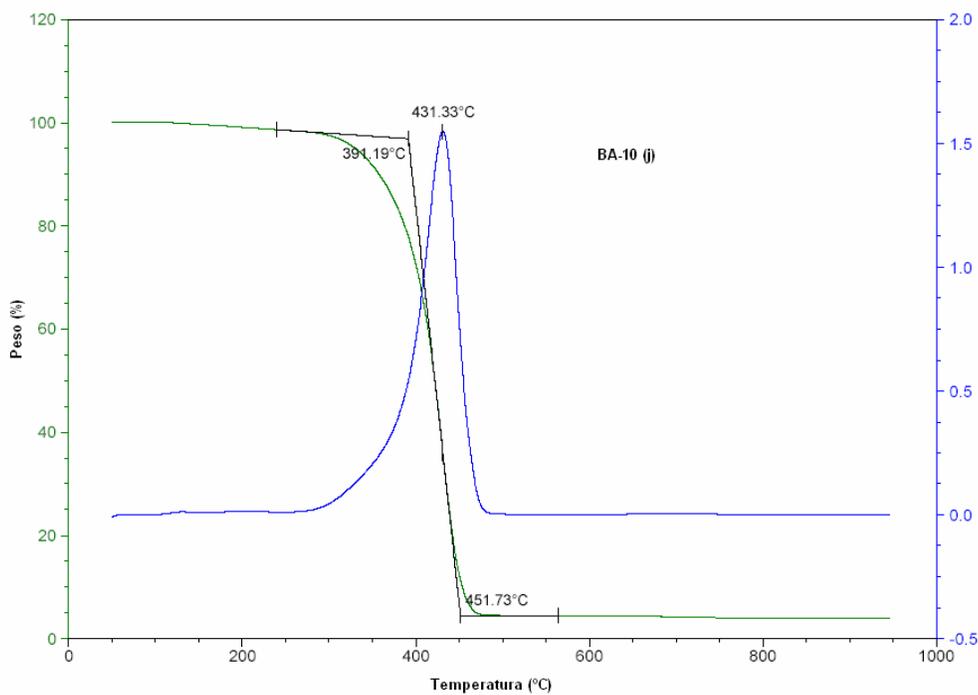
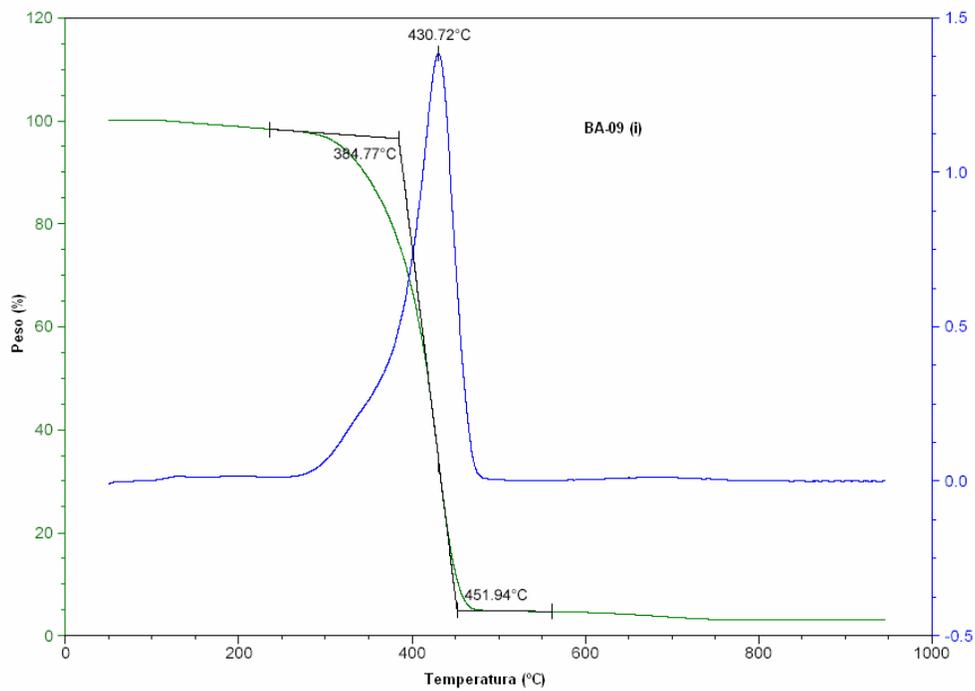


Figura 31 – Curvas TG dos copolímeros sintetizados com diferentes quantidades de ferro tratado com ácido oleico – (a) BA-02 (2%), (b) BA-04 (4%), (c) BA-06 (6%), (d) BA-07 (8%), (e) BA-12 (10%) e (f) BA-16 (20%)





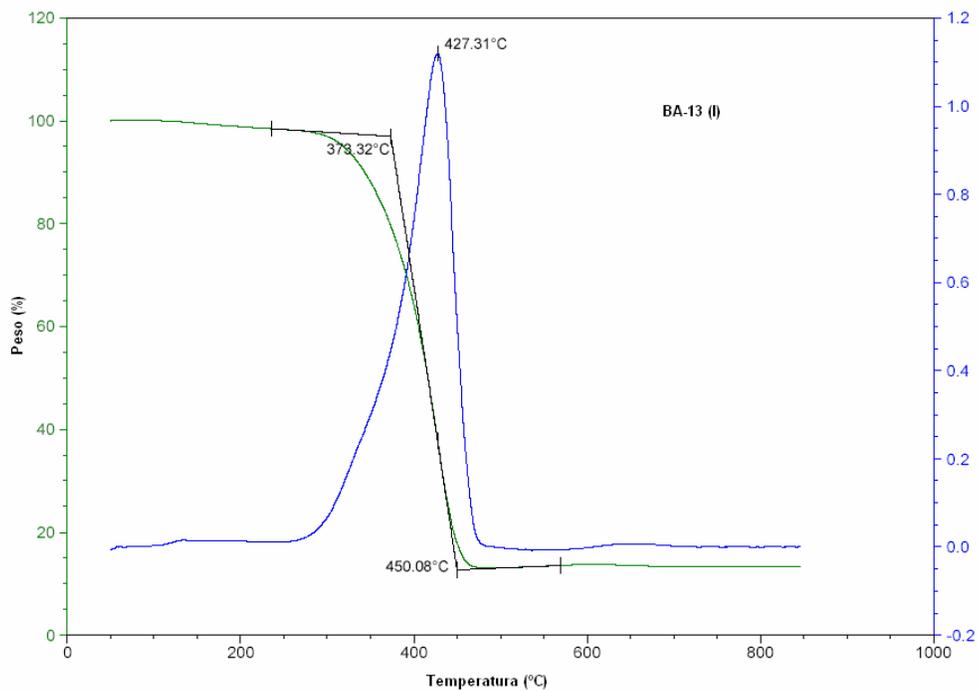
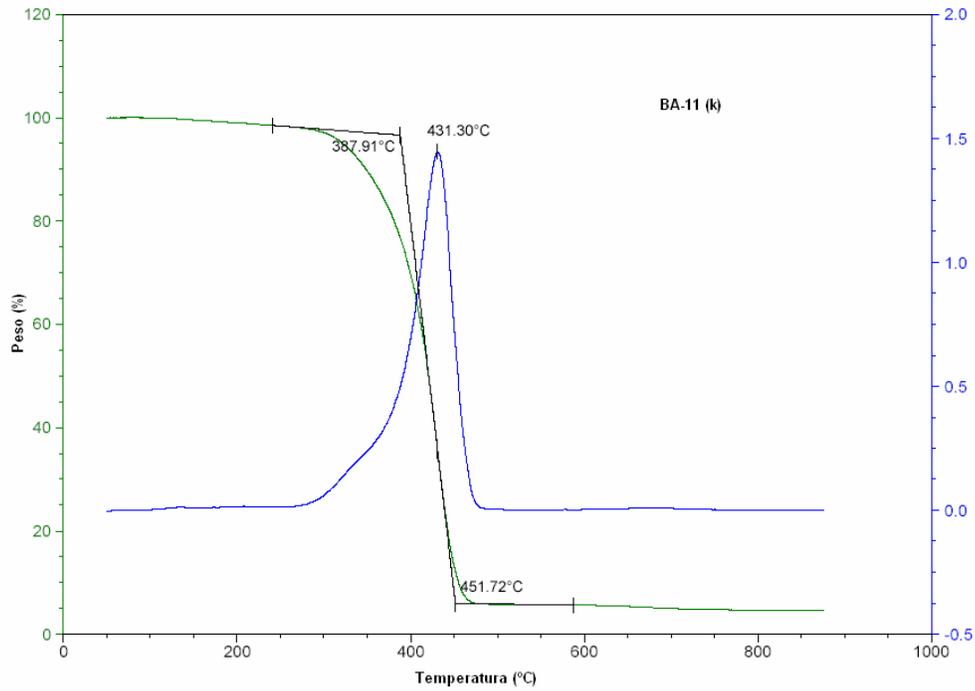


Figura 32 – Curvas TG dos copolímeros sintetizados com diferentes quantidades de ferro sem tratamento com ácido oleico – (g) BA-05 (2%), (h) BA-08 (4%), (i) BA-09 (6%), (j) BA-10 (8%), (k) BA-11 (10%) e (l) BA-13 (20%)

A Figura 33 mostra a curva de TG do copolímero STY-DVB sem ferro. Como pode ser observado, a sua degradação iniciou em 354,5°C. As Figuras 34 e 35 mostram que a temperatura de degradação dos copolímeros sintetizados com ferro foi afetada pela presença do material magnético, porém esta alteração foi positiva, ou seja, a adição do material magnético melhorou a estabilidade térmica dos copolímeros devido ao aumento da temperatura de degradação quando comparada a temperatura de degradação do copolímero de STY-DVB sem ferro (Tabela 9). Este comportamento também foi observado por Ding et al. (2003) e Lopez et al. (2001).

Tabela 9 – Temperatura de degradação dos copolímeros sintetizados na presença de ferro tratado ou não com ácido oleico

<b>Copolímeros</b>	<b>Iniciador (%)</b>	<b>Teor de ferro adicionado (%)</b>	<b>Tratamento do ferro adicionado</b>	<b>Temperatura de degradação (°C)</b>
STY-DVB	1	-	sem ferro	412,75
BA-02	1	2	com ácido oleico	433,65
BA-03	1	2	com ácido oleico	434,51
BA-04	1	4	com ácido oleico	430,93
BA-05	1	2	sem ácido oleico	430,11
BA-06	1	6	com ácido oleico	430,79
BA-07	1	8	com ácido oleico	431,52
BA-08	1	4	sem ácido oleico	429,31
BA-09	1	6	sem ácido oleico	430,72
BA-10	1	8	sem ácido oleico	431,33
BA-11	1	10	sem ácido oleico	431,30
BA-12	1	10	com ácido oleico	431,36
BA-13	1	20	sem ácido oleico	427,31
BA-14	3	20	sem ácido oleico	425,00
BA-15	5	20	sem ácido oleico	422,00
BA-16	1	20	com ácido oleico	431,46
BA-17	3	20	com ácido oleico	425,24
BA-18	5	20	com ácido oleico	423,41

Condições de polimerização: Estireno – 90% molar; divinilbenzeno – 10% molar; iniciador - % em relação a quantidade total de monômeros; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = ¼; temperatura = 80°C; velocidade de agitação = 360 rpm.

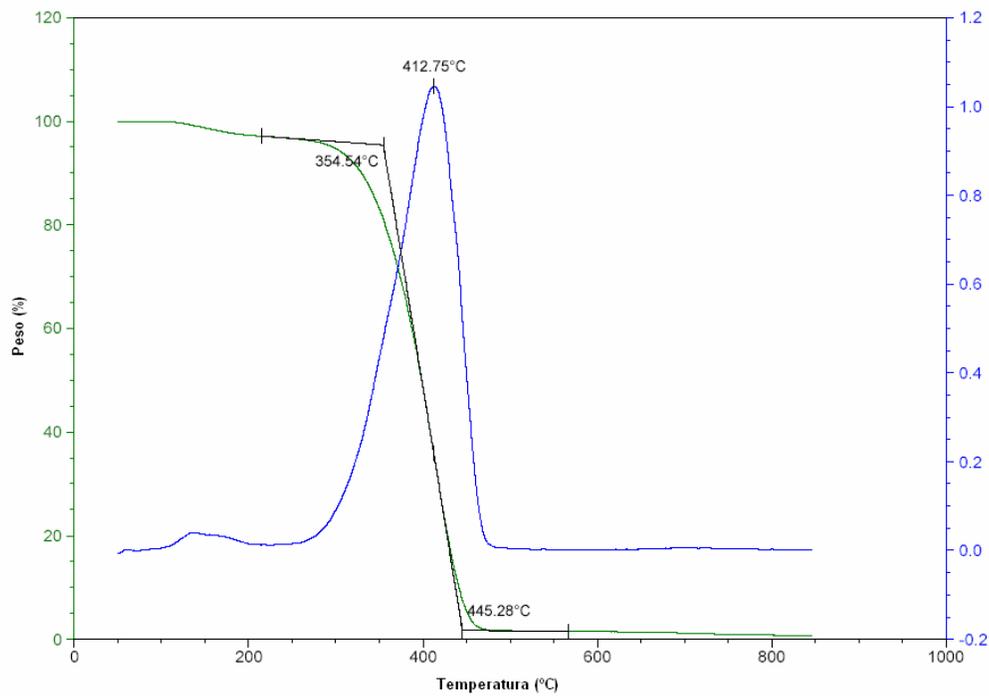


Figura 33 – Curva TG do copolímero STY-DVB sem ferro

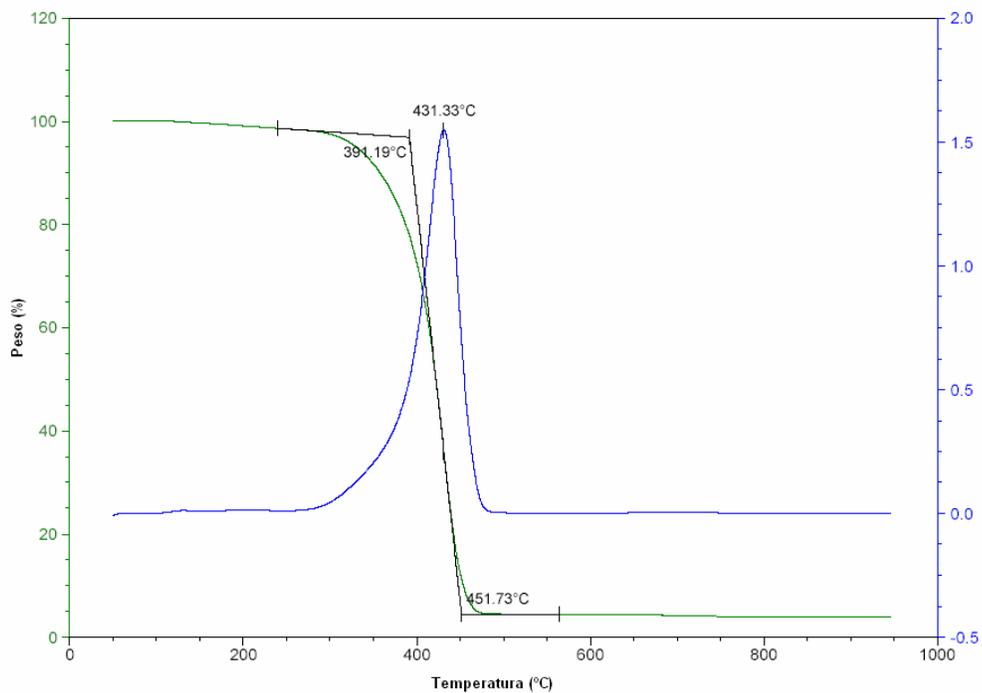


Figura 34 – Curva TG do copolímero sintetizado com 8% de ferro sem tratamento com ácido oleico (BA-10)

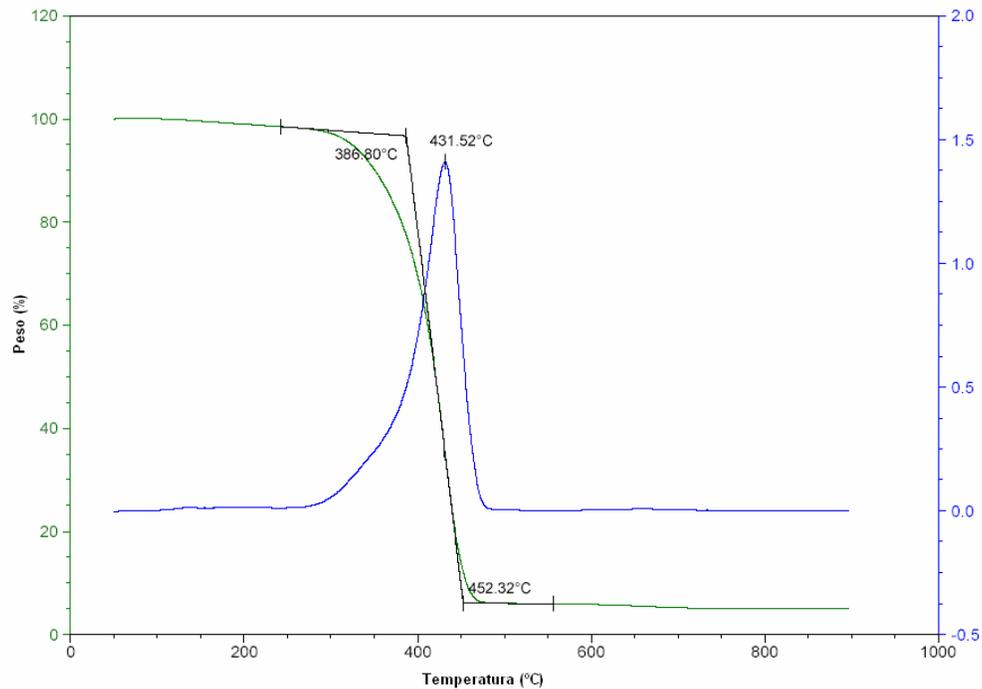


Figura 35 – Curva TG do copolímero sintetizado com 8% de ferro tratado com ácido oleico (BA-07)

### 5.2.2. Avaliação do tamanho e aspecto morfológico das partículas

O aspecto morfológico das microesferas foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. As micrografias (Figura 36 e 37) mostram uma visão geral das pérolas sintetizadas na presença de ferro sem tratamento com ácido oleico. Embora muitas partículas esféricas possam ser observadas, algumas não apresentam um formato definido. Este fato comprova que a adição de um componente (ferro) que não possui afinidade pela fase monomérica perturba a morfologia das partículas. Comportamento também observado por Souza (2006) e Santa Maria et al. (2006). Quando a quantidade de ferro adicionada ao sistema foi diminuída, por exemplo, adição de 2% de ferro (Figura 38), esta perturbação foi minimizada. Este fato também foi observado quando utilizou o ferro tratado com ácido oleico.

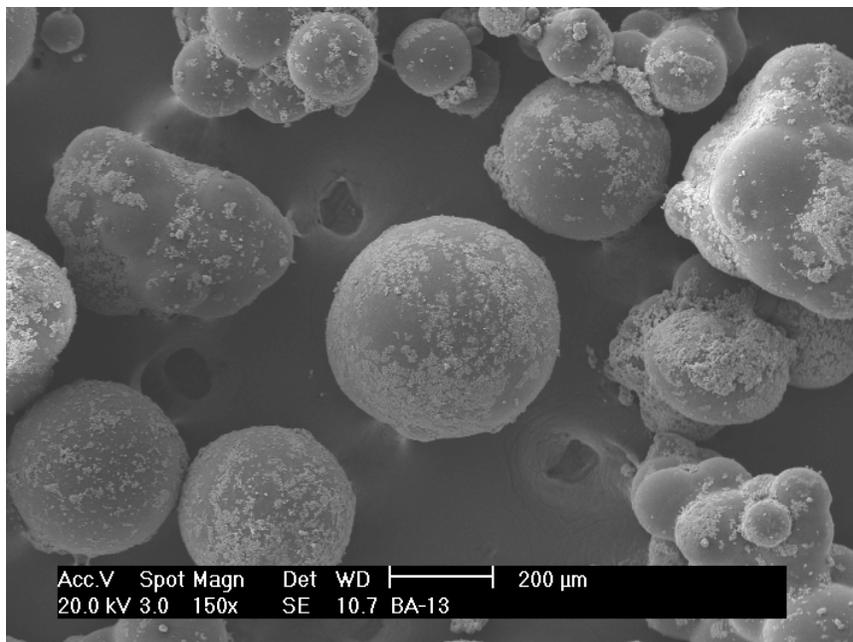


Figura 36 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 20% de ferro sem tratamento (BA-13)

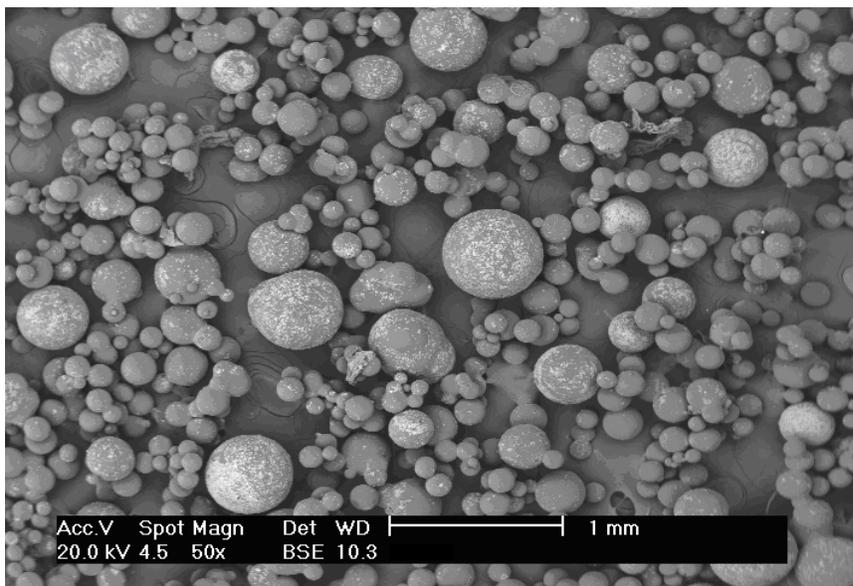


Figura 37 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 4% de ferro sem tratamento (BA-08)

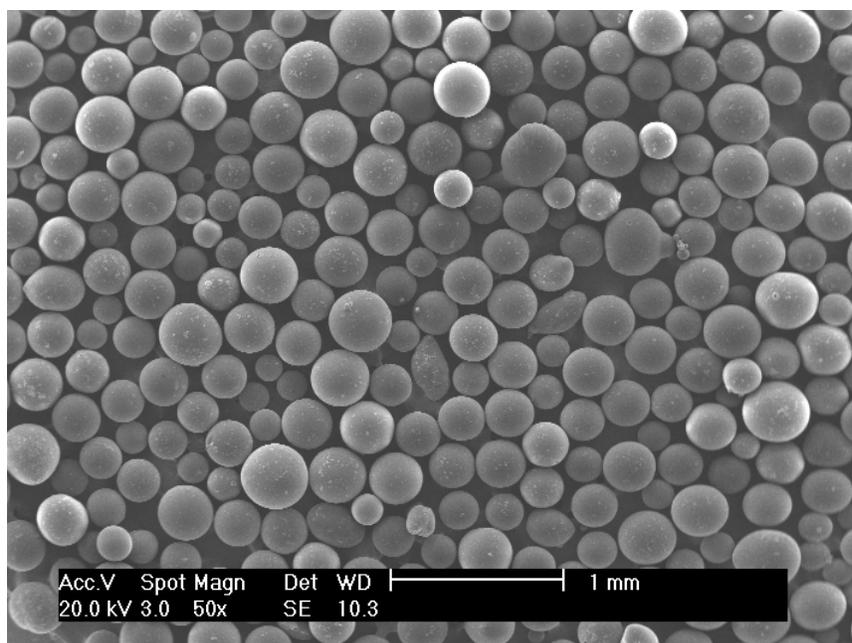


Figura 38 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 2% de ferro sem tratamento (BA-05)

A Figura 39 mostra partículas de copolímero sintetizado com 2% de ferro não tratado com ácido oleico (BA-05). É possível observar que existem algumas aglomerações de partículas de ferro em pontos distintos da superfície. Com o aumento de 1000x, um outro fator pode ser observado (Figura 40). Algumas partículas de ferro da superfície do copolímero estão recobertas por uma fina camada de polímero.

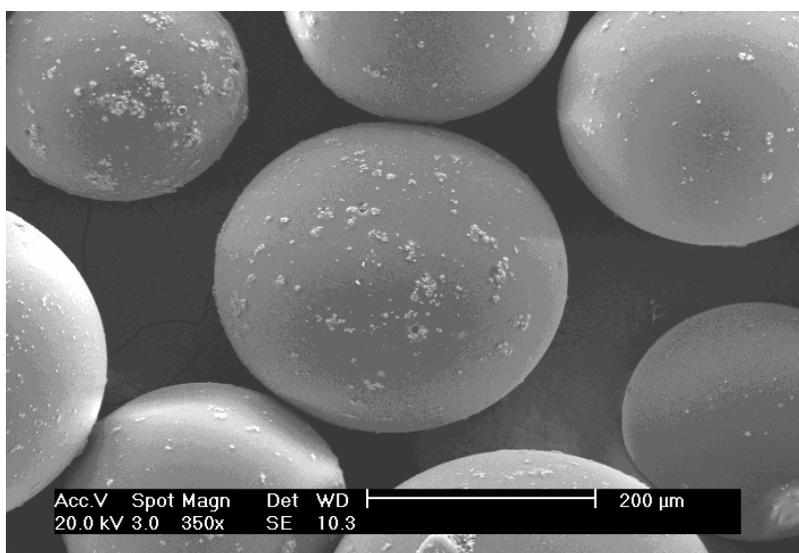


Figura 39 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero sintetizado com 2% de ferro não tratado com ácido oleico (BA-05)

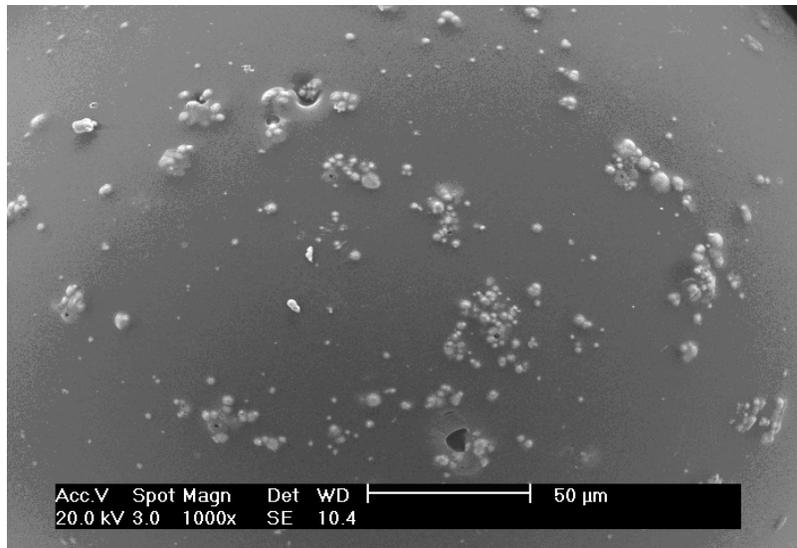


Figura 40 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero sintetizado com 2% de ferro não tratado com ácido oleico (BA-05) – aumento de 1000x

As Figuras 41 e 42 apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos copolímeros BA-17 e BA-18, respectivamente. Observa-se que existem partículas de ferro no interior dos copolímeros. Esta observação foi também feita ao se tentar digerir as amostras com água régia e, após a digestão, ter sido detectado por microscopia ótica a presença de material magnético no interior dos copolímeros. Santa Maria et al. (2003, 2004a, b) e Souza (2006) não detectaram a presença de material magnético no interior dos copolímeros sintetizados em seus trabalhos. Talvez, pelo fato desses autores terem utilizado agentes porogênicos apolares durante a polimerização, estes devem ter impedido que partículas de ferro penetrassem no interior das microesferas, uma vez que o ferro não tem afinidade por compostos apolares.

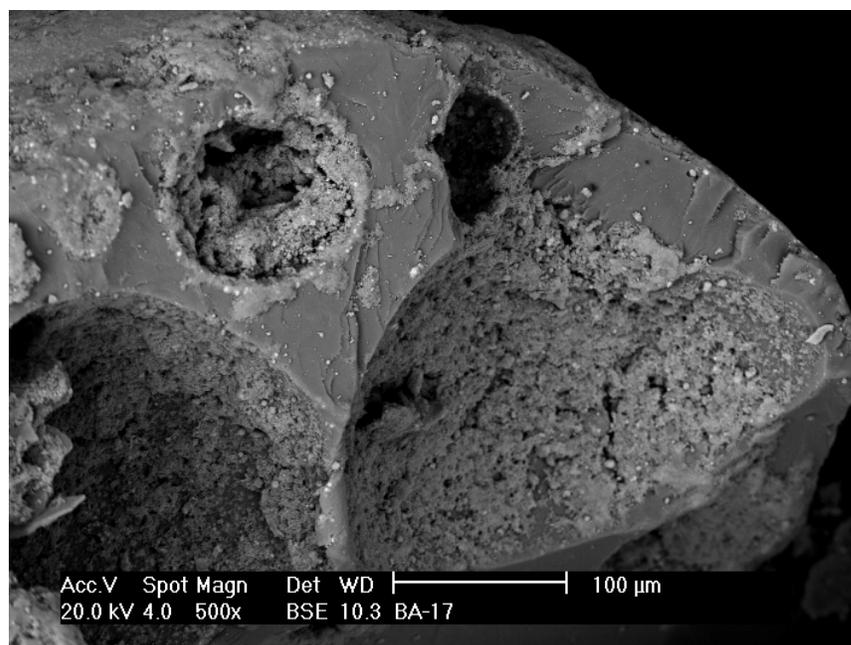


Figura 41 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da parte interna do copolímero sintetizado com 3% de peróxido de benzoíla e 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-17)

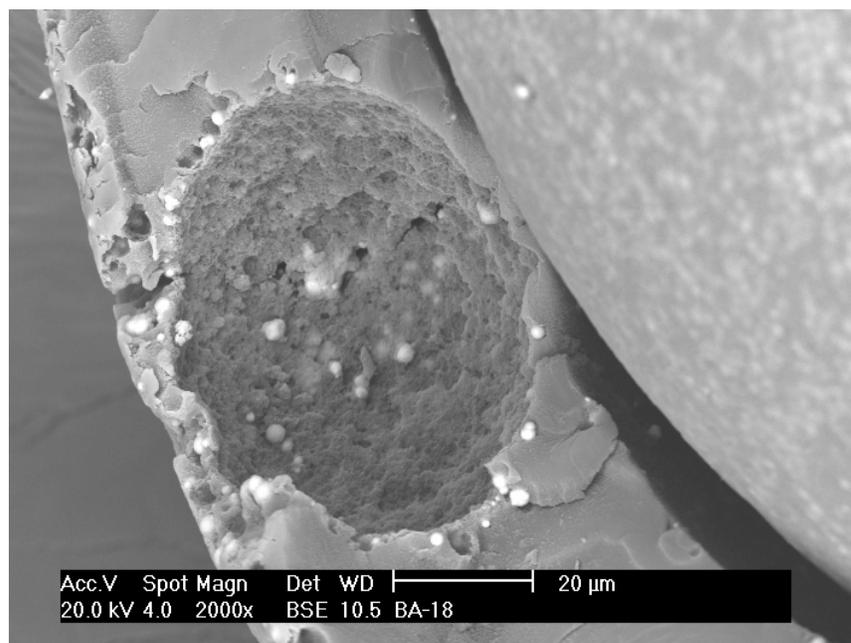


Figura 42 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da parte interna do copolímero sintetizado com 5% de peróxido de benzoíla e 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-18)

A Figura 43 (a e b) mostra morfologias observadas em partículas do copolímero sintetizado com 20% de ferro tratado com ácido oleico e 5% de peróxido de benzoíla. Pode ser visto que o ferro encontra-se distribuído tanto na superfície da esfera interior

(miolo) quanto na superfície da esfera externa (capa). É possível também observar partículas de ferro no interior da capa (Figura 42). Deve ser salientado que não foi encontrado nenhum registro na literatura sobre este tipo de morfologia na síntese de polímeros magnéticos, embora seja comum na síntese de copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

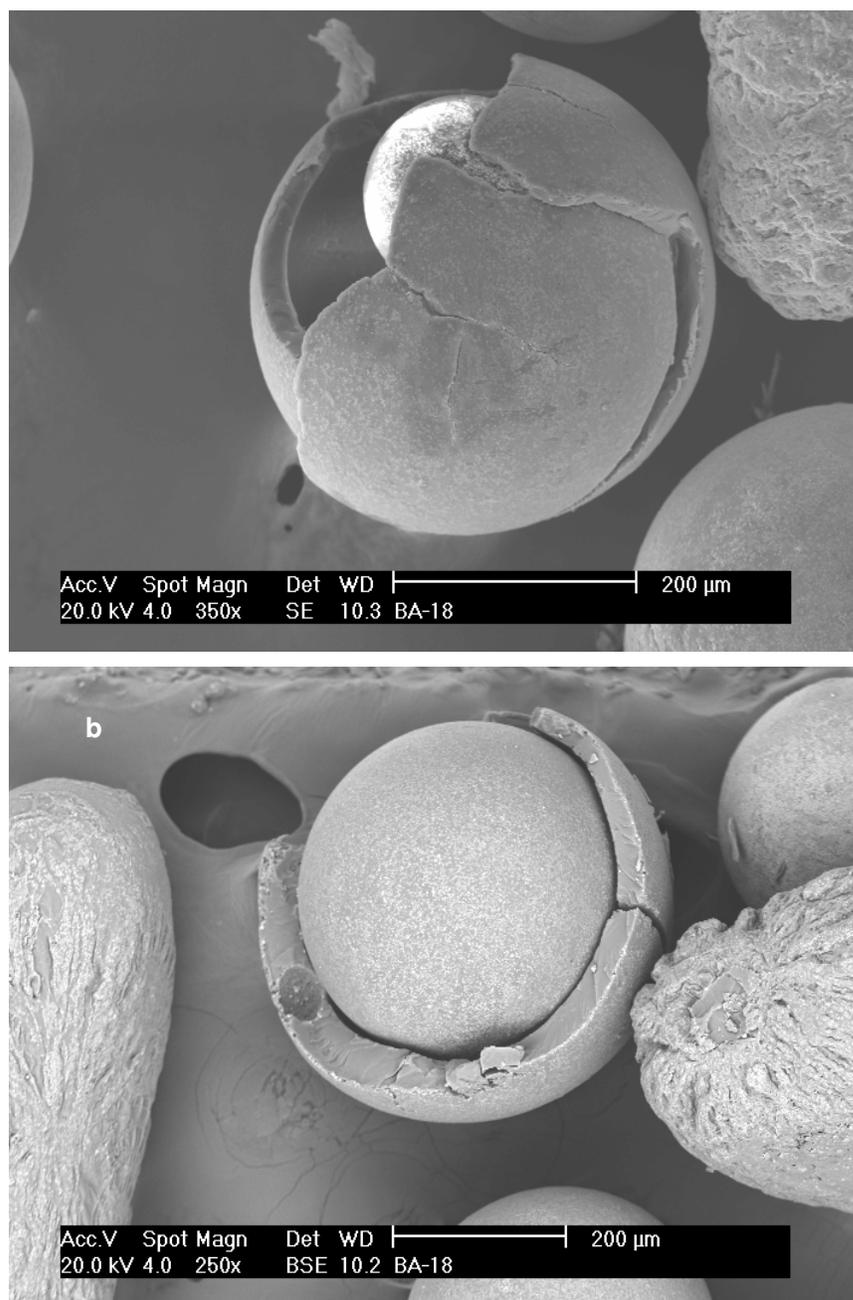


Figura 43 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do copolímero sintetizado com 5% de peróxido de benzoíla e 20% de ferro tratado com ácido oleico (BA-18)

Analisando as Figuras 44 e 45, observa-se que o aumento na quantidade de ferro adicionado ao sistema não alterou o tamanho das partículas de copolímero obtidas. Todos tiveram uma concentração maior de partículas na malha 48 mesh. Seus tamanhos médios estão acima de 0,300 mm.

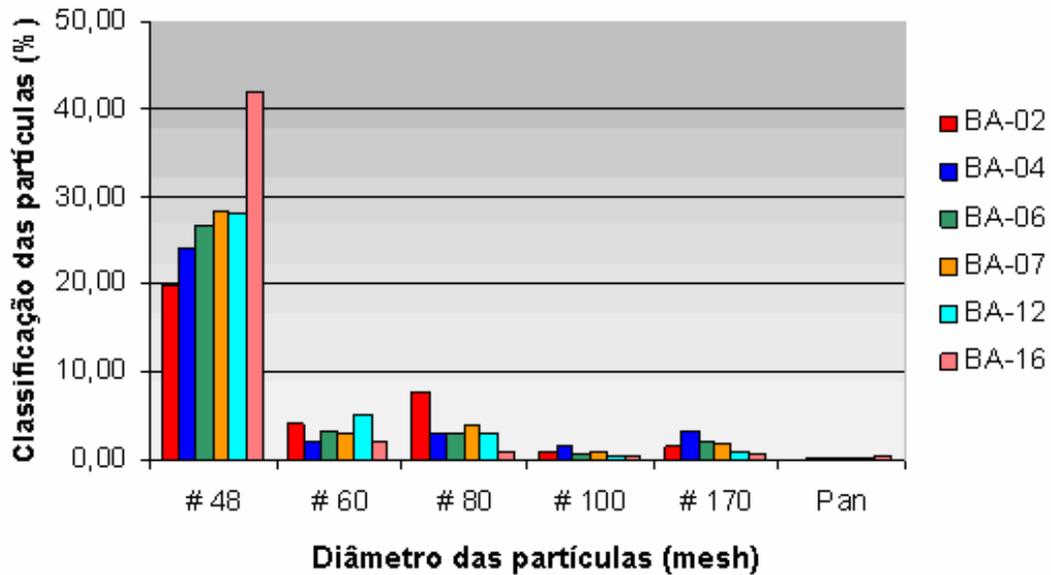


Figura 44 – Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados na presença de ferro tratado com ácido oleico

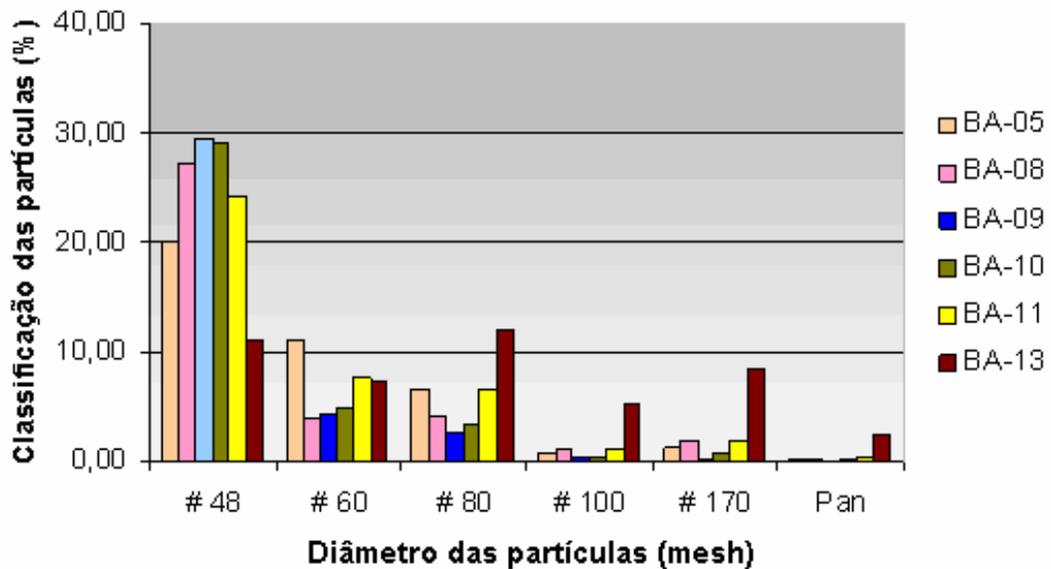


Figura 45 – Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados na presença de ferro sem tratamento com ácido oleico

### 5.2.3. Avaliação das propriedades magnéticas

Analisando as curvas de magnetização das Figuras 46 e 47, foi observado que a magnetização de saturação para os copolímeros sintetizados com ferro tratado ou não com ácido oleico, aumentou conforme o aumento da quantidade de ferro adicionada na síntese. Pode-se observar também que esses copolímeros não apresentaram ciclo de histerese e que os valores de magnetização remanescente (Tabela 10) foram próximos de zero, indicando que esses copolímeros estão próximos de um material com propriedades superparamagnética.

Tabela 10 – Resultados de magnetização de saturação e remanescente

<b>Copolímeros</b>	<b>Teor de ferro adicionado (%)</b>	<b>Tratamento do ferro com ácido oleico</b>	<b>M<sub>S</sub> (emu/g)</b>	<b>M<sub>R</sub> (emu/g)</b>
BA-02	2	Sim	2,76	0,07
BA-03	2	Sim	1,88	0,05
BA-04	4	Sim	3,53	0,09
BA-05	2	Não	3,62	0,08
BA-06	6	Sim	1,90	0,04
BA-07	8	Sim	5,77	0,17
BA-08	4	Não	6,28	0,15
BA-09	6	Não	2,36	0,06
BA-10	8	Não	4,33	0,12
BA-11	10	Não	6,33	0,17
BA-12	10	Sim	4,16	0,13
BA-13	20	Não	17,38	0,45
BA-14	20	Não	22,05	0,76
BA-15	20	Não	21,47	0,61
BA-16	20	Sim	18,87	0,71
BA-17	20	Sim	23,02	0,86
BA-18	20	Sim	23,07	0,59

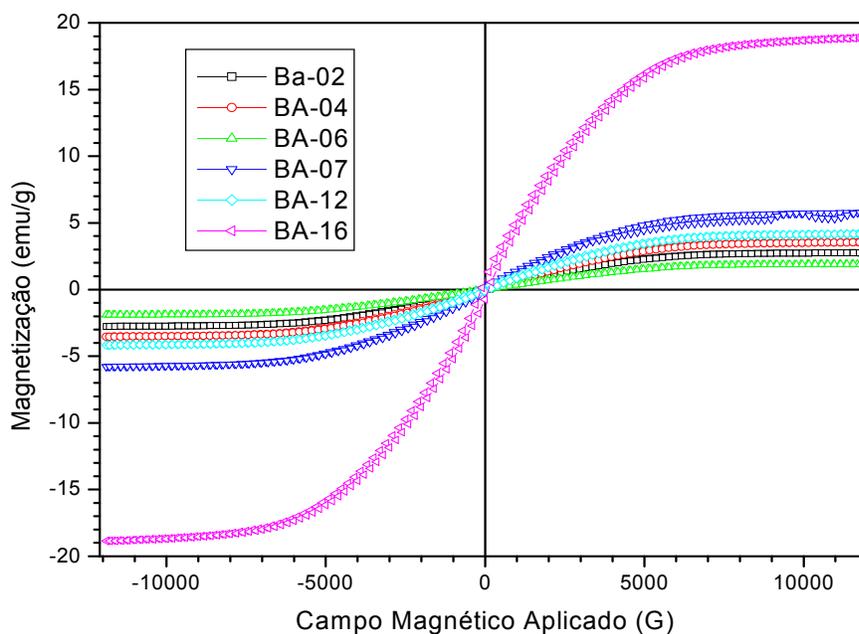


Figura 46 – Curvas de magnetização dos copolímeros sintetizados na presença de ferro tratado com ácido oleico

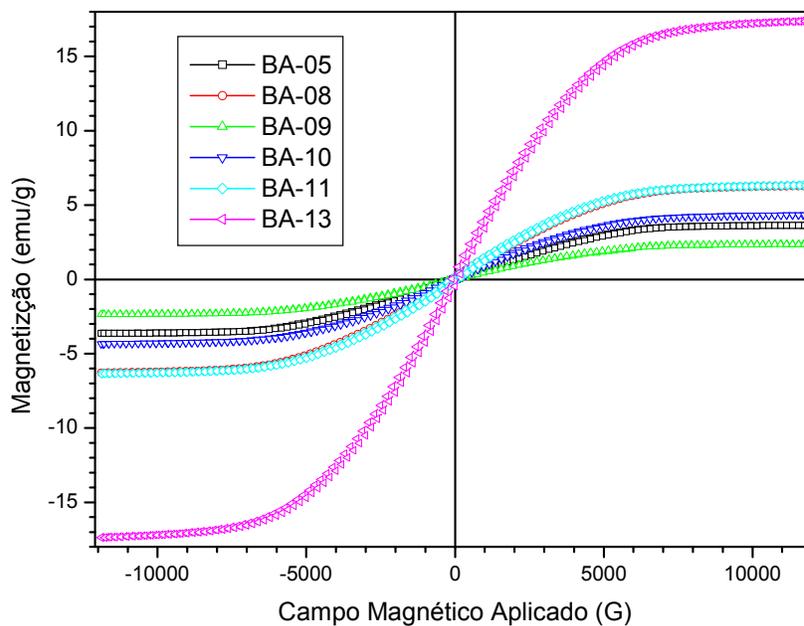


Figura 47 – Curvas de magnetização dos copolímeros sintetizados na presença de ferro sem tratamento com ácido oleico

O resultado de magnetização de saturação encontrado na literatura varia na faixa de 15 a 17 emu/g, comparando materiais com o mesmo teor de ferro adicionado (20%) (Yang et al., 2005a, b). Analisando a Tabela 10, podemos concluir que os copolímeros sintetizados nesta dissertação com 20% de ferro apresentaram valores maiores do que os relatados na literatura.

### 5.3. Efeito do tipo de agente de suspensão

Conforme relatado na literatura, o agente de suspensão pode interferir na morfologia, no tamanho das partículas, como também na quantidade de ferro aderida na superfície do copolímero (Santa Maria et al., 2004b).

A Tabela 11 mostra as condições de síntese para os copolímeros BA-02 e BA-03 e os resultados da densidade aparente desses copolímeros. Como pode ser observado os resultados de densidade aparente não apresentam diferença significativa.

Tabela 11 – Efeito do tipo de agente de suspensão utilizado na síntese

Copolímeros	Agente de suspensão	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
BA-02	poli(álcool vinílico) (0,2% p/v)	0,66
BA-03	gelatina (1% p/v) + NaCl (2% p/v)	0,68

Condições de polimerização: estireno – 90% molar; divinilbenzeno – 10% molar; peróxido de benzoíla – 1% em relação a quantidade total de monômeros; Fe – 2% revestido com ácido oleico; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = 1/4; temperatura = 80°C; velocidade de agitação = 360 rpm.

A Figura 48 mostra a distribuição do tamanho de partículas obtida pelo teste de peneiras. Os resultados deste teste mostraram que a concentração de partículas retidas na malha 48 mesh é maior para o copolímero BA-03, como já era esperado. Este comportamento se deve ao fato da gelatina utilizada como agente de suspensão não conseguir estabilizar tão bem quanto o poli(álcool vinílico) as gotas de monômero.

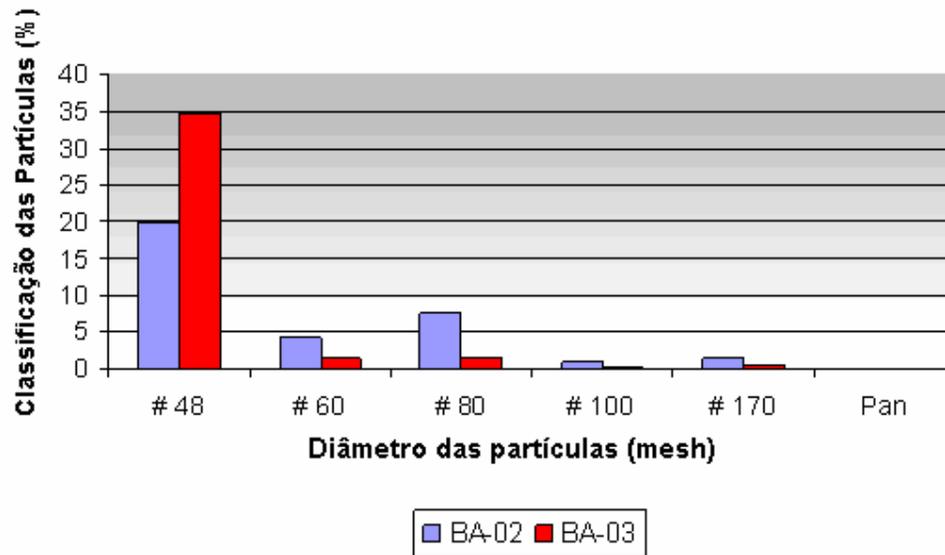


Figura 48 – Curva de distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros BA-02 (sintetizado com PVA) e BA-03 (sintetizado com gelatina)

Comparando as micrografias de microscopia ótica dos copolímeros BA-02 (Figura 49) com a do copolímero BA-03 (Figura 50), verifica-se que a utilização de PVA além de permitir a obtenção de partículas com tamanhos menores, como mostrado na Figura 48, também permite que essas partículas apresentem tamanhos mais homogêneos.



Figura 49 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero BA-02 retido em malha 48 mesh (PVA)

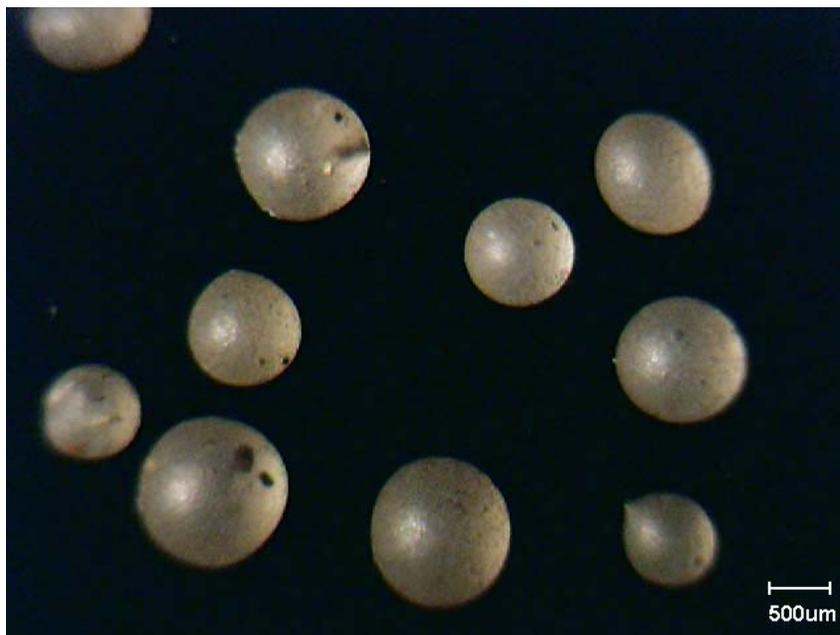


Figura 50 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero BA-03 retido em malha 48 mesh (gelatina)

Como já mencionado na revisão bibliográfica, o agente de suspensão forma um filme protetor na superfície das gotas. Esse filme impede a coalescência e a aglomeração das gotas e das partículas de polímero formadas e conseqüentemente também poderá influenciar na fixação das partículas de ferro. A micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero sintetizado com PVA (BA-02) (Figura 51) mostrou que ele possui uma maior aglomeração de partículas de ferro na superfície do que o copolímero sintetizado com gelatina (BA-03) (Figura 52). A Figura 53 mostra as curvas de magnetização dos copolímeros BA-02 e BA-03. Observa-se que o copolímero BA-02 apresentou uma magnetização de saturação maior que o copolímero BA-03. Uma possível explicação para este resultado é que tenha sido incorporado um maior teor de ferro no copolímero BA-02.

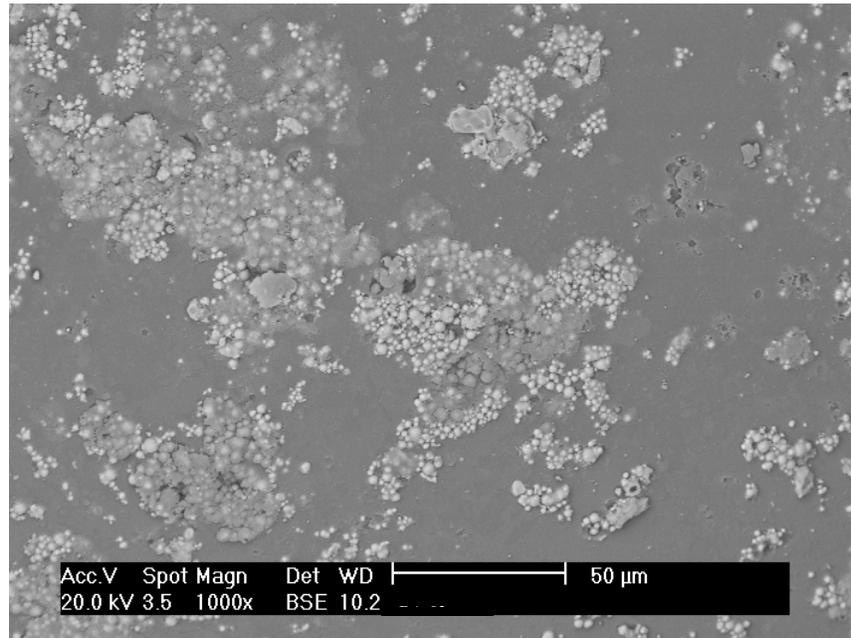


Figura 51 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero BA-02 (PVA)

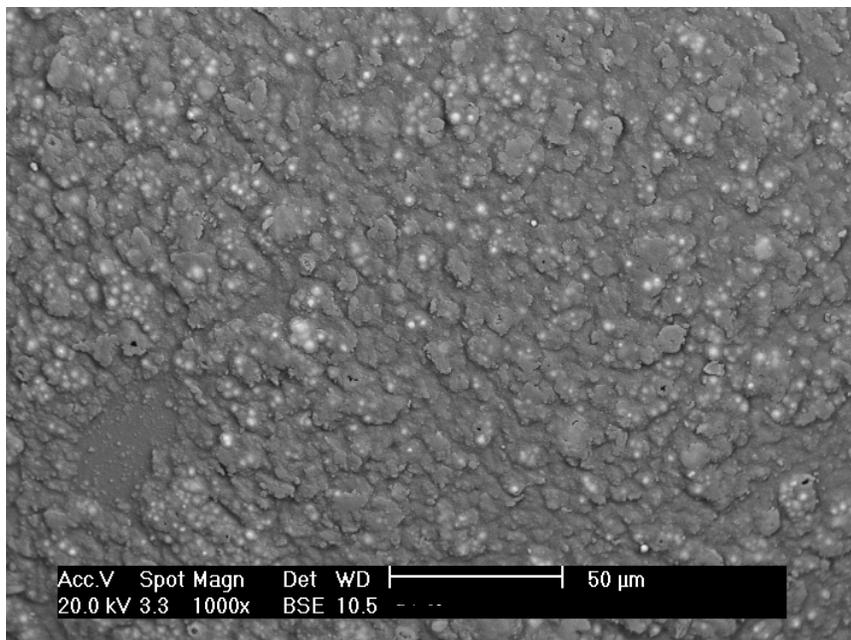


Figura 52 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície do copolímero BA-03 (gelatina)

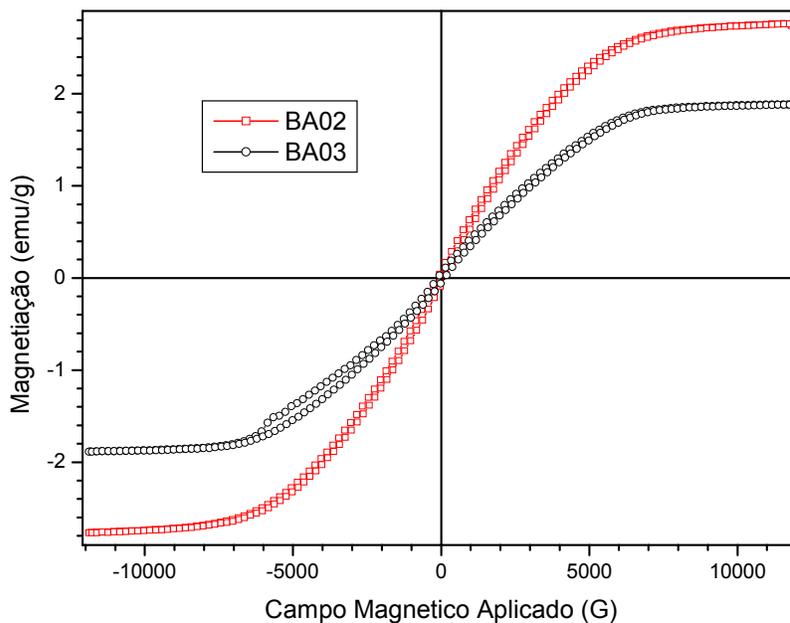


Figura 53 – Curvas de magnetização dos copolímeros BA-02 (PVA) e BA-03 (gelatina)

#### 5.4. Efeito da concentração do iniciador no tamanho das partículas do copolímero

Alvarez et al. (1991) observaram que a influência da cinética da reação na distribuição de tamanho de partículas é pronunciada quando a concentração de iniciador é quadruplicada, mantendo-se constantes as demais condições reacionais. Esta influência pode ser explicada pela elevação da taxa de polimerização que acelera o crescimento da viscosidade da mistura monômero-polímero, fazendo com que o efeito gel se torne pronunciável logo nos estágios iniciais da reação. Desta forma, a taxa de crescimento da viscosidade é maior que a taxa de coalescência, reduzindo o tamanho da partícula. Ober e Hair (1987) também observaram este comportamento quando dobraram a quantidade de iniciador nas reações de polimerização de estireno.

Nesta dissertação, foi estudado o efeito da variação da concentração de iniciador sobre o tamanho das partículas dos copolímeros obtidos. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos.

Tabela 12 – Efeito da concentração de iniciador sobre o tamanho das partículas dos copolímeros e sua densidade aparente

Copolímeros	BPO (% molar)*	Tratamento do ferro	D <sub>a</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	D-50 (mm)
BA-13	1	Não	0,62	0,44
BA-14	3	Não	0,66	0,49
BA-15	5	Não	0,70	0,44
BA-16	1	Sim	0,72	0,52
BA-17	3	Sim	0,60	0,49
BA-18	5	Sim	0,80	0,37

Condições de polimerização: estireno – 90% molar; divinilbenzeno – 10% molar; Fe – 20% em relação ao volume total de monômeros; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = 1/4; temperatura = 80°C; velocidade de agitação = 360 rpm.

\* em relação a quantidade total de monômeros

A curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados com ferro sem tratamento com ácido oleico (Figura 54) mostra que o copolímero BA-15 foi o que apresentou uma distribuição mais estreita comparada aos copolímeros BA-13 e BA-14. Conforme já citado na revisão bibliográfica, o ferro pode atuar como um inibidor da reação. Assim, o aumento da concentração de iniciador permitiu que fosse obtida uma distribuição mais estreita. Ao se observar a curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados na presença de ferro tratado com ácido oleico (Figura 55), verifica-se que a distribuição de tamanho de partículas desses copolímeros

(BA-16, BA-17 e BA-18) é muito semelhante não se comportando como no caso anterior em que o copolímero sintetizado com maior concentração de iniciador teve uma polidispersão mais estreita. Por outro lado, é possível perceber um deslocamento da curva para a região de tamanho de partículas menores.

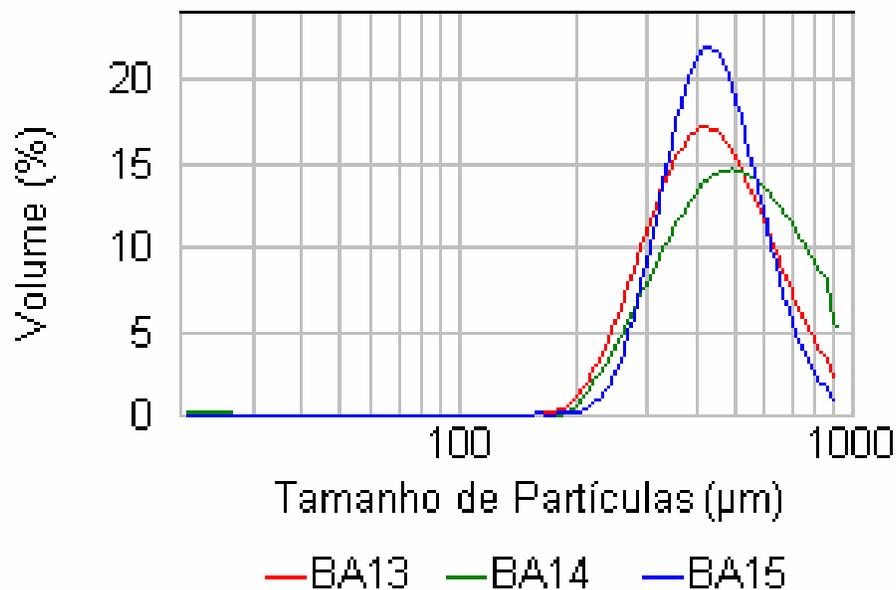


Figura 54 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para os copolímeros BA-13, BA-14 e BA-15

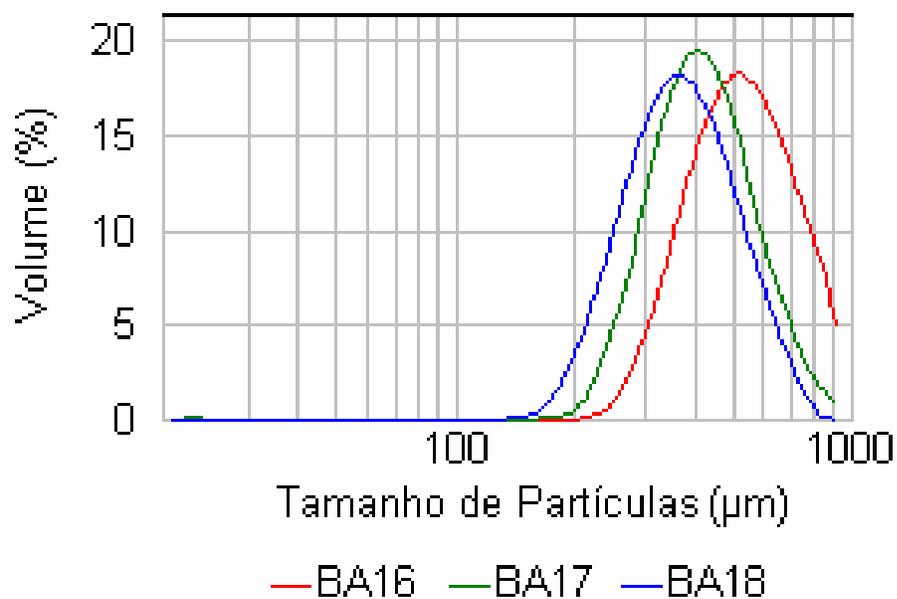


Figura 55 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para os copolímeros BA-16, BA-17 e BA-18

Os resultados de densidade aparente e tamanho de partícula (Tabela 12) mostraram que o copolímero BA-18 em relação aos demais é o que apresentou um menor tamanho de partícula e conseqüentemente uma maior densidade aparente. Com base nesses resultados, pode-se concluir que o aumento na concentração de iniciador permitiu a obtenção de partículas com polidispersão mais estreita, para o copolímero sintetizado com ferro sem tratamento (BA-15), e tamanho de partícula menores para o copolímero sintetizado com ferro tratado com ácido oleico (BA-18). Este comportamento foi também observado por Liu et al. (2006).

## 6. Conclusões

- Foi possível sintetizar microesferas poliméricas à base de STY-DVB com propriedades magnéticas tanto com ferro tratado ou não com ácido oleico. Estes materiais não apresentaram histerese, estando próximos de um material com propriedades superparamagnéticas. Foram obtidos copolímeros com magnetização de saturação acima de 20 emu/g.
- A utilização de ácido oleico no tratamento do ferro permitiu que as partículas do copolímero não aglomerassem e tivessem um tamanho mais homogêneo.
- O aumento na quantidade de ferro adicionado na síntese do copolímero provocou a formação de um número maior de partículas sem formato esférico, porém com maior magnetização de saturação.
- O aumento da quantidade de iniciador para 5% permitiu a obtenção de copolímeros com uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita.
- A utilização de PVA permitiu sintetizar partículas poliméricas magnéticas com tamanhos menores do que quando a gelatina foi utilizada.

## 7. Sugestões

- Aumentar a concentração de agente de suspensão (PVA) e/ou a velocidade de agitação ou a combinação entre eles para obter partículas com tamanhos menores.
- Estudar a quantidade de catalisador adequada durante a digestão pelo método Kjeldjahl a fim de evitar o turvamento da solução.
- Aumentar a concentração de iniciador para obter partículas com distribuição de tamanho ainda mais estreita.
- Utilizar magnetita como material magnético para obtenção de partículas poliméricas esféricas com propriedade superparamagnética.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos materiais obtidos.
- Avaliar a resistência química dos copolímeros com agentes oxidantes.

Alvarez J.; Alvarez J. J.; Martinez R. E. Conformation of the particle size distributions in suspension polymerization. The role of kinetics, polymer viscosity and suspension agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, p. 209-221, 1991.

Canaverolo S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artiliber Editora Ltda, 2004. 448 p.

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, p. 201-205, 2004.

Cullity B. D. **Introduction to magnetic materials**. 1. ed. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1972, 659 p.

Chatzi E. G.; Boutris J. C.; Kiparissides C. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 1. Effect of temperature and impeller speed. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 30, p. 536-543, 1991a.

Chatzi E. G.; Boutris J. C.; Kiparissides C. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 2. Effect of stabilizer concentration. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 30, p. 1307-1313, 1991b.

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

Coutinho F. M. B.; Barbosa C. C. R.; Rezende S. M. Copolymers based on styrene and divinylbenzene synthesized in the presence of DEHPA – I. structural characterization. **European Polymer Journal**, v. 31, p. 1243-1250, 1995.

Coutinho F. M. B.; Teixeira V. G.; Barbosa C. C. R. Synthesis and characterization of styrene-divinylbenzene loaded with di(2-ethylhexyl)phosphonic acid. I. influence of diluent mixture on the porous structure of the copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 781-787, 1998.

Coutinho F. M. B.; Alves G. M.; Neves M. A. F. S.; Dias M. L.; Chagas B. S. Modified suspension polymerization of styrene-divinylbenzene for application in size exclusion chromatography. **Macromolecular Symposia**, v. 151, p. 399-405, 2000.

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

Denkbas E. B.; Kiliçay E.; Birlıkseven C.; Ozturk E. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, p. 225-232, 2002.

Ding Z. H.; Liu Z. L.; Yao K. L.; Tao J.; Du G. H.; Lu Q. H.; Wang X.; Gong F. L.; Chen X. Preparation and characterization of polymer-coated core-shell structure magnetic microbeads. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 265, p. 98-105, 2003.

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

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

Filho N. T. **Síntese de nanopartículas de ferrita de manganês em matriz de copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado**. 2004. 73f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás. Goiânia.

Garcia-Diego C.; Cuellar J. Synthesis of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles using n-heptane as the porogen: quantitative effects of the DVB concentration and the monomeric fraction on their structural characteristics. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 8237-8247, 2005.

Gijs M. A. M. Magnetic bead handling on chip: new opportunities for analytical applications. **Microfluid Nanofluid**, v. 1, p. 22-40, 2004.

GOOGLE: banco de dados. Disponível em: <[www.qmc.ufsc.br/geral/solido/stm.doc](http://www.qmc.ufsc.br/geral/solido/stm.doc)>. Acesso em: 22 de junho de 2005.

GOOGLE: banco de dados. Disponível em: <[www.environmental-expert.com/technology/orica/AquatechNL2000.pdf](http://www.environmental-expert.com/technology/orica/AquatechNL2000.pdf)>. Acesso em: 09 de setembro de 2005.

GOOGLE: banco de dados. Disponível em: <[www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XII\\_jic\\_2004/13Artigo%20JIC%202004%20Fernanda%20Nunes%20e%20Maria%20Ines.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/13Artigo%20JIC%202004%20Fernanda%20Nunes%20e%20Maria%20Ines.pdf)>. Acesso em: 10 de janeiro de 2007.

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.

Kiatkamjornwong S.; Chientachakul P.; Prasassarakich P.; Damronglerd S. Kinetic studies on styrene-divinylbenzene copolymerization by suspension technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1521-1540, 2001.

Knobel M. Aplicações do magnetismo. **Ciência Hoje**, v. 36, p. 18-26, 2005.

Konno M.; Arai K.; Saito S. The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 15, n. 2, p. 131-135, 1982.

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.

Liu X.; Ma Z.; Xing J.; Liu H. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 270, p. 1-6, 2004a.

Liu X.; Guan Y.; Yang Y.; Ma Z.; Wu X.; Liu H. Preparation of superparamagnetic immunospheres and application for antibody purification. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, 2205-2211, 2004b.

Liu X.; Guan Y.; Ma Z.; Liu H.; Surface modification and characterization of magnetic polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization. **Langmuir**, v. 20, p. 10278-10282, 2004c.

Liu X.; Guan Y.; Liu H.; Ma Z.; Yang Y.; Wu X. Preparation and characterization of magnetic polymer nanospheres with high protein binding capacity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, p. 111-118, 2005a.

Liu X.; Guan Y.; Shen R.; Liu H. Immobilization of lipase onto micron-size magnetic beads. **Journal of Chromatography B**, v. 822, p. 91-97, 2005b.

Liu Z. L.; Ding Z. H.; Yao K. L.; Tao J.; Du G. H.; Lu Q. H.; Wang X.; Gong F. L.; Chen X. Preparation and characterization of polymer-coated core-shell structured magnetic microspheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 265, p. 98-105, 2003.

Lopez D.; Cendoya I.; Torres F.; Tejada J.; Mijangos C. Preparation and characterization of polystyrene-based magnetic nanocomposites thermal, mechanical and magnetic properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 1845-1852, 2001.

Lucas F. E.; Soares B. G.; Monteiro E. **Caracterização de polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001. 366 p.

Ma Z.; Guan Y.; Liu X.; Liu H. Preparation and characterization of micro-sized non-porous magnetic polymer microspheres with immobilized metal affinity ligands by modified suspension polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 2174-2180, 2005.

Martin C.; Ramirez L.; Cuellar J. Stainless steel microbeads coated with sulfonated polystyrene-co-divinylbenzene. **Surface and Coatings Technology**, v. 165, p. 58-64, 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, p. 475-485, 2004a.

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, p. 2093-2103, 2004b.

Mendizabal E.; Castellanos-Ortega J. R.; Puig J. E. A method for selecting a polyvinyl alcohol as stabilizer in suspension polymerization. **Colloids and Surfaces**, v. 63, p. 209-217, 1992.

Neves M. A. F. S. **Resinas de estireno-divinylbenzeno para cromatografia de exclusão por tamanho**. 2001. 201f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

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, p. 1159-1165, 2002.

Ober C. K.; Hair M. L. The effect of temperature and initiator levels on the dispersion polymerization of styrene. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemical**, v. 25, p. 1395-1407, 1987.

Odabasi M.; Uzun L.; Denizli. Porous magnetic chelator support for albumin adsorption by immobilized metal affinity separation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2501-2510, 2004.

Okay O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 711-779, 2000.

Okay O.; Soner E.; Gungor A.; Balkas T. I. Phase separation in the synthesis of styrene-divinylbenzene copolymers with di-2-ethylhexyl phthalate as diluent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, p. 2065-2074, 1985.

Okay O. Styrene-divinylbenzene copolymers, V. inhomogeneity in the structure and the average degree of swelling. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 153, p. 125-134, 1987.

Olayo R.; Garcia E.; Garcia-Corichi B.; Sanchez-Vazquez L.; Alvarez J. Poly(vinyl alcohol) as a stabilizer in the suspension polymerization of styrene: the effect of molecular weight. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 71-77, 1998.

Rabelo D. **Formação da estrutura porosa em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno**. 1993. 140f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa 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. Porous structure formation and swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers – effect of diluent nature. **Macromolecular Symposia**, v. 84, p. 341-350, 1994a.

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, 1994b.

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

Sampaio L. C.; Garcia F.; Cernicchiaro G. R. C.; Takeuchi A. Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 406-410, 2000.

Santa Maria L. C.; Leite M. C. A. M.; Costa M. A. S.; Ribeiro J. M. S.; Senna L. F.; Silva M. R. Preparation of composite materials containing iron in a cross-linked resin host based on styrene and divinylbenzene. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 843-846, 2003.

Santa Maria L. C.; Leite M. C. A. M.; Costa M. A. S.; Ribeiro J. M. S.; Senna L. F.; Silva M. R. Analysis of networks based on styrene and divinylbenzene containing iron anchored using variable pressure scanning electron microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 213, p. 94-100, 2004a.

Santa Maria L. C.; Leite M. C. A. M.; Costa M. A. S.; Ribeiro J. M. S.; Senna L. F.; Silva M. R. Characterization of magnetic microspheres based on network styrene and divinylbenzene copolymers. **Materials Letters**, v. 58, p. 3001-3006, 2004b.

Santa Maria L. C.; Aguiar A. P.; Aguiar M. R. M. P.; Jandrey A. C.; Guimarães P. I. C.; Nascimento L. G. Microscopic analysis of porosity of 2-vinylpyridine copolymer networks 1. influence of diluent. **Materials Letters**, v. 58, p. 563-568, 2004c.

Santa Maria L. C.; Costa M. A. S.; Santos F. A. M.; Wang S. H.; Silva M. R. Preparation and characterization of polymer metal composite microspheres. **Materials Letters**, v. 60, 270-273, 2006.

Silva F. M. **Modelagem e controle da composição em sistema de polimerização em suspensão**. 2002. 215f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

Silverstein R. M.; Bassler G. C.; Morrill T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos** 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1991. 387 p.

Souza F. S. **Síntese e caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas**. 2006. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

Stratulat R.; Calugaru G.; Badescu V. Magnetic carriers particles for selective separation in environmental and industrial process. Downloaded from <http://stoner.phys.uaic.ro>. Acesso em: 28 de outubro de 2006.

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, p. 808-818, 2001.

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

Yang B.; Kamidate Y.; Takahashi K.; Takeishi M. Unsteady stirring method used in suspension polymerization of styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p. 1431-1438, 2000a.

Yang B.; Takahashi K.; Takeishi M. Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol). **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 39, p. 2085-2090, 2000b.

Yang B.; Takahashi K. Effect of an unsteady agitation method on drop coalescence characteristics in suspension polymerization of styrene. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, p. 760-764, 2001a.

Yang B.; Takahashi K.; Takeishi M. Unsteady stirring method staged used in suspension polymerization of styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1873-1881, 2001b.

Yang C.; Liu H.; Guan Y.; Xing J.; Liu J.; Shan G. 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, p. 187-192, 2005a.

Yang C.; Guan Y.; Xing J.; Liu J.; Shan G.; An Z.; Liu H. Preparation of magnetic polystyrene microspheres with a narrow size distribution. **Aiche Journal**, v. 51, p. 2011-2015, 2005b.

Yang C.; Guan Y.; Xing J.; Jia G.; Liu H. Synthesis and protein immobilization of monodisperse magnetic spheres with multifunctional groups. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, p. 267-273, 2006.

Yuan H. G.; Kalfas G.; Ray W. H. Suspension polymerization. **JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.**, v. C31(2&3), p. 215-299, 1991.

# 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](#)