



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Thiago Alexandre de Oliveira Bouças

**Efeito de alguns parâmetros de síntese na obtenção de copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno com propriedades magnéticas**

Rio de Janeiro

2008

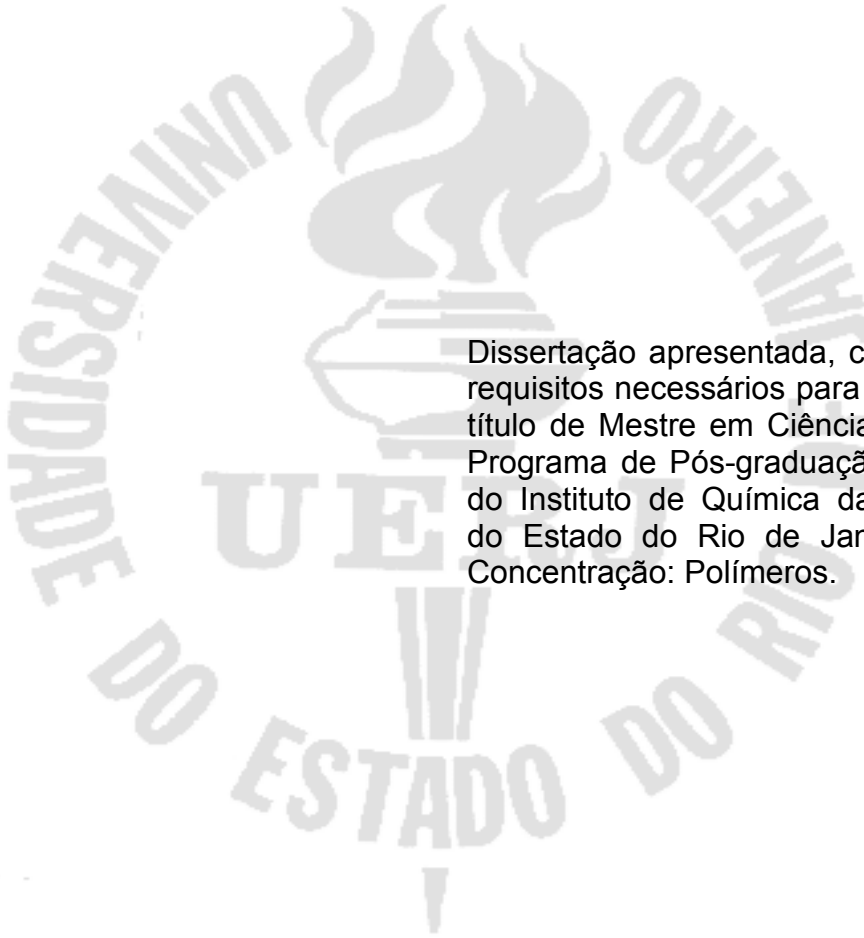
# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

Thiago Alexandre de Oliveira Bouças

**Efeito de alguns parâmetros de síntese na obtenção de copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno com propriedades magnéticas**



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

Orientador: Professor Marcos Antonio da Silva Costa

Rio de Janeiro  
2008

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

B752      Bouças, Thiago Alexandre de Oliveira.  
            Efeito de alguns parâmetros de síntese na obtenção de copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno com propriedades magnéticas. / Thiago Alexandre de Oliveira Bouças. - 2008.  
            59 f.

            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

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Thiago Alexandre de Oliveira Bouças

**Efeito de alguns parâmetros de síntese na obtenção de copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno com propriedades magnéticas**

Dissertação apresentada, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Polímeros.

Aprovado em: \_\_\_\_\_

Banca Examinadora: \_\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa (Orientador)  
Instituto de Química da UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kátia Monteiro Novack  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da UFOP

---

Prof. Dr. Alcino Palermo de Aguiar  
Departamento de Engenharia Química do IME

Rio de Janeiro  
2008

## DEDICATÓRIA

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram com este trabalho, em especial à minha família e minha amada por todos os momentos de apoio e compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

A meu orientador Professor Marcos Costa por seu apoio e disponibilidade durante toda a realização deste trabalho, bem como a compreensão e iluminação nos momentos mais decisivos da minha vida acadêmica e profissional.

À minha família por sua compreensão e apoio nos momentos mais difíceis e nas horas de maior ausência.

À minha amada Bárbara por seu amor, apoio e força nos momentos em que mais tive dificuldade e por reerguer minha força sempre que necessário.

À minhas colegas de laboratório Luciana Cunha e Gisele Miranda, pela companhia nos momentos mais solitários e pelo apoio nas dificuldades encontradas.

Aos alunos de iniciação científica Diego Lopes e Priscila Costa, por seus apoios com trabalhos, análises, experimentos e conhecimento transmitido.

Às colegas Lessandra Couto e Flávia Omena pelo apoio nas análises de microscopia ótica.

Ao professor Manoel Ribeiro da Universidade Federal de Itajubá pelas análises de propriedades magnéticas.

Aos colegas Flávio Mangea, Luciene Santos, Margareth Moreira, Sylvia Teixeira entre outros do Laboratório de Análises Térmicas do CENPES/Petrobras pelas Análises Termogravimétricas.

Ao professor Renato Bastos Guimarães do Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense pelas análises de Difração de Raios X.

A todos meus amigos, colegas e conhecidos que de alguma forma colaboraram com a redação deste trabalho, seja pelo apoio concreto ou apenas pela compreensão.

## RESUMO

Nesta dissertação, microesferas poliméricas com propriedades magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno foram sintetizadas por polimerização em suspensão. O material utilizado para conferir as propriedades magnéticas foi magnetita sintetizada em laboratório. Foram estudados os efeitos da modificação da magnetita com ácido oleico, da velocidade de agitação, do teor de iniciador e de teor 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 suas propriedades magnéticas. Foram obtidos copolímeros com morfologia esférica e tamanho micrométrico, com propriedades magnéticas comparáveis a materiais superparamagnéticos. O tamanho de partícula foi afetado principalmente pela velocidade de agitação, enquanto que a distribuição deste tamanho foi fortemente influenciada pela alteração dos teores de iniciador e agente de suspensão. A magnetização de saturação para as microesferas ficou próxima dos valores encontrados na literatura, comparando-se resinas com o mesmo teor de material magnético. A modificação com ácido oleico foi considerada importante para a incorporação do material magnético.

Palavras-chave: Copolímeros de estireno e divinilbenzeno. Polimerização em suspensão. Microesferas com propriedades magnéticas. Magnetita.



## **ABSTRACT**

In this dissertation, polymeric microspheres with magnetic properties based on styrene and divinylbenzene were synthesized by suspension polymerization technique. In order to obtain magnetic properties, magnetite was synthesized in laboratory. The effects of magnetite modification with oleic acid, stirring velocity, concentration of initiator and concentration of stabilizer on the particles' properties were studied. The magnetic microspheres were characterized according to morphology, thermal stability, particle size and its distribution and magnetic properties. It was verified that the microspheres presented spheric shape, micrometric size and magnetic properties comparable to superparamagnetic materials. Particle size was mainly affected by stirring velocity, while its dispersion was strongly affected by concentration of initiator and stabilizer. The saturation magnetization for the microspheres was similar to the values reported in the literature, taking in account resins with the same content of magnetic material. The modification with oleic acid was considered important to the incorporation of the magnetic material.

Keywords: Styrene and divinylbenzene copolymers. Suspension polymerization. Microspheres with magnetic properties. Magnetite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma polimerização em emulsão (Odian, 1991).....	15
Figura 2 – Diagrama da polimerização em suspensão por pulverização (Yang et al., 2005).....	21
Figura 3 – Curva de magnetização de material superparamagnético (Yang et al., 2005) .....	23
Figura 4 – Adsorção/dessorção no processo MIEX® (Cadee et al., 2005).....	25
Figura 5 – Diagrama de processo de uma unidade de tratamento MIEX® (Cadee et al., 2005).....	26
Figura 6 – Peneirador automático para análise granulométrica .....	32
Figura 7 – Magnetômetro de amostra vibrante.....	33
Figura 8 – Difratoograma de raios-X das amostras de magnetita sintetizada com ácido oleico, magnetita sintetizada sem ácido oleico e TR02.....	36
Figura 9 – Efeito da magnetita modificada (TR02) ou não (TR01) com ácido oleico na distribuição do tamanho das partículas poliméricas obtidas.....	37
Figura 10 – Micrografias de microscopia ótica por luz refletida da amostra TR01 (a) e TR02 (b).....	38
Figura 11 – Análise termogravimétrica das partículas poliméricas obtidas com magnetita modificada (TR02) ou não (TR01) com ácido oleico.....	39
Figura 12 – Curvas de histerese obtidas por VSM para as partículas poliméricas sintetizadas com magnetita modificada (TR02) ou não (TR01) com ácido oleico .....	40
Figura 13 – Efeito da variação de velocidade de agitação na distribuição de tamanho de partículas poliméricas: TR02 a 480 rpm, TR17 a 600 rpm e TR10 a 720 rpm.....	42
Figura 14 – Imagens de microscopia ótica por luz transmitida obtidas para as amostras TR02 (a) e TR17 (b).....	43

Figura 15 – Curvas de TGA obtidas para partículas poliméricas obtidas em diferentes velocidades de agitação .....	43
Figura 16 – Curvas de histerese obtidas por VSM para amostras obtidas com diferentes velocidades de agitação .....	44
Figura 17 – Efeito da variação de teor de PVA na distribuição de tamanho de partícula: TR02 (1%), TR05 (2%) e TR18 (3%).....	46
Figura 18 – Curvas de TGA obtidas para partículas poliméricas obtidas com diferentes teores de PVA.....	47
Figura 19 – Efeito da variação de teor de PVA nas curvas de VSM.....	48
Figura 20 – Efeito da variação de teor de iniciador na distribuição de tamanho de partícula: 2% (TR02), 4% (TR07) e 6% (TR19).....	49
Figura 21 – Curvas de TGA obtidas para partículas poliméricas sintetizadas com diferentes teores de iniciador (TR02: 2%; TR07: 4% e TR19: 6%).....	51
Figura 22 – Curvas de VSM das amostras obtidas com diferentes teores de iniciador .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito da modificação da magnetita com ácido oleico .....	35
Tabela 2 – Parâmetros de síntese empregados no estudo da velocidade de agitação.....	41
Tabela 3 – Parâmetros de síntese no estudo do teor de agente de suspensão.....	45
Tabela 4 – Resultados de densidade aparente comparando diferentes teores de PVA .....	47
Tabela 5 – Parâmetros de síntese no estudo do teor de iniciador.....	49
Tabela 6 – Comparação dos resultados de densidade aparente de amostras com teores de iniciador diferente .....	50

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
<b>2.1 Principais técnicas de produção de microesferas com propriedades magnéticas</b> .....	14
2.1.1 <u>Polimerização em emulsão</u> .....	14
2.1.2 <u>Polimerização em dispersão</u> .....	16
2.1.3 <u>Evaporação de solvente</u> .....	17
2.1.4 <u>Polimerização em suspensão</u> .....	18
<b>2.2 Material magnético</b> .....	22
<b>2.3 Métodos de Caracterização</b> .....	24
<b>2.4 Aplicações</b> .....	24
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
<b>3.1 Produtos químicos</b> .....	28
<b>3.2 Equipamentos</b> .....	28
<b>3.3 Métodos Experimentais</b> .....	29
3.3.1 <u>Limpeza e secagem da vidraria</u> .....	29
3.3.2 <u>Síntese de magnetita modificada com ácido oleico</u> .....	29
3.3.3 <u>Síntese de magnetita sem modificação com ácido oleico</u> .....	30
3.3.4 <u>Síntese de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas</u> .....	30
3.3.5 <u>Análise granulométrica das microesferas</u> .....	31
3.3.6 <u>Determinação da densidade aparente das resinas</u> .....	31
3.3.7 <u>Análise das microesferas por microscopia ótica</u> .....	32
3.3.8 <u>Propriedades magnéticas</u> .....	33
3.3.9 <u>Análise termogravimétrica</u> .....	34
3.3.10 <u>Análise por Difração de Raios-X (DRX)</u> .....	34
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
<b>4.1 Influência da Modificação com Ácido Oleico</b> .....	35
<b>4.2 Influência da Velocidade de Agitação</b> .....	40
<b>4.3 Influência do Teor de Agente de Suspensão</b> .....	44
<b>4.4 Influência do Teor de Iniciador</b> .....	48
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	52
<b>6 SUGESTÕES</b> .....	53
<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	54

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, o número de possíveis aplicações para microesferas poliméricas tem aumentado de maneira expressiva. Podem se destacar o seu uso como recheios de colunas cromatográficas, resinas de troca iônica, suporte para síntese em fase sólida, suporte para imobilização de enzimas, adsorventes para recuperação de materiais orgânicos e extração em fase sólida, no tratamento de águas e águas residuais e, finalmente, como vetores para agentes bioativos. A tecnologia de síntese e uso dessas microesferas tem avançado bastante e microesferas com porosidade, grupos reativos, enzimas ancoradas, e inclusive com a presença de material magnético ou magnetizável têm sido produzidas (Martin & Cuellar, 2004a).

Todas essas aplicações baseiam-se no fenômeno da adsorção, no qual uma ou mais substâncias ficam retidas na superfície de um adsorvente sólido. Esse fenômeno é explorado em processos de separação. De modo a obter uma maior superfície de contato na microesfera, e, portanto, uma maior capacidade de adsorção, uma partícula porosa seria a mais adequada. Porém, a existência de poros pode gerar algumas dificuldades na prática: a transferência de massa para dentro e para fora destes poros ocorre por difusão, o que torna os processos de separação mais lentos; os poros são suscetíveis à deposição de componentes da mistura (com subsequente diminuição da capacidade de adsorção); e os poros são de mais difícil limpeza do que a superfície externa da partícula (Martin & Cuellar, 2004a).

Teoricamente, levando-se em conta somente esses aspectos, a partícula mais adequada deveria ter pouca ou nenhuma porosidade e alta superfície de contato, propriedade que pode ser obtida se o diâmetro da partícula for muito pequeno (Martin & Cuellar, 2004a). O tamanho atingido com microesferas poliméricas pode variar de micrômetros a nanômetros, dependendo do tipo de polimerização utilizada (Timko et al., 2004). Porém o uso de partículas de tal tamanho acarreta outros problemas: carregamento pelo fluido (no caso de processos de adsorção contínuos), perda de carga, lenta deposição das partículas (no caso de processos em batelada) e a contaminação, caso o processo envolva sólidos em suspensão (Martin & Cuellar, 2004a).

Partículas com propriedades magnéticas podem resolver alguns desses problemas com o uso de campos magnéticos para controlar estes processos. No caso de processos descontínuos, o uso dessas partículas pode acelerar o processo de sedimentação e separação das microesferas; e em processos contínuos o uso do campo magnético pode evitar a deposição de contaminantes em suspensão pela contração ou expansão do volume interparticular. No último caso, vazões maiores de fluido podem ser atingidas, otimizando a transferência de massa líquido-sólido. Além disso, como as partículas podem ser não-porosas, os problemas de deposição ou lenta difusão nos poros são evitados, bem como a adsorção não específica. As partículas podem ter propriedades magnéticas de dois modos: um núcleo magnético coberto com uma fina camada polimérica, ou com o material magnético disperso na estrutura do material adsorvente (Martin & Cuellar, 2004a).

O uso de microesferas com propriedades magnéticas pode substituir leitos fixos convencionais em imobilização de enzimas, por causa da alta queda de pressão provocada por tais leitos. As microesferas poliméricas evitam problemas de transferência de massa e entupimento, porém a separação destas é um problema, contornado pelo uso de compósitos magnéticos (Bozhinova, 2002). Partículas nanométricas podem aumentar a eficiência, seletividade e estereoseletividade catalíticas de enzimas imobilizadas através de melhorias na transferência de massa (Bozhinova et al., 2004).

O material magnético ou magnetizável utilizado na composição dessas microesferas pode ter composições e estruturas variadas, porém o mais comum é a utilização de nanopartículas de materiais ferrosos (ferro e óxidos férricos e/ou ferrosos), ligas contendo ferro e outros metais (manganês, níquel, cobalto, cromo, etc.). O material inorgânico pode ser pré-tratado de modo a obter uma maior compatibilidade com a matriz polimérica (Santa Maria et al., 2004a). As microesferas devem ser por natureza superparamagnéticas, ou seja, elas são facilmente magnetizadas através de um campo magnético externo e redispersadas quando a fonte deste campo é retirada; esta reação a forças magnéticas remotas é uma característica única destas partículas, e de especial interesse em determinadas aplicações (Timko et al., 2004).

A porção polimérica dessas partículas pode ser, a princípio, produzida por qualquer um dos métodos geralmente utilizados no preparo de partículas não magnéticas e sua composição pode ser baseada em diversos tipos de monômeros,

incluindo acrilatos. Contudo, as micropartículas constituídas por poli(estireno-co-divinilbenzeno) são as mais utilizadas devido às suas excelentes propriedades mecânicas (alta rigidez e incompressibilidade) e boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Essas propriedades são devido a sua estrutura reticulada, que também lhes conferem boa resistência térmica (Santa Maria et al., 2004a).

Os métodos de produção dessas microesferas incluem polimerização em suspensão, em emulsão, miniemulsão, silanização e por evaporação de solvente (Liu et al., 2004; Martin & Cuellar, 2004a). Esses métodos apresentam vantagens e desvantagens, e a escolha de cada método depende acentuadamente dos polímeros que compõem a matriz polimérica, do tipo de magneto e sua distribuição nas microesferas e do tipo de aplicação do material a ser produzido.

Apesar do grande número de patentes abordando os mais diferentes métodos de síntese e as aplicações desses materiais, pequenas variações têm sido realizadas nos últimos 15 anos (Martin & Cuellar, 2004a).

Esta dissertação de Mestrado tem como objetivo avaliar a influência de alguns parâmetros de síntese de microesferas à base do copolímero de estireno e divinilbenzeno com propriedades magnéticas obtidas por polimerização em suspensão.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão apresentadas as principais técnicas empregadas para a obtenção de partículas poliméricas esféricas com propriedades magnéticas.

### 2.1 Principais técnicas de produção de microesferas com propriedades magnéticas

Diversos métodos são utilizados atualmente para produção de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas, entre estes estão a técnica de evaporação de solvente, a polimerização em emulsão, em dispersão, e em suspensão (Souza, 2006).

#### 2.1.1 Polimerização em emulsão

As polimerizações em emulsão ocorrem na presença um emulsificante ou surfactante, que é geralmente uma molécula anfótera (com uma parte apolar e outra polar) e faz o papel de tornar um soluto mais compatível com um meio de propriedades distintas (como óleo em água). Os emulsificantes agem na tensão interfacial diminuindo-a e promovendo uma melhor dispersão das duas fases (Figura 1).

A polimerização em emulsão produz esferas de menor tamanho de partícula em comparação à polimerização em suspensão e as diferenças entre as duas técnicas são muitas. A cinética da polimerização em emulsão difere-se da realizada em suspensão principalmente porque nesta última todas as etapas da polimerização ocorrem na fase orgânica (as gotas de monômero), enquanto que na técnica em emulsão a iniciação ocorre na fase aquosa e a propagação (com aumento da viscosidade) e o término ocorrem dentro das micelas (Asua, 2004).

Com o desenvolvimento da polimerização em emulsão, foram desenvolvidas técnicas em que as micelas possuem tamanhos cada vez menores podendo gerar nanopartículas. Essas técnicas, chamadas de miniemulsão e microemulsão, utilizam uma força altamente cisalhante (como ultra-som) em conjunto com os constituintes normais de uma emulsão clássica.

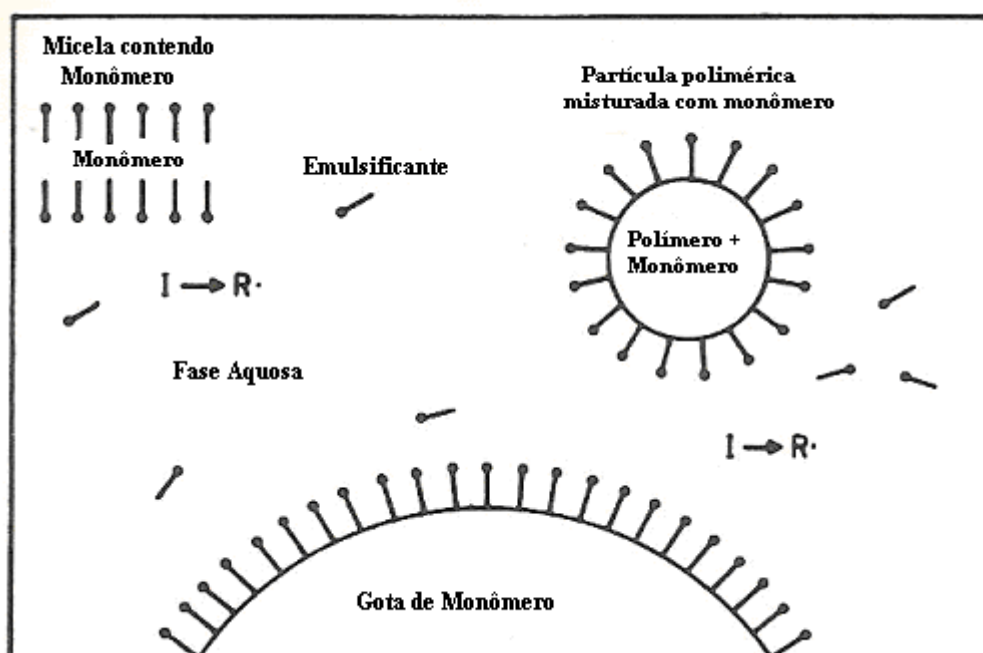


Figura 1 – Representação esquemática de uma polimerização em emulsão (Odian, 1991)

No trabalho de Liu X. et al. (2005) foram produzidas microesferas através de miniemulsão, de acordo com o seguinte procedimento: a fase orgânica – composta por um metacrilato, divinilbenzeno e um gel magnético (magnetita coberta com ácido oleico) – foi misturada (com tratamento ultrassônico) com a fase aquosa contendo dodecil sulfato de sódio (SDS) e álcool cetílico (CA) em água. Após atingir 80 °C, foi adicionado o iniciador peróxido de benzoíla (BPO) e a polimerização foi mantida nessa temperatura por 8 horas. As partículas produzidas apresentam morfologia externa em forma de estrela e alta capacidade de ligação com proteínas (após modificação química).

Outro grupo de pesquisadores (Liu Z. et al., 2005) publicou um método no qual o iniciador BPO era adicionado à fase orgânica contendo partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com superfície modificada, estireno e DVB. Essa mistura foi dispersa por ação de força ultrassônica. A fase aquosa foi preparada com SDS e CA, tendo seu pH ajustado à faixa de 9 a 11 com o uso de uma solução de hidróxido de sódio. A fase orgânica foi gotejada na solução aquosa sob agitação, e, após 40 minutos foram adicionados persulfato de potássio e ácido metacrílico. Ao final de 3 horas foram obtidos 100 mL de microemulsão, que em seguida foram lavados com etanol e água. Por separação magnética foram obtidas as microesferas esperadas.

A técnica de emulsão (e suas variações mini ou micro emulsão) sem emulsificante tem as vantagens de produzir partículas esféricas, em tamanho submícron monodisperso. A emulsão em ausência de emulsificante pode ser conseguida com o uso de um iniciador especial (tipo persulfato), que deixa grupos polares (no caso  $\text{SO}_4^-$ ) nos terminos de cadeia. A presença desses grupos age como um emulsificante, sendo a micela criada pelo próprio polímero (O'dian, 1991). Microesferas de estireno copolimerizado com ácido metacrílico foram sintetizadas por Wang e Pan (2000a) utilizando persulfato de amônia como iniciador em meio aquoso, em atmosfera de nitrogênio, velocidade de agitação de 350 rpm e temperatura de 70 °C. O material magnético foi incorporado nas microesferas por deposição: primeiramente uma solução de paládio foi misturada às microesferas de modo a complexar o íon  $\text{Pd}^{2+}$ ; depois, usando-se um agente redutor ( $\text{SnCl}_2$ ), o íon foi convertido a  $\text{Pd}^0$ . Outros monômeros, como estireno e acrilonitrila, foram copolimerizados pelo mesmo método em outro trabalho dos mesmos autores (Wang & Pan, 2000b).

Gómez-Lopera et al. (2001) relataram a técnica de dupla emulsão usada na síntese de esferas coloidais de poli(DL-lactídeo) (PLA). Uma emulsão água-óleo de uma solução aquosa foi preparada em uma solução orgânica do polímero. As microesferas produzidas com magnetita coberta com PLA têm como vantagem o fato de o polímero ser biodegradável.

### 2.1.2 Polimerização em dispersão

Alguns trabalhos foram conduzidos utilizando-se a técnica de polimerização em dispersão. O método utilizado por Horák et al. (2004) consistia em se adicionar uma solução de CAB (acetato butirato de celulose) em 2-metil-1-propanol a um recipiente contendo o magneto (dióxido de cromo,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou magnetita coberta com ácido oleico) e tolueno. Essa solução foi introduzida em um reator e em seguida adicionado o iniciador (peróxido de benzoíla) dissolvido nos monômeros metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), dimetacrilato de etileno (EDMA), e/ou metacrilato de glicidila (GMA).

Španová et al. (2004) também utilizaram o método iniciado por CAB para produzir microesferas de copolímeros de HEMA com EDMA e GMA, o material magnético utilizado foi magnetita. Nesse trabalho foi estudada a influência da forma

(cúbica ou coloidal) e do pré-tratamento da magnetita nas propriedades finais das microesferas. No caso do copolímero de HEMA e GMA os melhores resultados foram obtidos com a magnetita coloidal modificada com ácido oleico.

O trabalho de Liu X. et al. (2003) avalia a influência de alguns parâmetros de síntese nas propriedades finais do polímero. O sistema utilizado produziu copolímeros de estireno e um macromonômero de acrilamida e poli(óxido de etileno) (MPEO), utilizando persulfato de potássio (KPS) como iniciador e poli(óxido de etileno) (PEG) como estabilizador. O material magnético utilizado foi um ferrofluido à base de magnetita. Os resultados de tamanho médio de partícula e a distribuição deste tamanho foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura. O teor crescente de estabilizador tende a diminuir o tamanho das partículas e sua distribuição, enquanto que o teor de iniciador tem efeito contrário. O teor de macromonômero também foi estudado. Apesar de o aumento no teor deste reagente diminuir o tamanho médio de partícula, a distribuição deste tamanho tende a se manter estável ou mesmo diminuir, fato ligado a este comonômero agir simultaneamente como estabilizador no meio reacional.

### 2.1.3 Evaporação de solvente

A evaporação de solvente é utilizada para incorporar em um polímero já sintetizado o material magnético, de modo a produzir microesferas com a ajuda de um solvente. As partículas magnéticas são adicionadas à solução do polímero, e após a evaporação do solvente o polímero forma uma camada de cobertura sobre o magneto.

As técnicas mais comumente citadas para essa síntese seguem o seguinte procedimento: o polímero é dissolvido em um solvente orgânico volátil e essa fase oleosa é misturada vigorosamente com a fase aquosa contendo surfactante. O solvente orgânico evapora da solução, deixando as esferas endurecidas em suspensão. A purificação é realizada pela lavagem com água deionizada ou solução tampão e a separação é feita por centrifugação, por meios magnéticos ou por diálise (Kaminski et al., 2005).

Tanyolaç e Özdural (2000) propuseram um método de preparação modificado utilizando nitrocelulose como matriz polimérica e magnetita como material magnético. Foi produzida uma solução do polímero e do magneto dissolvidos em

uma mistura de acetona e 1,2-dicloroetano (1:3). Outra solução foi preparada usando SDS, poli(glicol etilênico) PE6800 e poli(álcool vinílico), dissolvidos em água e adicionados em um meio de glicerol agitado e aerado. A primeira solução, contendo o polímero, foi adicionada rapidamente sob agitação vigorosa. Após 34 horas, a 20 °C, todos os solventes evaporam, deixando as partículas de magnetita encapsuladas pela nitrocelulose.

#### 2.1.4 Polimerização em suspensão

Como a polimerização em suspensão foi a técnica utilizada nesta dissertação, maior ênfase será dada na sua revisão.

As polimerizações em suspensão clássicas são normalmente iniciadas por mecanismo via radical livre a partir da decomposição térmica de um iniciador, sendo esse iniciador solúvel na fase orgânica. A fase orgânica – constituída por uma mistura de monômeros, iniciador e diluentes orgânicos (caso necessário) – é dispersa, por meio de agitação mecânica, sob a forma de gotas esféricas em uma fase aquosa. A fase aquosa contém pequenas quantidades de um estabilizador para impedir a coalescência e a fragmentação das gotículas durante a polimerização. A distribuição inicial dos tamanhos das gotículas e, conseqüentemente, das pérolas poliméricas formadas, depende do equilíbrio entre a fragmentação e a coalescência dessas gotículas. Esse balanço, por sua vez, é controlado pela velocidade do agitador utilizado, pela fração do volume da fase que contém os monômeros e o tipo e concentração do estabilizador. Sais inorgânicos hidrossolúveis também são utilizados nas polimerizações em suspensão, como aditivos para diminuir a solubilidade da fase dispersa (efeito *salting-out*) e aumentarem a tensão interfacial estabilizando a dispersão das gotas de monômero. Durante a polimerização, ocorre um processo de separação de fases, originando uma fase rica em polímero e outra rica em diluente (caso este esteja presente). O polímero precipita na forma de esferas, separando-se como um aglomerado de microesferas. Em seguida, ocorre a ligação das microesferas pela polimerização dos monômeros residuais que as solvatam. Se o polímero for solúvel no monômero ocorre a formação de um gel no interior das gotículas no início da conversão, levando à formação de esferas mais rígidas quando o processo de conversão terminar. Se o polímero for insolúvel no monômero ocorrerá a precipitação no interior das gotículas que resultará na

formação de partículas opacas. Na polimerização dos monômeros em suspensão aquosa, cada gota de fase orgânica (monômeros e diluentes) pode ser considerada como uma polimerização em massa ou em lama individual, que resulta em uma pérola de copolímero (Souza, 2006). Na maioria das polimerizações em suspensão para a produção de microesferas com propriedades magnéticas, o magneto é introduzido na fase orgânica, juntamente com os monômeros, para maior incorporação nas microesferas; porém, por ser o magneto um material inorgânico e polar, sua interação com a fase aquosa é bem maior do que com a fase orgânica, sendo necessário em alguns casos o pré-tratamento do material magnético.

A característica mais importante das polimerizações em suspensão é o controle da distribuição final do tamanho das partículas, que depende do tipo de monômero, da variação da viscosidade da fase dispersa com o tempo, do tipo e da concentração do estabilizador e das condições de agitação do reator. As maiores vantagens da polimerização em suspensão em relação aos outros processos de polimerização heterogênea são a baixa viscosidade, os níveis de impureza relativamente baixos no produto formado, os baixos custos de separação e a obtenção de partículas poliméricas na forma de pérolas, cujo tamanho pode ser controlado. Como desvantagens, podem-se citar o grande consumo de água, formação de polímeros nas paredes do reator e a necessidade de um controle da agitação (Souza, 2006).

Um exemplo de polimerização em suspensão clássica utilizando poli(estireno-co-divinilbenzeno) para a cobertura de microesferas de aço inoxidável foi descrito por Martin e Cuellar (2004b). O iniciador utilizado foi peróxido de benzoíla (BPO) e o agente de suspensão (fosfato de cálcio) foi preparado *in situ*. No reator aquecido, a solução aquosa contendo o agente de suspensão foi mantida a 70 °C, e a fase orgânica contendo os monômeros, o iniciador e as microesferas de ferro foi adicionada ao reator. As partículas foram mantidas em suspensão por meio de agitação adequada. Em seguida, a mistura foi levada à temperatura de polimerização e mantida nesse valor por 6 horas. Esse trabalho utilizou um planejamento de experimentos para estudar a influência de fatores reacionais (pré-polimerização, dupla polimerização e presença de amônia, por exemplo) nas propriedades do produto final (espessura da camada polimérica, ausência de aglomeração de partículas e rendimento global – sendo este último a quantidade de polímero nas partículas não-aglomeradas). Este trabalho concluiu que, conforme a

espessura da camada de polímero aumentou, mais partículas aglomeradas foram formadas. Para reduzir esta aglomeração sem prejudicar o tamanho da camada polimérica, as melhores condições de síntese obtidas foram com reação de dupla polimerização sem pré-polimerização nem adição de amônia ao meio reacional.

Por outro lado, polimerizações em suspensão modificadas têm sido descritas na literatura. A polimerização em suspensão por pulverização (*spraying*) da fase orgânica foi descrita por Yang et al. (2005). O fluido magnético composto de magnetita e ácido oleico, misturado com os monômeros [metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e divinilbenzeno (DVB)] e o iniciador BPO formam a fase orgânica. Esta é pulverizada sobre a fase aquosa [composta por poli(álcool vinílico) como agente de suspensão], em um reator com agitação controlada por um pulverizador (*spraying nozzle*) de tamanho de poro de 100  $\mu\text{m}$  (Figura 2). As microesferas obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica e suas propriedades magnéticas foram medidas. Os tamanhos de partículas foram moderadamente uniformes, em torno de 10  $\mu\text{m}$ , e as propriedades magnéticas de histerese nula e magnetização de saturação adequada (em torno de 15 emu/g) foram alcançadas. As microesferas caracterizadas foram modificadas por etilenodiamina e foi estudada a sua capacidade de adsorção de proteínas, que foi alta e adequada para rápida adsorção e dessorção.

Xie et al. (2004) estudou uma polimerização em suspensão em apenas um estágio. A fase orgânica era constituída de metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) (monômero), BPO (iniciador), trimetiropropanotriacrilato (agente de cura), fosfato de bis-(metacrilato de 2-hidroxietila) (agente de acoplamento) e ácido metacrílico (comonômero funcionalizador). A fase orgânica foi adicionada a um frasco contendo tolueno, lauril benzeno sulfato de sódio e nanocristais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Após 30 minutos de agitação vigorosa, a agitação foi diminuída para 50 rpm e a temperatura foi mantida a 78 °C por 12 horas. As microesferas obtidas já continham grupos funcionais carboxila para reações de acoplamento ou imobilização de substâncias como, no caso, moléculas de DNA.

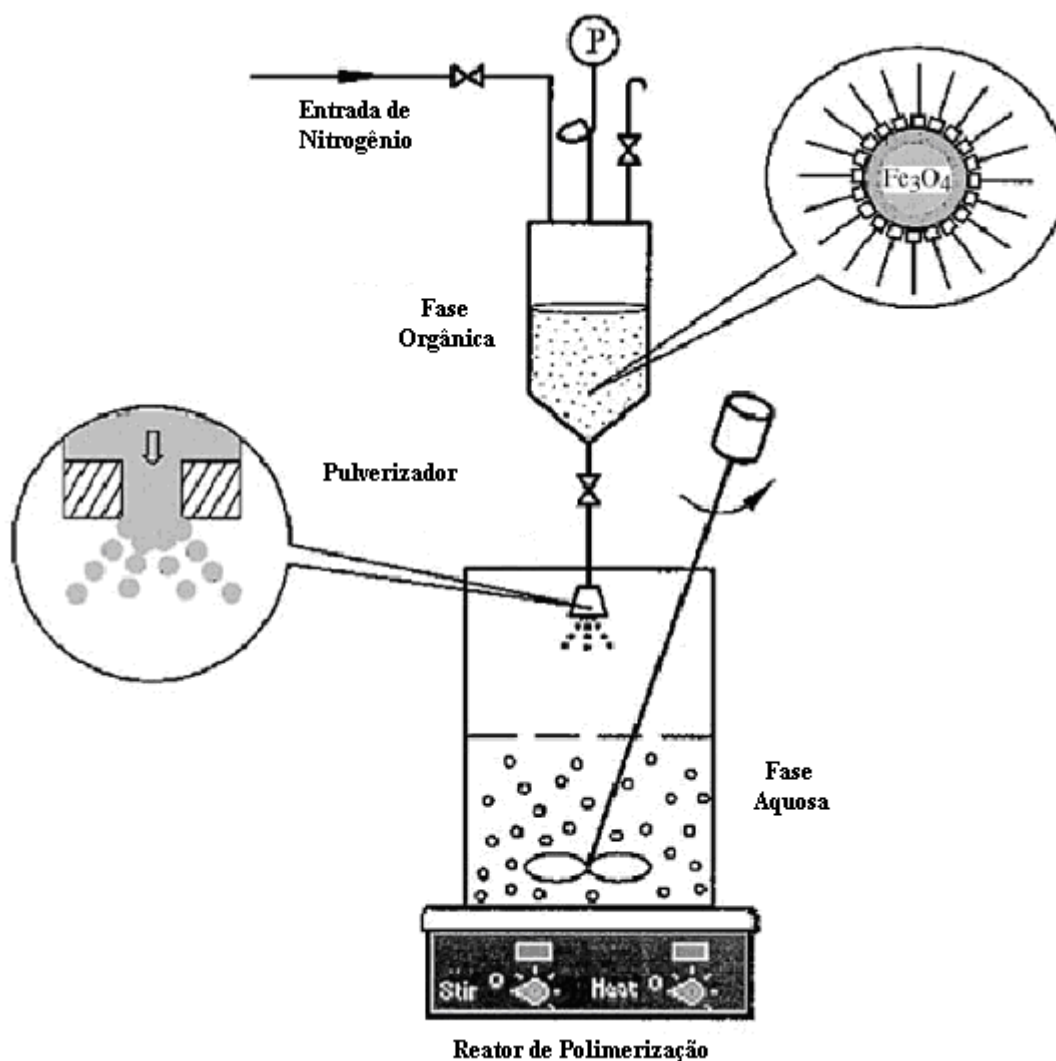


Figura 2 – Diagrama da polimerização em suspensão por pulverização (Yang et al., 2005)

Em outro trabalho publicado sobre polimerização em suspensão (Lee et al., 2003) foram produzidos copolímeros de estireno e divinilbenzeno utilizando magnetita como material magnético. Foram estudados os efeitos da modificação desta magnetita com ácido oleico, e várias técnicas de caracterização foram utilizadas para este fim. A análise de magnetômetro de amostra vibrante (VSM) demonstrou o aumento da magnetização de saturação com esta modificação, fato corroborado pela análise termogravimétrica (TGA), que avaliou o teor de magnetita incorporado através da correlação direta com o resíduo inorgânico da degradação térmica. As amostras modificadas por ácido oleico obtiveram maior incorporação na resina formada, o que conferiu maiores propriedades magnéticas às partículas. A reação de ligação do ácido oleico com magnetita foi confirmada por análise de



infravermelho, e foi feita também uma correlação entre densidade aparente das partículas com a densidade real do copolímero e dos reagentes (monômeros e magnetita).

## 2.2 Material magnético

Dentre os diversos métodos de incorporação de partículas magnéticas em copolímeros, podemos citar a redução de complexos formados pelo polímero e o íon metálico, a incorporação física ou a deposição química do metal nas microesferas poliméricas previamente preparadas. Entre esses métodos de incorporação, a deposição química do metal aparece como o mais eficiente e conveniente para o controle morfológico, distribuição das partículas metálicas e para as propriedades finais das partículas (Souza, 2006).

Investigações sobre a preparação de partículas poliméricas magnéticas por deposição química ainda precisam de mais estudos. Investigações sistemáticas são necessárias para se obter maiores informações sobre a preparação, tamanhos e dispersão das partículas magnéticas, interação entre o metal e a superfície das microesferas poliméricas e rotas para se aumentar a estabilidade da superfície das partículas magnéticas a fim de se evitar a oxidação e a aglomeração.

Alguns trabalhos relatam a produção de partículas poliméricas esféricas com uma estrutura *core/shell* (núcleo/casca), onde o material magnético é o núcleo e o polímero a casca. Nesse caso, o material magnético fica mais protegido e menos suscetível à oxidação. No caso de deposição química, o material magnético fica geralmente adsorvido na superfície, nos poros ou nos interstícios das microesferas.

A produção de materiais magnéticos como magnetita ou maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser realizada facilmente em laboratório, a partir de soluções de íons ferro ou de organometálicos contendo esse metal. Por exemplo, nanopartículas de ferro podem ser produzidas através da adição lenta de pentacarbonila de ferro a uma solução de pentanodiona em éter dioctílico. O tamanho das nanopartículas depende da quantidade de pentacarbonila de ferro que é adicionada. (Huber et al., 2004)

As partículas magnéticas podem ser pré-modificadas para facilitar a interação com o polímero, como no trabalho de Liu X. et al. (2005), no qual a magnetita foi preparada pela reação de uma solução aquosa de  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  com solução de amônia, com a posterior adição lenta de ácido oleico, para que este se depositasse

na superfície do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formado. O ácido oleico e outros ácidos orgânicos de cadeia longa contendo uma parte apolar, relativamente grande em relação à fração polar, atuam como emulsificantes, melhorando a interação das partículas magnéticas com a fase orgânica (no caso o polímero ou o polímero em formação). Isso faz com que as partículas de ferro interajam mais com a matriz polimérica sendo assim incorporados com mais facilidade. No caso de polímeros polares esse tratamento pode ser desnecessário.

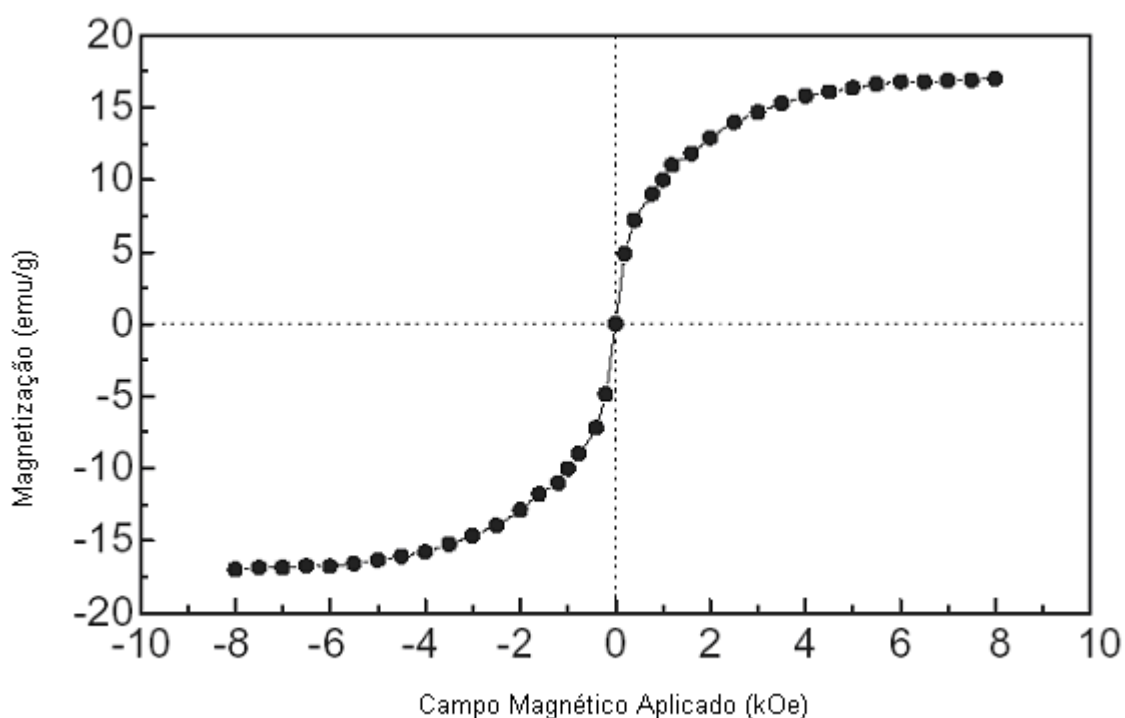


Figura 3 – Curva de magnetização de material superparamagnético (Yang et al., 2005)

Para que as microesferas tenham o desempenho magnético desejado, o magneto deve conferir às partículas propriedades superparamagnéticas, isto é, baixa histerese. A influência dos campos magnéticos sobre as microesferas deve ter uma resposta rápida e, quando o campo magnético for anulado, não deve haver magnetização ou indução residual. Em outras palavras, o material que foi influenciado pelo campo magnético não deverá permanecer imantado após a retirada desse mesmo campo. No caso de um gráfico de magnetização (Figura 3), referente ao trabalho sobre polimerização em suspensão já mencionado de Yang et al. (2005), o gráfico sem histerese deve apresentar apenas uma curva em forma de

S, indicando que em ambas as direções não houve desvio (dois caminhos diferentes).

### 2.3 Métodos de Caracterização

Os principais métodos de caracterização de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas incluem microscopia – microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, incluindo variações como microscopia eletrônica de varredura à pressão variável (Santa Maria et al., 2004b), e microscopia eletrônica de transmissão para partículas muito pequenas (Wang et al., 1998) –, magnetização (magnetômetro), espectroscopia na faixa do infravermelho (no caso de microesferas funcionalizadas) e análise termogravimétrica (resistência térmica) (Lee et al., 2003). Alguns trabalhos incluem caracterizações específicas para a área de aplicação das esferas, como adsorção de contaminantes aquosos, capacidade de ligação a proteínas, entre outros.

### 2.4 Aplicações

Uma das aplicações mais interessantes atualmente para microesferas poliméricas com propriedades magnéticas é o tratamento de água, no qual a resina é funcionalizada para atuar na troca iônica, retirando seletivamente contaminantes de águas industriais e para uso doméstico (Schäfer & Waite, 2005; Bourke et al., 2006). Esse processo foi patenteado com o nome de MIEX<sup>®</sup> (Magnetic Ion EXchange), desenvolvido pela empresa Orica Watercare Ltd., é utilizado desde 2001 em estações de tratamento de água na Austrália e atualmente vem se expandindo para outros lugares do mundo (Cadee et al., 2005).

A resina de troca iônica utilizada no MIEX<sup>®</sup> possui diversas características vantajosas para aplicação em processos contínuos de remoção de contaminantes: um esqueleto poliacrílico, que é mais eficiente para a remoção desses contaminantes; grupos funcionais amônio quaternário, mais eficientes na troca iônica para retirada de ânions; a resina é macroporosa, mais adequada para processo contínuo do que resinas gel; microesferas pequenas (da ordem de 150  $\mu\text{m}$ ), e, portanto, maior área superficial de contato; e alta capacidade específica de troca iônica. (Fearing et al., 2004)

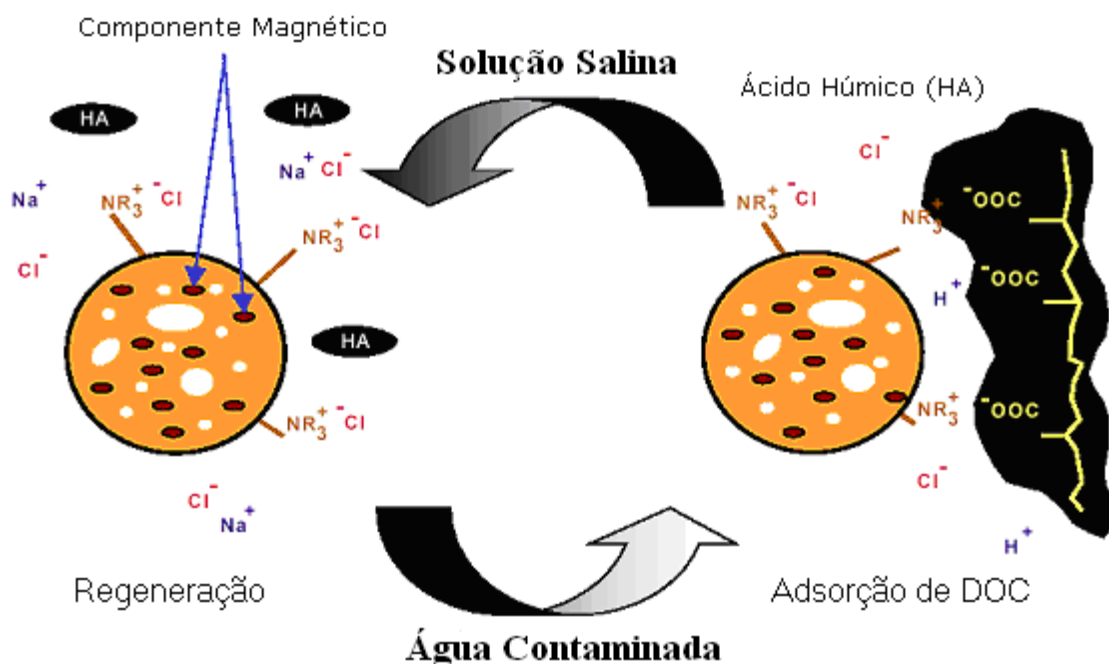


Figura 4 – Adsorção/dessorção no processo MIEX® (Cadee et al., 2005)

O processo de adsorção/dessorção dos contaminantes (Figura 4) pode ser descrito usando como exemplo um ácido de longa cadeia carbônica policarboxilada. Esse ácido dissociado reage com os grupos amônio quaternário, que carregam os contaminantes consigo e liberam íons cloreto na solução aquosa. Após a separação das microesferas da água tratada, a resina é regenerada pela lavagem com uma solução concentrada de cloreto de sódio, onde ocorre a reação inversa (Cadee et al., 2005).

O processo de troca iônica (Figura 5) é contínuo e as microesferas são recicladas com baixa porcentagem de perda. A resina é misturada à água contaminada em vasos de contato, com pás agitadoras, de modo a maximizar a eficiência do contato. Após o tempo de residência necessário para a troca iônica, a água misturada com as partículas de resina é levada a um vaso separador, onde um campo magnético é aplicado e as partículas de resinas se atraem, formando aglomerados e precipitando. A resina usada é retirada pelo fundo do vaso, enquanto que a água tratada é retirada pelo topo do separador. A resina usada é parcialmente retornada ao vaso de contato, de modo a utilizar ao máximo o potencial de troca iônica, e a outra parte é regenerada com a solução de NaCl concentrada. A resina regenerada é misturada a uma carga de resina nova, para compensar as perdas

(por carreamento, por exemplo) que possam ter ocorrido durante o processo (Cadee et al., 2005).

O processo MIEX<sup>®</sup> é eficaz para moléculas de contaminantes de massa molar baixo, porém sua eficácia para retirar contaminantes de alta massa molar é inferior. Recomenda-se que esse processo seja utilizado em conjunto com outros, como a coagulação com alumínio, para melhor eficácia do processo. A unidade de tratamento por MIEX<sup>®</sup> pode ser utilizada antes (pré-tratamento) ou após o tratamento com Alumínio (acabamento).

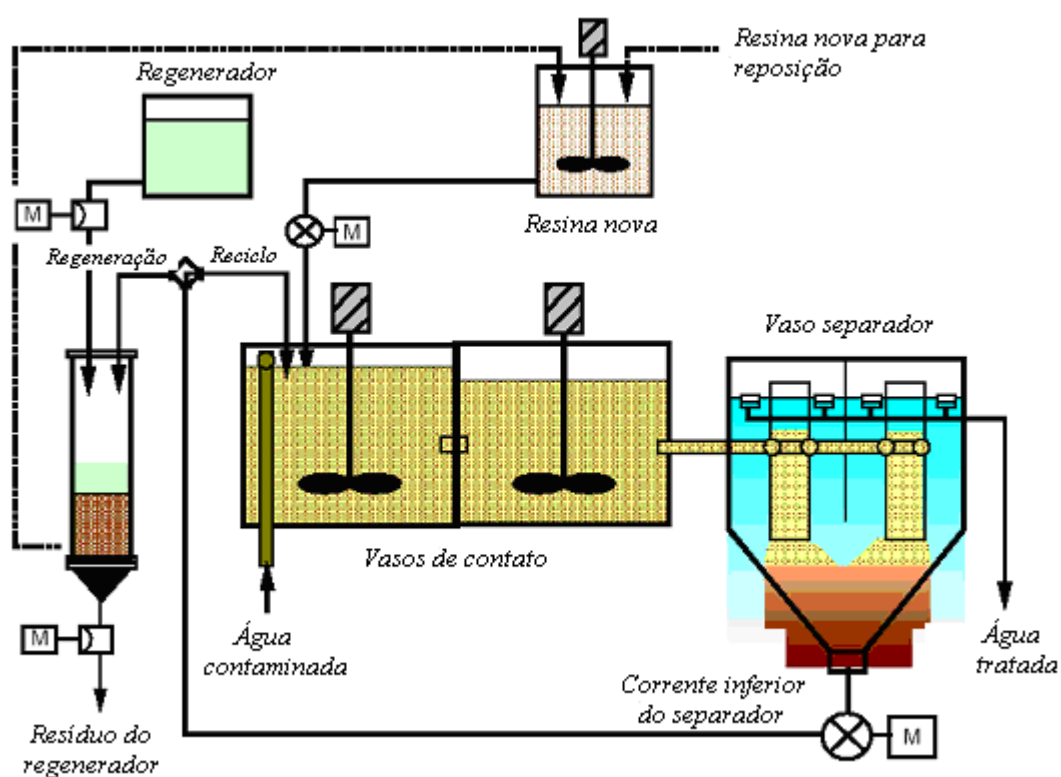


Figura 5 – Diagrama de processo de uma unidade de tratamento MIEX<sup>®</sup> (Cadee et al., 2005)

Outro exemplo de aplicação das microesferas, bem comum nos dias de hoje, é na imobilização de substâncias como DNA (Xie et al., 2004), proteínas (Guo et al., 2003; Munro et al., 1975; Chen et al., 2003; Gaskin et al., 2001), enzimas (Timko et al., 2004; Bozhinova, 2002; Bozhinova et al., 2004) e outras moléculas e biomoléculas (Porter & Pickup, 1998). Outra aplicação interessante descrita na literatura é a utilização de microesferas poliméricas magnéticas para realizar o teste

Gram em bactérias (Yazdankhah et al., 2001), sendo que a separação magnética das microesferas torna a visualização desse teste mais evidente.

Há aplicações de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas na remoção de metais de transição, como Európio, de água de rejeito (Yamamura et al., 2002) e até a remoção de substâncias petroquímicas, testada em uma mistura de decano e água (Aplett et al., 2006).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na síntese, lavagem e todas as demais etapas experimentais desta Dissertação foram:

- Estireno – Procedência: cedido pela Petroflex Indústria e Comércio Ltda.; Grau de Pureza: comercial; Filtrado.
- Divinilbenzeno – Procedência: cedido pela Petroflex Indústria e Comércio Ltda.; Grau de Pureza: comercial; Filtrado.
- Peróxido de Benzoíla (BPO) – Procedência: Vetec Química Fina Ltda.; Grau de Pureza: para síntese; Usado como recebido.
- Poli(álcool vinílico) (PVA) – Procedência: Air Products; Grau de Pureza: comercial; Grau de hidrólise: 85%; PM: 80.000 a 125.000; Usado como recebido.
- Cloreto Férrico Hexahidratado – Procedência: Vetec Química Fina Ltda.; Grau de Pureza: P.A.; Usado como recebido.
- Sulfato Ferroso Heptahidratado – Procedência: Vetec Química Fina Ltda.; Grau de Pureza: P.A.; Usado como recebido.
- Hidróxido de Amônia – Procedência: Vetec Química Fina; Concentração: 25%; Diluído em solução aquosa de 8 mol/L.
- Ácido Oleico – Procedência: B. Herzog Comércio e Indústria S.A.; Grau de Pureza: P.A.; Usado como recebido.
- Etanol – Procedência: Vetec Química Fina Ltda.; Grau de Pureza: P.A.; Usado como recebido.
- Cloreto de Sódio – Procedência: Vetec Química Fina Ltda.; Grau de Pureza: P.A.; Usado como recebido.

#### 3.2 Equipamentos

Além dos equipamentos e vidraria comum de laboratório foram utilizados neste trabalho os seguintes aparelhos:

- Motor de agitação mecânica Ika LaborTechnik RW 20.n

- Transformador variador de voltagem (Sociedade Técnica Paulista) STP modelo ATV-215-M
- Balança Eletrônica Analítica Bioprecisa FA2104N
- Microscópio Ótico Olympus modelo MIC-D
- Peneirador Automático IPAS Retsch®
- Peneiras GranuTest (Telastem)
- Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) Lake Shore Série 7404
- Analisador Termogravimétrico TGA Q-500 da TA Instruments
- Difratorômetro de Raios-X Bruker AXS modelo D8 Advanced

### 3.3 Métodos Experimentais

#### 3.3.1 Limpeza e secagem da vidraria

Toda vidraria utilizada na síntese de resinas, material magnético, preparo de soluções, lavagens e filtrações foi tratada com solução de potassa alcoólica, solução aquosa de HCl a 5% em massa, lavada com água destilada e seca em estufa à temperatura de 120 °C por cerca de 24 horas (Costa, 1995).

#### 3.3.2 Síntese de magnetita modificada com ácido oleico

A síntese de magnetita modificada com ácido oleico foi realizada pela mistura de sais de ferro II e ferro III em meio básico, por um método adaptado de Guo et al. (2003) e Koneracká et al. (1999) pelos grupo de pesquisa do Laboratório de Química de Polímeros do Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da UERJ. Primeiramente, o sistema reacional foi montado (balão de três bocas com agitador mecânico e condensador de bolas) e aquecido em um banho de óleo de silicone com uma resistência elétrica. A temperatura foi mantida em 80 °C.

Enquanto isso, os sais de ferro (cloreto férrico hexahidratado e sulfato ferroso heptahidratado) foram previamente solubilizados em água, através de agitação magnética e aquecimento. A solução de sais de ferro foi adicionada ao balão aquecido e deixada sob agitação mecânica por 10 minutos. Em seguida, o hidróxido de amônia previamente diluído (8 mol/L) foi adicionado, deixando-se por um tempo



igualmente de 10 minutos. A solução avermelhada instantaneamente apresentou cor escura, com formação de precipitado.

Ao fim dos 10 minutos, o ácido oleico foi adicionado lentamente durante 20 minutos e a mistura foi aquecida por mais 10 minutos até completa homogeneização. Após esse tempo, tanto o aquecimento quanto a agitação foram interrompidos e o precipitado formado foi visualizado.

O precipitado, magnetita modificada com ácido oleico, foi separado através de filtração e lavagem com água quente (aproximadamente 3 L de água destilada aquecida a 60 °C) e etanol (aproximadamente 1,5 L). Houve o cuidado de não deixar a lama formada pelo precipitado com água ou com etanol secar, mesmo utilizando filtração à vácuo. A magnetita modificada foi armazenada na forma de uma lama.

### 3.3.3 Síntese de magnetita sem modificação com ácido oleico

A magnetita sem modificação por ácido oleico foi sintetizada pelo método descrito por Massart (1981) levemente adaptado, através da reação entre cloreto férrico e sulfato ferroso (utilizados na forma sólida) e hidróxido de amônio diluído (8 mol/L), em meio aquoso (50 mL de água). A reação foi praticamente imediata e a separação do precipitado foi feita por decantação magnética com descarte de sobrenadante (sifão). A magnetita foi produzida sob forma sólida, e não em lama, e foi quantificada sob esta forma.

### 3.3.4 Síntese de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas

A síntese das microesferas foi realizada através de polimerização em suspensão, com o preparo prévio das fases aquosa e orgânica. A fase aquosa era composta de 200 mL de água destilada contendo 1% em massa de NaCl (para promover o efeito *salting out* e diminuir a solubilidade dos monômeros na fase aquosa) e uma quantidade de PVA (estabilizante da suspensão) que varia entre 1 e 3% em massa, de acordo com a amostra.

A fase orgânica foi preparada pela mistura de estireno e divinilbenzeno em proporção molar 9:1, peróxido de benzoíla (2 a 6% molar em relação à mistura estireno-divinilbenzeno) e a magnetita, que foi adicionada em aproximadamente

10% em massa (em relação ao total dos outros componentes). A razão volumétrica entre fase aquosa e fase orgânica foi fixada em 4:1 (Rabelo, 1993).

O sistema de polimerização era composto de balão de três bocas, agitador mecânico e condensador de bolas. O aquecimento era feito através de um banho de óleo de silicone com resistência elétrica. O procedimento para iniciar a reação foi realizado com a adição da fase aquosa ao sistema de polimerização à temperatura ambiente, com agitação mecânica. Após 10 minutos, foi adicionada a fase orgânica, que foi deixada em agitação igualmente por 10 minutos. Após este tempo, o sistema foi aquecido a 90 °C por 24 horas.

Após o término da reação, as resinas formadas foram lavadas com água quente para retirar o excesso de PVA e separadas por filtração. Em seguida, foram secas em estufa a 60 °C por 48 horas.

#### 3.3.5 Análise granulométrica das microesferas

As resinas sintetizadas secas foram separadas por tamanho de partícula em um peneirador automático (Figura 6) contendo peneiras de diversos tamanhos: 35, 50, 60, 80, 100, 170 e 200 mesh (500, 300, 250, 180, 150, 88 e 75 micrometros, respectivamente). Após uma hora de separação, a quantidade de resina retida em cada peneira e na base do aparelho (recipiente abaixo de todas as peneiras) teve sua massa aferida e com esse resultado foram confeccionados gráficos.

As resinas separadas por faixas de tamanho foram devidamente identificadas e armazenadas, e a faixa de tamanho com maior rendimento para cada amostra foi utilizada nos testes subseqüentes.

#### 3.3.6 Determinação da densidade aparente das resinas

A densidade aparente é definida como a razão entre a massa e o volume total ou aparente ocupado pela amostra em uma proveta. A forma da partícula tem efeito marcante no empacotamento e influencia os resultados da densidade aparente (Conceição, 2007).



Figura 6 – Peneirador automático para análise granulométrica

Para determinar a densidade aparente das microesferas foram utilizadas uma proveta e uma balança analítica. A proveta, de capacidade de 10 mL, teve sua massa previamente determinada na balança. Foi colocada na mesma proveta uma determinada quantidade de amostra sólida, de modo a assentar bem o sólido contido no volume desejado (10 mL), sem deixar espaços vazios. O conjunto contendo amostra e proveta teve sua massa aferida, sendo que a diferença entre este valor e a massa da proveta vazia foi considerada como a massa da amostra contida no volume lido, podendo-se determinar então a densidade aparente em função da razão entre massa e volume.

### 3.3.7 Análise das microesferas por microscopia ótica

As microesferas foram visualizadas em um estereomicroscópio Olympus MIC-D. As amostras secas foram cuidadosamente vertidas sobre uma lâmina, sendo que esta foi observada no estereomicroscópio ótico por luz refletida e luz transmitida. Os aumentos utilizados foram de 75, 132 e 225 vezes.

### 3.3.8 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos copolímeros obtidos foram determinadas pela técnica de magnetização de amostra vibrante (VSM) Lake Shore Modelo 7404 (Figura 7) calibrado com um cilindro padrão de níquel a temperatura ambiente (tempo de ciclo = 1 s e tempo de ciclo de histerese = 10 min.).

A amostra foi pesada em balança analítica com precisão de 0,0001g. Em seguida foi envolvida com material isolante para evitar contaminação do recipiente coletor do material a ser analisado. O tempo total de cada análise foi de 10 minutos e o campo magnético ao qual a amostra foi submetida variava de 10.000 Oe a -10.000 Oe, totalizando 256 pontos de varredura. Cada ponto foi medido em intervalos de 1 segundo: mediu-se a magnetização em 1 segundo e depois se variou o campo para nova medição (Souza, 2006).



Figura 7 – Magnetômetro de amostra vibrante

### 3.3.9 Análise termogravimétrica

A Análise termogravimétrica dos copolímeros foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA Q500 da TA Instruments. Cerca de 20 a 30 mg de amostra foram colocadas em cápsula de platina e esta foi aquecida em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 60 mL/min, da temperatura ambiente a 950 °C a uma velocidade de 10 °C/min (Conceição, 2007). O erro do equipamento na determinação da massa é de  $\pm 1\%$ .

### 3.3.10 Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada nesta Dissertação para avaliar os cristais sólidos do material magnético. A relação entre as dimensões da célula unitária de um cristal sólido e o ângulo de reflexão ( $\theta$ ) é dada pela lei de Bragg (Costa, 1995):

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar dos cristais e  $\theta$  o ângulo de reflexão.

As medidas foram feitas numa varredura angular das intensidades de difração em um mesmo intervalo. A intensidade medida foi representada em unidades arbitrárias. Foram avaliadas as amostras e comparadas com um banco de dados local de ângulos de difração das substâncias inorgânicas em questão.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e suas discussões serão apresentados nesta seção de acordo com os estudos realizados: influência da modificação da magnetita com ácido oleico, da velocidade de agitação, do teor de iniciador e do teor de agente de suspensão na polimerização em suspensão usada para a obtenção das partículas poliméricas esféricas com propriedades magnéticas.

### 4.1 Influência da Modificação com Ácido Oleico

Como já descrito na literatura (Lee et al., 2003; Yang et al., 2005), a adição de ácido oleico ao material magnético (no caso, magnetita) modifica a superfície das partículas do material magnético facilitando assim a sua dispersão na fase orgânica e a incorporação nas resinas produzidas. Sendo assim, foram feitas polimerizações com magnetita modificada e não-modificada com ácido oleico, conforme pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Efeito da modificação da magnetita com ácido oleico

Experimento	Velocidade de Agitação (rpm)	Teor Iniciador (%mol/mol)	Teor Agente Suspensão (%m/m)	Modificação com ácido oleico
TR02	480	2	1	Sim
TR01	480	2	1	Não

Uma das principais dificuldades encontradas no trabalho experimental foi a síntese da magnetita. A síntese descrita no item 3.3.2 foi realizada a partir de uma adaptação dos métodos encontrados nos trabalhos de Guo et al. (2003) e Koneracká et al. (1999), anteriormente desenvolvida no Laboratório de Química de Polímeros do Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da UERJ. Este método funcionou satisfatoriamente nas primeiras bateladas preparadas, porém quando foi necessário produzir mais magnetita para os estudos seguintes, foi encontrado um problema na separação da lama magnética produzida: utilizando-se os mesmos reagentes das primeiras bateladas, a magnetita modificada ficava estabilizada em solução sem precipitar prontamente. Para contornar este problema foi traçada uma nova rota de síntese a partir do método de Massart (1981), que não previa originalmente a modificação com ácido oleico, descrita no item 3.3.3.

A magnetita produzida pelo método de Massart não foi modificada. Foi observado que a decantação magnética, utilizando um magneto para atrair o sólido formado, poderia ser utilizada também na separação da magnetita sintetizada pela primeira rota (3.3.2).

Cada substância possui uma estrutura cristalográfica própria, sendo que os raios-X interagem em diferentes ângulos com cada substância em cada estrutura que esta pode ter (Costa, 1995). Estruturas inorgânicas e iônicas geram usualmente picos estreitos enquanto que estruturas poliméricas e amorfas produzem picos largos, ou seja, sua porção amorfa difrata os raios-X em diversos ângulos. Sendo assim, foi utilizada a técnica de difração de raios-X para análise tanto da magnetita pura quanto da resina contendo magnetita.

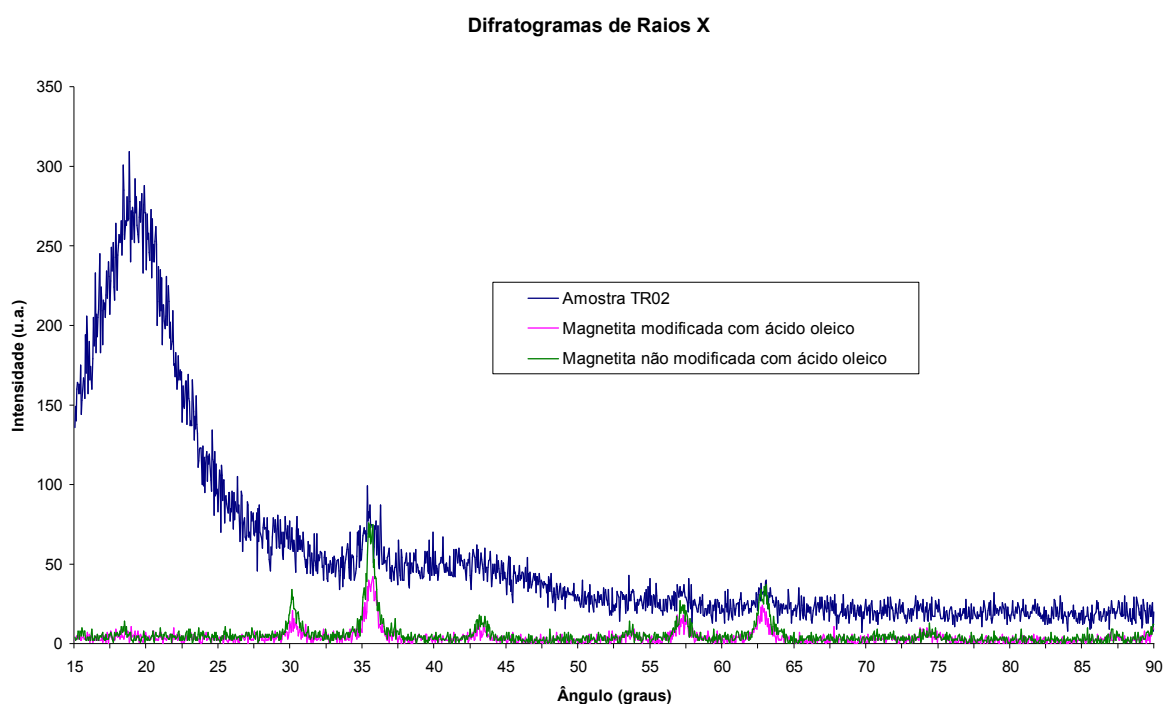


Figura 8 – Difratograma de raios-X das amostras de magnetita sintetizada com ácido oleico, magnetita sintetizada sem ácido oleico e amostra TR02

A Figura 8 mostra os difratogramas da magnetita modificada e não modificada com ácido oleico, e a amostra TR02 (compósito do polímero com a magnetita modificada). Podemos verificar os planos característicos dos cristais de magnetita a  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $57^\circ$  e  $63^\circ$  nas duas amostras de magnetita (modificada e não modificada), ratificando a produção bem sucedida de magnetita e que a modificação

não alterou a estrutura cristalográfica do material magnético. O difratograma da amostra TR02 evidencia um pico largo no início do gráfico devido à porção amorfa predominante no polímero em estudo, porém podemos identificar fora desta faixa alguns picos que podem ser atribuídos à magnetita em 35° e 63°. Com o aumento de intensidade devido ao pico largo se distribui ao longo de todo espectro de ângulos, a identificação dos picos característicos torna-se difícil; porém pode-se dizer que o material sintetizado contém material magnético.

Pode ser observado na Figura 9 que a amostra TR01, em comparação com a TR02, possui distribuição bem mais larga e com maior rendimento em frações de tamanho de partícula grandes. A distribuição também é multimodal, com rendimento distribuído em vários picos.

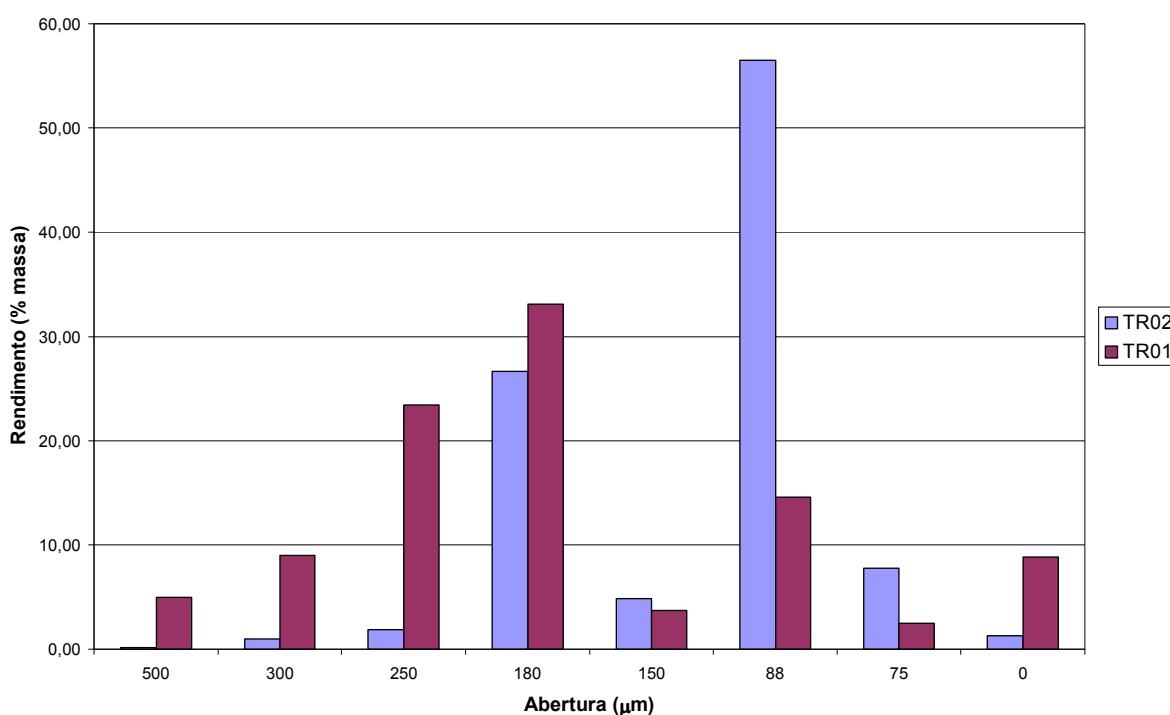


Figura 9 – Efeito da magnetita modificada (TR02) ou não (TR01) com ácido oleico na distribuição do tamanho das partículas poliméricas obtidas

A magnetita sintetizada sem modificação com ácido oleico torna mais difícil sua incorporação e também dificulta a sua dispersão nas partículas poliméricas, pois o material magnético tende a ficar mais na fase aquosa do que na fase orgânica. O fato mais comprobatório disto é a análise visual das resinas ao final da polimerização – ao contrário das partículas da amostra TR02, de tom bege claro (cor



semelhante à areia), as partículas da amostra TR01 contêm partículas brancas (provavelmente do polímero) e negras (material magnético não incorporado).

As imagens obtidas por microscopia ótica (Figura 10) utilizando luz refletida evidenciam as diferenças claras entre estas amostras: As resinas da amostra TR01 mostram-se aglomeradas e transparentes, com poucas esferas opacas, enquanto que as microesferas da resina TR02 são mais opacas e desaglutinadas. Isto reforça a idéia que a magnetita da amostra TR01 não foi incorporada na maioria das partículas e que a aglutinação de microesferas causou o tamanho maior e distribuído de forma mais aleatória.

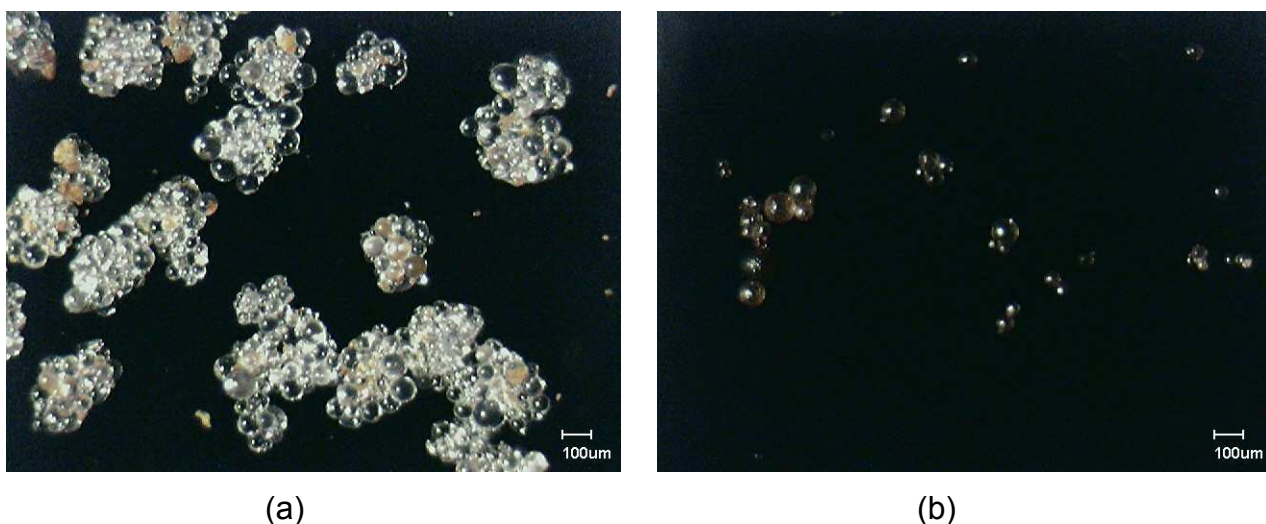


Figura 10 – Micrografias de microscopia ótica por luz refletida da amostra TR01 (a) e TR02 (b)

A análise termogravimétrica (Figura 11) mostra também que o resíduo restante do aquecimento da amostra TR01 é bem inferior ao da amostra TR02, comprovando o menor teor de material inorgânico incorporado. Lee et al. (2003) mostra que se pode fazer uma associação do teor de magnetita com o resíduo de TGA. Mesmo considerando que parte do resíduo seja devido ao resíduo de carbono do polímero, pode-se considerar que as diferenças encontradas entre as amostras sejam oriundas dos diferentes teores de magnetita incorporadas. As temperaturas de degradação são bem distintas.

Nestas e nas demais amostras foi identificada uma perda de massa após a degradação do polímero, que não pôde ser associada à oxidação do material magnético (pois nesse caso haveria um ganho de massa) nem à temperatura de Curie (transição ferrimagnética-paramagnética) da magnetita, que é de 585 °C

(Cullity, 1972). Como esta degradação ocorreu mesmo em amostras sem ácido oleico, a associação com este também foi descartada. Provavelmente alguma impureza do meio reacional teve sua degradação a esta temperatura, tendo em vista que a perda de massa é muito pequena em relação à do polímero. Há também em todas as amostras uma perda de massa na região próxima a 200 °C, provavelmente devido à umidade adsorvida na amostra.

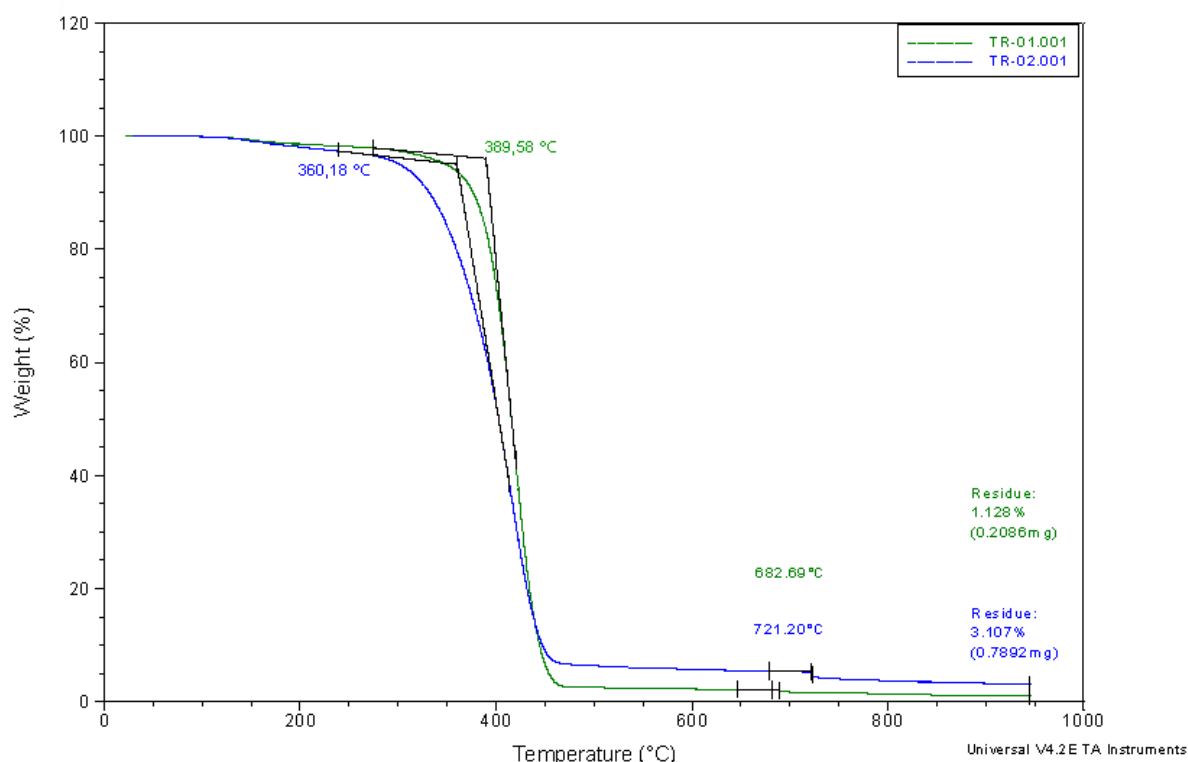


Figura 11 – Análise termogravimétrica das partículas poliméricas obtidas com magnetita modificada (TR02) ou não (TR01) com ácido oleico

A comparação das curvas de VSM das amostras TR01 e TR02 (Figura 12) evidencia a grande influência da presença de ácido oleico no material magnético, pois a amostra obtida sem ácido oleico (TR01) apresentou magnetização de saturação bem menor (cerca de um terço) do que a amostra obtida com ácido oleico (TR02). Ambas as amostras obtiveram magnetização de saturação baixa em comparação aos valores descritos como adequados na literatura (Conceição, 2007), que variam de 15 a 17 emu/g, porém são comparáveis com valores descritos por Lee et al. (2003), onde o teor de magnetita incorporada é da mesma ordem de grandeza (3% em massa).

Ambas as curvas obtiveram histerese próxima a zero, o que indica o superparamagnetismo do material magnético sintetizado por ambos os métodos, modificado ou não modificado com ácido oleico.

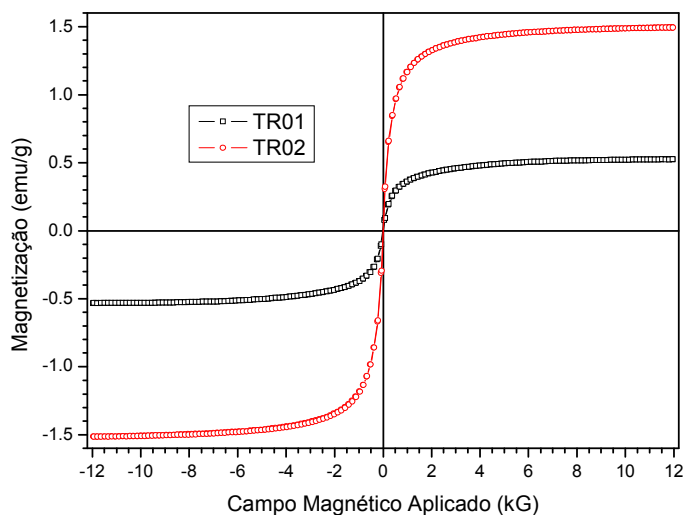


Figura 12 – Curvas de histerese obtidas por VSM para as partículas poliméricas sintetizadas com magnetita modificada (TR02) e não modificada (TR01) com ácido oleico

#### 4.2 Influência da Velocidade de Agitação

Outro parâmetro de síntese estudado nesta Dissertação foi a velocidade de agitação, sendo conhecido que, em uma polimerização em suspensão, quanto maior a velocidade de agitação mais partículas da fase dispersa são cisalhadas, formando assim gotículas menores – que formam resinas menores. A velocidade de agitação mínima escolhida foi de 480 rotações por minuto (rpm), na faixa de grandeza coerente com os valores citados na literatura (Conceição, 2007; Souza, 2006; Rabelo, 1993). A velocidade máxima testada foi de 720 rpm, pois era a velocidade máxima permitida antes que houvesse transbordamento do meio reacional do reator (o volume de reagentes escolhido foi de metade do reator, ou seja, 250 mL). Além destes dois valores, foi escolhido um valor médio de 600 rpm. As condições de cada polimerização são evidenciadas na Tabela 2.

As amostras TR02, TR17 e TR10 tiveram, respectivamente, a velocidade de agitação de 480, 600 e 720 rpm. Como os outros parâmetros de síntese foram

mantidos constantes, podemos deduzir que as mudanças significativas nas propriedades finais foram causadas principalmente por causa da variação neste parâmetro, desprezando fatores externos.

Tabela 2 – Parâmetros de síntese empregados no estudo da velocidade de agitação

Experimento	Velocidade de Agitação (rpm)	Teor Iniciador (%mol/mol)	Poli(álcool vinílico) (%m/m)	Magnetita modificada com ácido oleico
TR02	480	2	1	Sim
TR17	600	2	1	Sim
TR10	720	2	1	Sim

A primeira caracterização realizada após a síntese, a análise granulométrica, dá origem ao histograma granulométrico, que reproduz com bastante fidelidade, porém baixa precisão, a variação de tamanho de partículas dos copolímeros obtidos. Na Figura 13 podemos ver a influência da velocidade de agitação sobre a distribuição de tamanho de partículas poliméricas. É possível se verificar que a amostra TR02 possui a maior parte de suas partículas com tamanho entre 88 e 150  $\mu\text{m}$ , enquanto que as outras amostras tiveram a maior percentagem de suas partículas com tamanho inferior a 75  $\mu\text{m}$ .

Outro fato que pode ser observado na Figura 13, é que a amostra TR02 concentra a maior parte das partículas em duas faixas granulométricas, o que sugere uma distribuição bimodal, ou seja, há dois grupos distintos de partículas com tamanhos diferenciados, e entre eles, há uma faixa onde uma pequena porcentagem de partículas se concentra. As amostras TR17 e TR10 possuem um rendimento significativo e crescente em faixas granulométricas menores do que 150  $\mu\text{m}$ , sendo que não há variações significativas indicando distribuição bimodal. A concentração de partículas aumenta de forma gradativa até atingir a menor faixa de tamanho de partícula detectável pela análise.

A amostra TR02 possui mais de metade da massa de partículas concentrada entre 88 e 150  $\mu\text{m}$ , enquanto que a amostra TR17 possui uma quantidade significativamente menor na faixa abaixo de 75  $\mu\text{m}$ . A amostra TR10 possui uma quantidade maior de partículas concentradas na faixa de menor tamanho, comparável ao rendimento da amostra TR02. Estes resultados indicam que o

aumento da velocidade de agitação diminuiu o tamanho de partícula, bem como estreitou a distribuição dos diâmetros das microesferas. Isto se deve ao fato de que, com maior agitação, as gotículas formadas na suspensão serão menores – pois a energia cinética quebra partículas maiores – e mais uniformes, pois estarão mais bem distribuídas na fase dispersa.

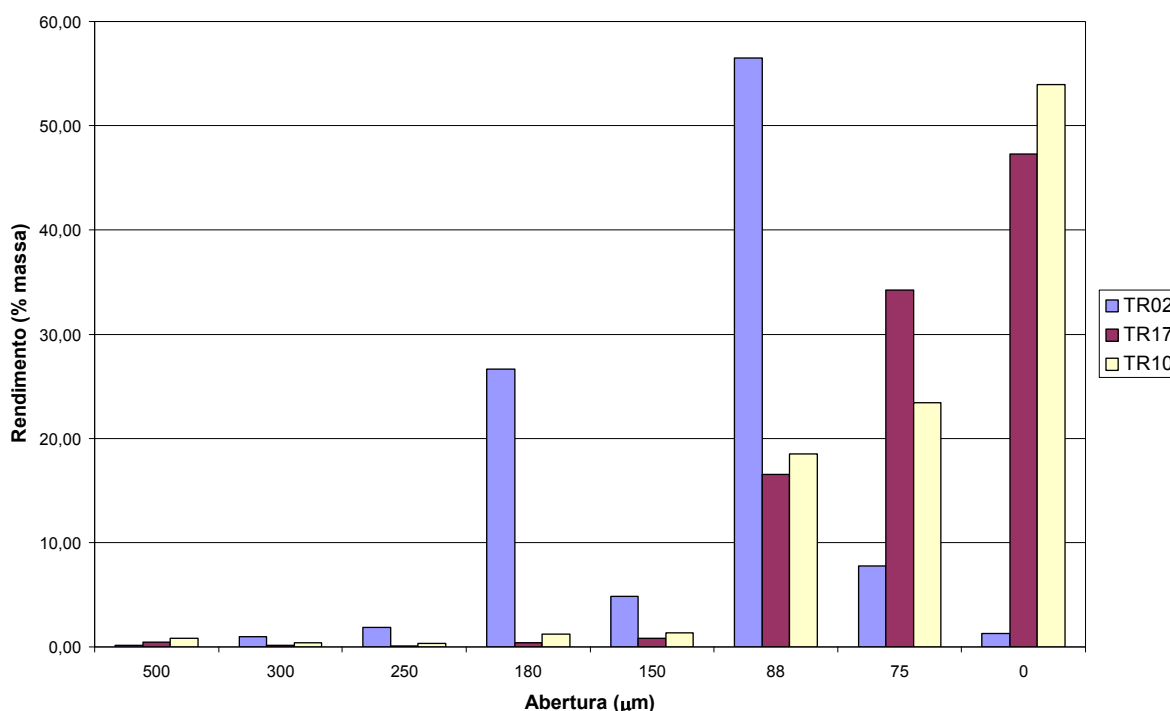


Figura 13 – Efeito da variação de velocidade de agitação na distribuição de tamanho de partículas poliméricas: TR02 a 480 rpm, TR17 a 600 rpm e TR10 a 720 rpm

As análises por microscopia ótica utilizando luz transmitida (Figura 14) evidenciam a diferença entre os tamanhos das partículas TR02 e TR17, sendo esta última bem menor do que a amostra anterior. A análise por luz transmitida mostra o tamanho das partículas, bem como o contorno destas, exibindo a esfericidade presente na maioria das amostras.

A análise termogravimétrica das amostras (Figura 15) mostrou que não houve nenhuma variação significativa nas temperaturas de degradação ou no teor de resíduo (magnetita) das três amostras. A temperatura de degradação variou cerca de 15 °C (5%) entre as três amostras, valor considerado aceitável pelo método. Foi considerado que o resíduo de degradação deve-se principalmente ao material inorgânico (magnetita) presente na amostra, sendo então relacionado ao teor de

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  incorporado. O valor do resíduo ficou em torno de 3%, mostrando que a incorporação de magnetita nestas amostras ficou bem abaixo do esperado (em torno de 9% da massa total).

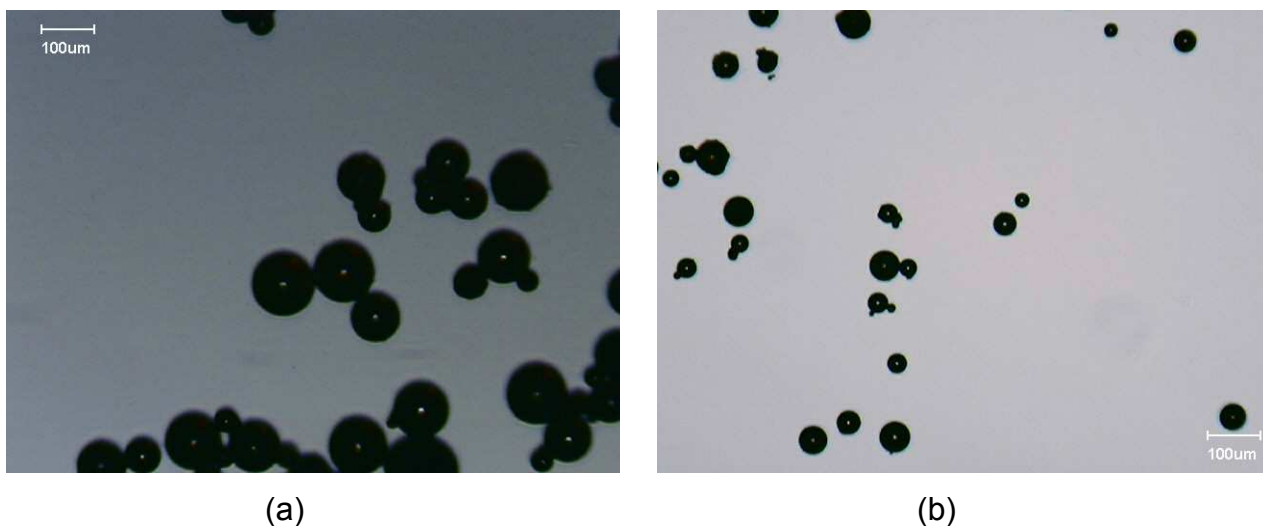


Figura 14 – Imagens de microscopia ótica por luz transmitida obtidas para as amostras TR02 (a) e TR17 (b)

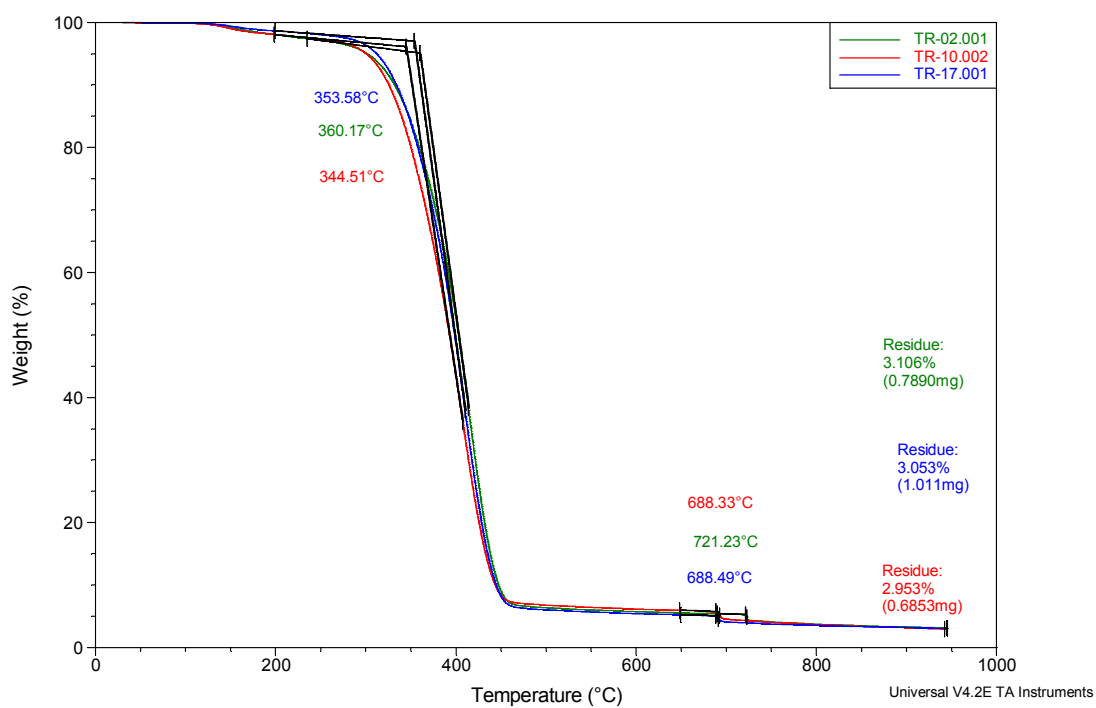


Figura 15 – Curvas de TGA obtidas para partículas poliméricas obtidas em diferentes velocidades de agitação

A análise das propriedades magnéticas das amostras (Figura 16) em questão mostra que as amostras com diferentes tamanhos de partícula, TR10 e TR17, obtiveram magnetização de saturação ligeiramente maior que a amostra TR02, fato provavelmente ligado ao fato de que, quanto menor o tamanho de partícula, maior a quantidade de partículas numa mesma massa de microesferas, e maior a quantidade de magnetita contida naquela massa (considerando o teor e o tamanho de magnetita constantes). Por isso, uma amostra com menor tamanho de partícula obtém melhores propriedades magnéticas, sendo que estas são medidas em relação à massa. As amostras obtiveram baixa histerese (magnetização residual menor que 0,1 emu/g) e os níveis de magnetização de saturação estão entre 1 e 2 emu/g, valor muito aquém das referências de literatura (Conceição, 2007), que varia de 15 a 17 emu/g, embora nestes trabalhos o teor de magnetita incorporada tenha sido bem maior.

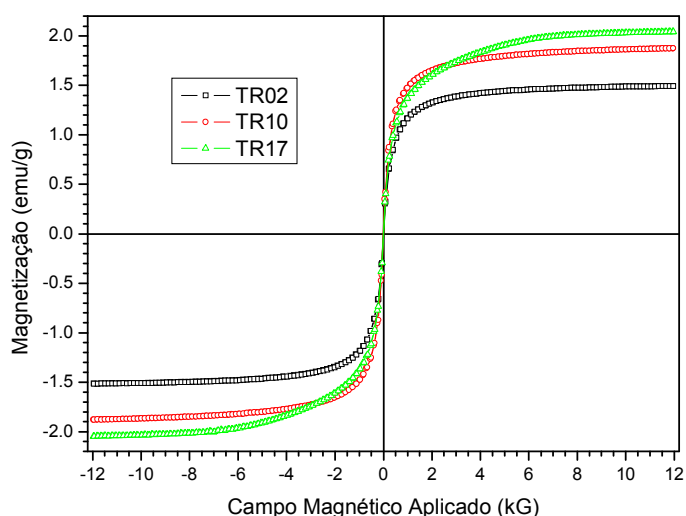


Figura 16 – Curvas de histerese obtidas por VSM para amostras obtidas com diferentes velocidades de agitação

#### 4.3 Influência do Teor de Agente de Suspensão

Outra variável estudada foi a concentração de agente estabilizador de suspensão, no caso o poli(álcool vinílico) (PVA). É conhecido que quanto maior a concentração deste agente, o coalescimento de partículas é evitado, assim sendo, mais estável será a suspensão (Rabelo, 1993). O teor de PVA mínimo escolhido foi

de 1%, usualmente descrito em trabalhos científicos nesta área, e os outros experimentos utilizaram teores de PVA de 2% e 3%, no máximo, pois foi verificado que concentrações maiores de PVA dificultam a sua solubilização na fase aquosa, e, conforme descrito na literatura (Rabelo, 1993), a completa dissolução é fundamental para obter-se uma suspensão estável. Isto ocorre porque o agente de suspensão deve se adsorver na superfície das gotas de monômero evitando a coalescência das mesmas. A Tabela 3 mostra as condições de síntese de cada amostra utilizada neste estudo.

Tabela 3 – Parâmetros de síntese no estudo do teor de agente de suspensão

Experimento	Velocidade de Agitação (rpm)	Iniciador (%mol/mol)	Poli(álcool vinílico) (%m/m)	Magnetita modificada com ácido oleico
TR02	480	2	1	Sim
TR05	480	2	2	Sim
TR18	480	2	3	Sim

Nas amostras TR02, TR05 e TR18 a quantidade relativa de PVA na fase aquosa foi variada de 1% a 3%. Observou-se que a viscosidade da suspensão formada aumentou acentuadamente. A dissolução completa de PVA foi uma dificuldade enfrentada na realização deste trabalho, pois foi verificado que determinadas amostras de PVA testadas demoravam a solubilizar ou mesmo não solubilizavam mesmo com 48 horas de agitação e 24 horas de aquecimento, em altos teores. Foi feita uma triagem e escolhida uma amostra de PVA que se solubilizou satisfatoriamente em todas as concentrações desejadas.

A Figura 17 mostra que a distribuição do tamanho de partículas é estreitada com o aumento da concentração de agente de suspensão até determinado ponto. A amostra TR05 tem mais de dois terços da massa de partículas na faixa de 88 a 150  $\mu\text{m}$ , sendo que esta tem 2% de PVA, enquanto que a amostra TR02, com 1% de PVA, possui dois picos significativos e menos de 60% da massa na mesma faixa de tamanho.

No entanto, a amostra TR18, contendo 3% de PVA, possui distribuição bem mais larga, com dois picos significativos de rendimento de amostras e praticamente um terço do rendimento concentrado na faixa de 180 a 250  $\mu\text{m}$  (a faixa com o maior



rendimento). A distribuição segue o padrão bimodal da amostra TR02, com concentração de partículas em faixas de tamanho ainda maior do que esta.

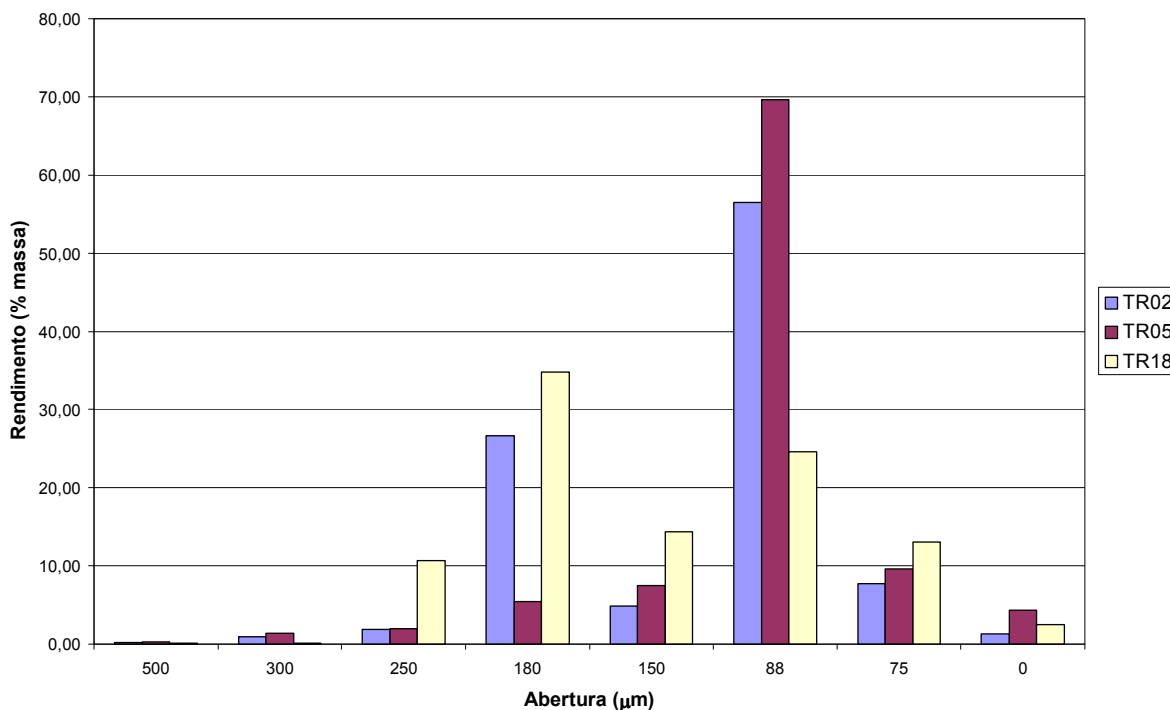


Figura 17 – Efeito da variação de teor de PVA na distribuição de tamanho de partícula: TR02 (1%), TR05 (2%) e TR18 (3%)

O estreitamento da distribuição do tamanho de partículas está relacionado com o aumento da estabilidade da suspensão, consequência do maior teor de PVA. O agente de suspensão polimérico tem como função estabilizar as gotículas de material orgânico na suspensão aquosa, mantendo as gotículas distantes evitando que se aglomerem (efeito estérico) e formem gotas maiores de monômeros (o que acarretaria em partículas poliméricas maiores). O aumento da concentração de estabilizador aumenta a taxa de adsorção deste e a viscosidade da fase aquosa, o que reduz o agregamento de gotas de monômero e reduz o tamanho de partícula (Liu X. et al., 2003). Porém, a presença de grandes teores de material polimérico pode ter um efeito contrário, tendo em vista que a solução de PVA está saturada. A quantidade excessiva de PVA pode levar ao agregamento das partículas formadas. Este fato pode explicar porque a amostra TR18, com maior teor de PVA, exibiu perfil de tamanho de partículas mais aleatório e com maiores rendimentos em frações de maiores tamanhos. Esta amostra mostrou também uma maior dificuldade de

lavagem com água (etapa anterior à filtração), por conta do alto teor de PVA na água de lavagem.

As análises de densidade aparente mostraram que não houve variação significativa entre as amostras. (Tabela 4).

Tabela 4 – Resultados de densidade aparente comparando diferentes teores de PVA

Amostra	Teor de PVA (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )
TR02	1	0,58
TR05	2	0,58
TR18	3	0,57

Como pode ser observado na Figura 18 na amostra TR18 apresentou teor de resíduo inferior ao das demais amostras. Este resíduo pode ser atribuído ao teor de magnetita incorporado no copolímero (Lee et al., 2003). A temperatura de degradação não apresenta variação significativa dentre as amostras estudadas.

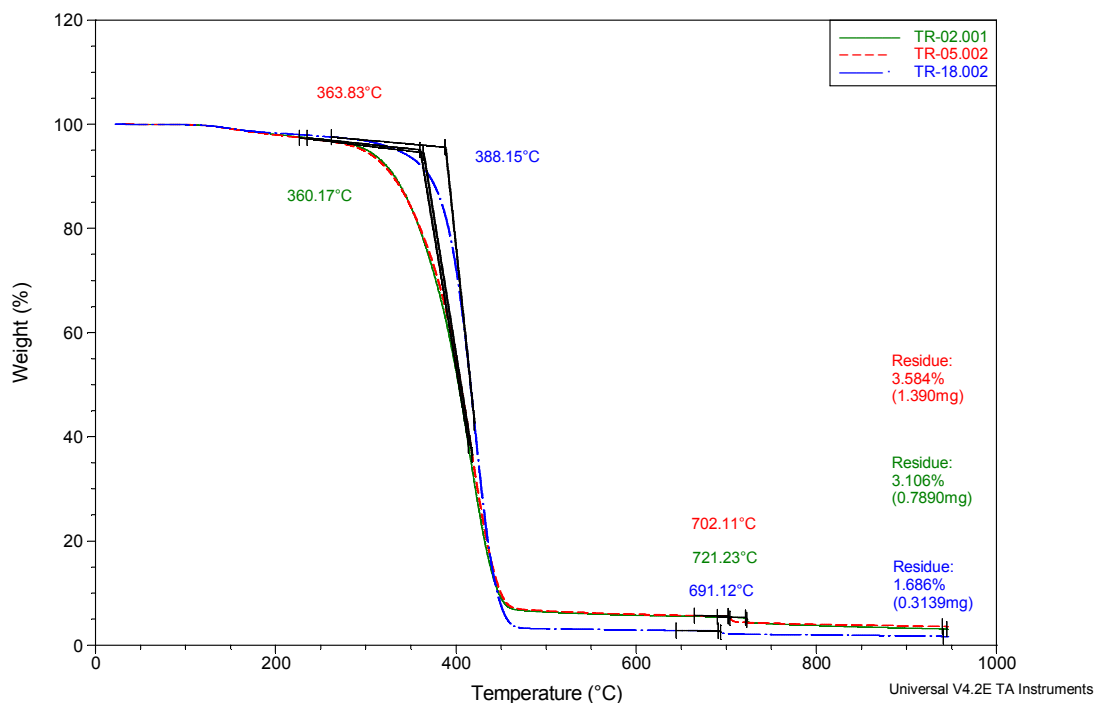


Figura 18 – Curvas de TGA obtidas para partículas poliméricas obtidas com diferentes teores de PVA

As amostras TR02 e TR05 obtiveram magnetização de saturação (Figura 19) maior que a amostra TR18, pois esta teve o teor de material magnético menor que as outras. Quanto à histerese, novamente as amostras estudadas apresentaram baixos valores de magnetização residual, indicando seu superparamagnetismo. Os valores de magnetização residual foram da mesma ordem das outras amostras, com exceção da amostra TR18, bem menor que as outras duas, fato explicado pela sua baixa incorporação de material magnético.

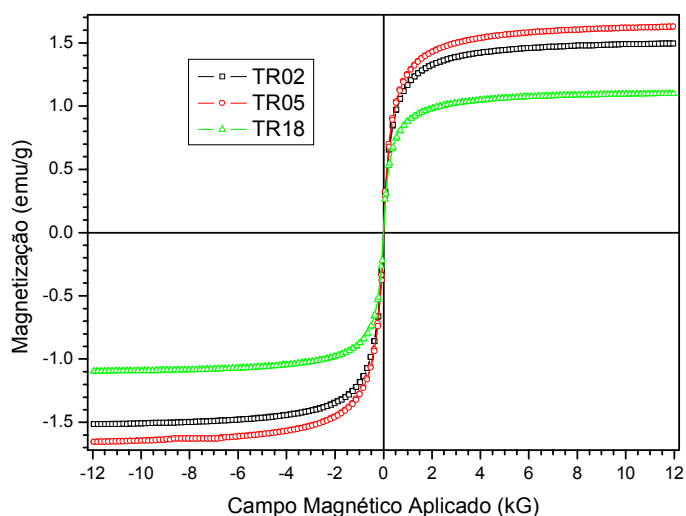


Figura 19 – Efeito da variação de teor de PVA nas curvas de VSM

#### 4.4 Influência do Teor de Iniciador

O teor de iniciador utilizado também afeta as propriedades finais das resinas, tendo em vista que, quanto maior o seu teor, maior a concentração instantânea de radicais oligoméricos, e maior também a taxa de associação destes, resultando numa rápida coagulação de núcleos instáveis (Liu X., 2003). No caso, foi estudada a percentagem de peróxido de benzoíla adicionada ao meio reacional. O menor valor de teor de iniciador adicionado foi 2% em base molar (considerando o número de mols de estireno e divinilbenzeno), pois é o valor de grandeza usualmente observada nas referências (Rabelo, 1993; Souza, 2006); foram utilizados também 4% e 6%, pois há relatos na literatura (Conceição, 2007) de que a magnetita seja um inibidor da reação de polimerização radicalar, pois uma parcela do iniciador é

consumida sem que haja efetivamente iniciação de uma cadeia polimérica. A Tabela 5 mostra as condições empregadas.

Tabela 5 – Parâmetros de síntese no estudo do teor de iniciador

Experimento	Velocidade de Agitação (rpm)	Peróxido de benzoíla (%mol/mol)	Poli(álcool vinílico (%m/m)	Magnetita modificada com ácido oleico
TR02	480	2	1	Sim
TR07	480	4	1	Sim
TR19	480	6	1	Sim

A Figura 20 mostra que o aumento da concentração de iniciador, até certo ponto, estreita a distribuição do tamanho de partículas. A amostra TR07, com 4% de iniciador, possui distribuição bem mais estreita que a TR02, com 2%. Mais de três quartos da massa de partículas se concentra na faixa de 88 a 150  $\mu\text{m}$ .

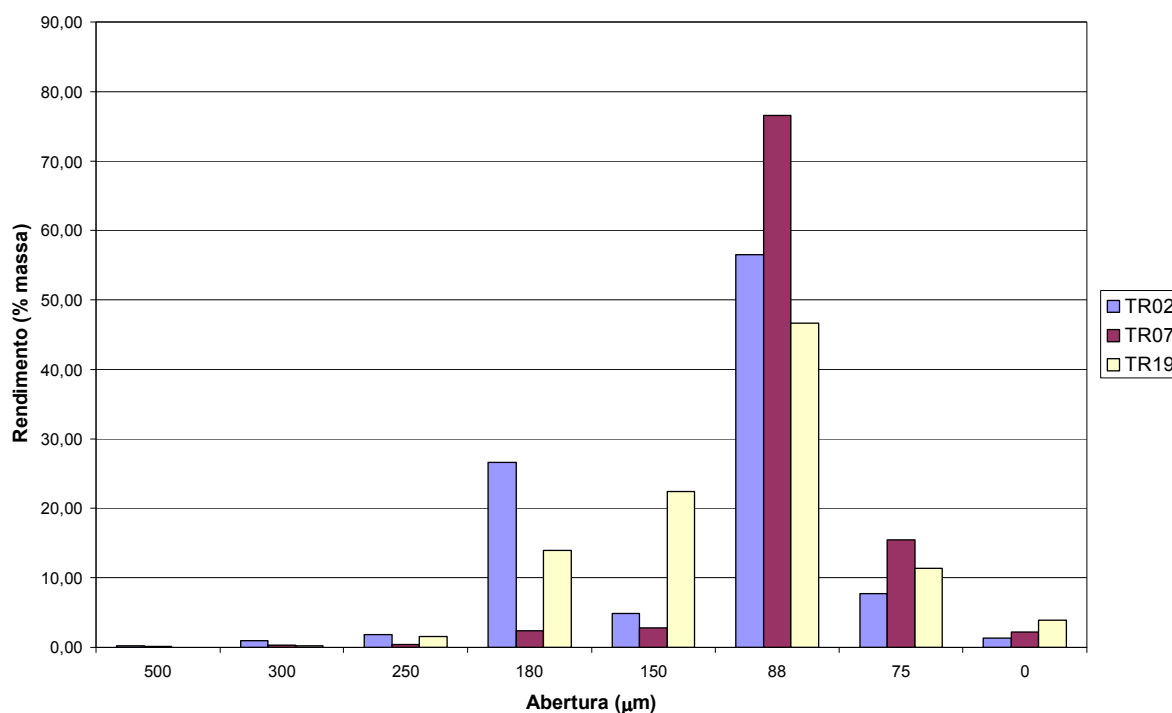


Figura 20 – Efeito da variação de teor de iniciador na distribuição de tamanho de partícula: 2% (TR02), 4% (TR07) e 6% (TR19)

A amostra TR19, no entanto, mesmo tendo maior teor de iniciador, possui distribuição bem mais larga, com menos de metade do rendimento concentrado na faixa de 88 a 150  $\mu\text{m}$  (a faixa contendo o maior rendimento). Mesmo assim, a

distribuição segue o aumento gradativo, tanto em faixas maiores, quanto em menores, não seguindo o padrão bimodal da amostra TR02.

O aumento da concentração de iniciador causa o aumento instantâneo da concentração de radicais oligoméricos, que por consequência aumenta a taxa de associação dos oligômeros e a taxa de coagulação de partículas instáveis, resultando em tamanhos de partícula maiores (Liu X. et al., 2003). A distribuição de tamanho das partículas, no entanto, diminui quando o teor de iniciador aumenta de 2% a 4%; porém esta distribuição aumenta com teor de 6% de iniciador, fato de acordo com a teoria de Liu X. et al. A causa da distribuição mais estreita na amostra TR07 pode ser atribuída ao fato de 4% ser o teor ótimo de iniciador para a o sistema em questão, valor abaixo do qual pode haver poucos radicais e a terminação por junção de cadeias ser o mecanismo de terminação mais predominante, explicando a maior agregamento na amostra TR02 em relação à amostra TR07.

Novamente a análise de densidade aparente (Tabela 6) mostra que amostras de distribuição mais estreita (no caso, TR07) possuem menor densidade aparente, e amostras de distribuição mais larga, como a amostra TR19, apresentam menor densidade, por conta do seu menor empacotamento.

Tabela 6 – Comparação dos resultados de densidade aparente de amostras com teores de iniciador diferente

Amostra	Teor de Iniciador (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )
TR02	2	0,58
TR07	4	0,58
TR19	6	0,53

As três amostras apresentaram temperaturas de degradação concordantes na análise de TGA (Figura 21). O valor ligeiramente menor (5%) observado para a amostra TR19 está dentro do erro da determinação. Pode-se dizer que o teor de iniciador não tem efeito significativo sobre a estabilidade térmica dos polímeros formados ou sobre a quantidade de material inorgânico incorporado.

Os resultados de análise das propriedades magnéticas das amostras (Figura 22) mostram um comportamento inesperado onde a amostra TR07, com maior distribuição de partículas, obteve o pior resultado de magnetização de saturação, porém um dos menores de magnetização residual (baixa histerese). A amostra TR19, obteve maior magnetização de saturação do que as outras amostras. Esta

amostra obteve a maior magnetização de saturação de todas apresentadas no trabalho, porém como o teor de magnetita no material é bem pequeno (3% em massa), este valor fica bem abaixo do valor apresentado para magnetita pura na literatura, de 92 emu/g (Cullity, 1972).

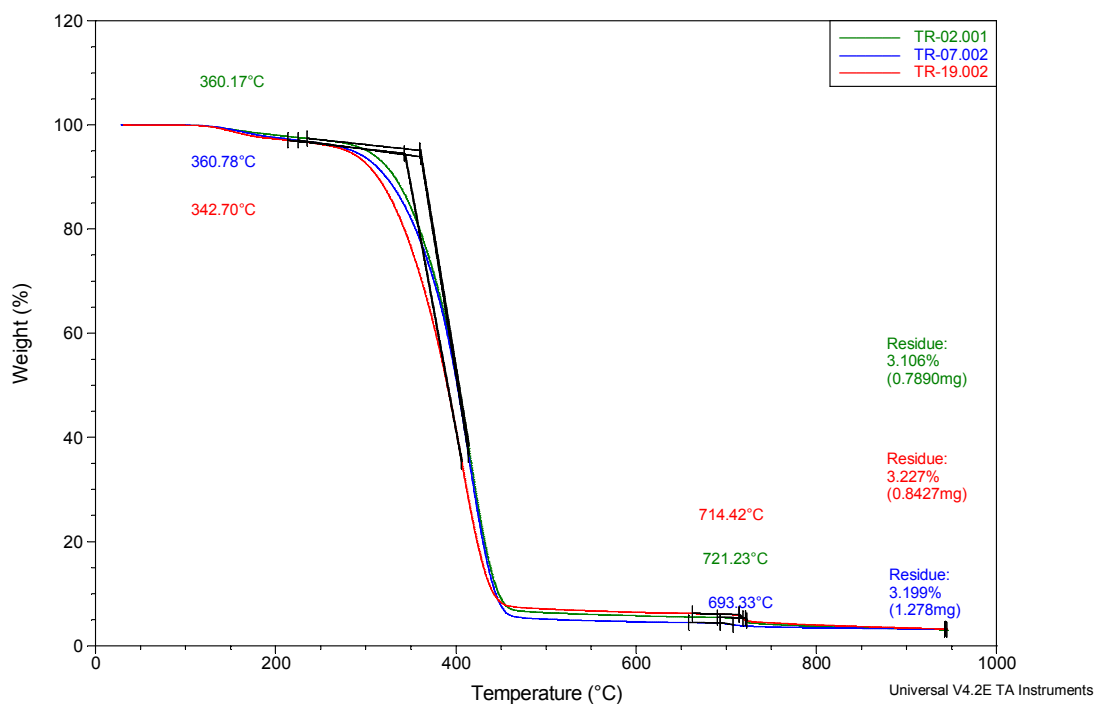


Figura 21 – Curvas de TGA obtidas para partículas poliméricas sintetizadas com diferentes teores de iniciador (TR02: 2%; TR07: 4% e TR19: 6%)

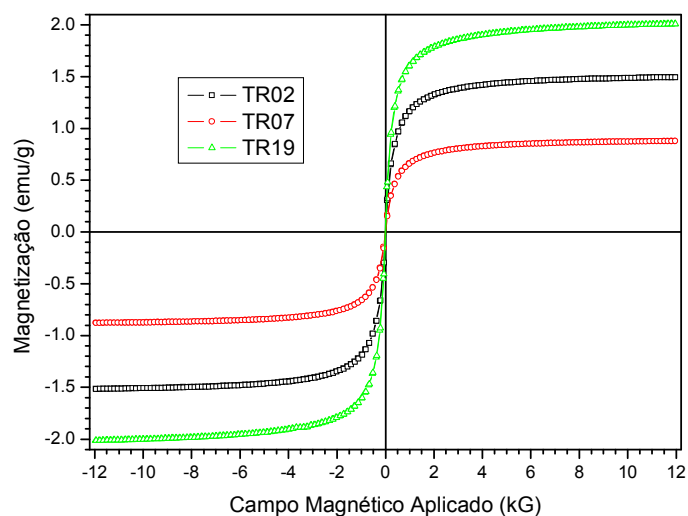


Figura 22 – Curvas de VSM das amostras obtidas com diferentes teores de iniciador

## 5 CONCLUSÕES

- A velocidade de agitação influenciou principalmente no tamanho das partículas poliméricas obtidas. Em maiores velocidades foram obtidas partículas de menor tamanho e com distribuição de tamanho de partículas mais estreita.
- Os teores de iniciador e de agente de suspensão influenciaram acentuadamente na distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados.
- A utilização de magnetita modificada com ácido oleico foi determinante para a obtenção de partículas poliméricas com maior teor de magnetita e, conseqüentemente, maior magnetização de saturação.
- Foram obtidos materiais com comportamento superparamagnético.

## 6 SUGESTÕES

- Empregar um planejamento de experimentos de modo a otimizar os trabalhos experimentais, permitindo avaliar diversas variáveis simultaneamente e também a interação entre estes fatores, de modo a obter-se um melhor resultado de otimização da síntese.
- Aprofundar o estudo da modificação da magnetita sintetizada e da incorporação desta no meio reacional, de modo a avaliar se as condições reacionais (atmosfera, temperatura, etc.) influenciam no material. A síntese de magnetita pode afetar diretamente a distribuição dos tamanhos de cristais magnéticos e inclusive suas propriedades magnéticas.



## 7 REFERÊNCIAS

APBLETT, A. W.; AL-FADUL, S. M.; TRAD, T. *Removal of petrochemicals from water using magnetic filtration*. Disponível em: <[http://ipec.utulsa.edu/Conf2001/apblett\\_101.pdf](http://ipec.utulsa.edu/Conf2001/apblett_101.pdf)> Acessado em 15/02/2006.

ASUA, J. M. Emulsion polymerization: from fundamental mechanisms to process developments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, p. 1025-1041, 2004.

BOURKE, M.; WRIGHT, P.; DUNN, M.; BLATTMAN, J. *Use of a magnetic ion exchange resin for the removal of dissolved organic carbon to allow compliance with the EPA's D/DBP rule at the NETMWD WTP*. Disponível em: <[http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/SC\\_AWWA\\_05\\_Paper.pdf](http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/SC_AWWA_05_Paper.pdf)> Acessado em 16/06/2006.

BOZHINOVA, D. Magnetic carrier technology – a perspective for the production of new industrial biocatalysts. *Jahrgang*, Heft 4, p. 32-40, 2002.

BOZHINOVA, D.; GALUNSKY, B.; YUEPING, G.; FRANZREB, M.; KÖSTER, R.; KASCHE V. Evaluation of magnetic polymer micro-beads as carriers of immobilized biocatalysts for selective and stereoselective transformations. *Biotechnology Letters*, v. 26, p. 343-350, 2004.

CADEE, K.; O'LEARY, B.; SMITH, P.; SLUNJSKI, M.; BOURKE, M. *World's first magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) water treatment plant to be installed in Western Australia*. Disponível em: <[http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/Worlds\\_First\\_AWWA\\_2000.pdf](http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/Worlds_First_AWWA_2000.pdf)> Acessado em 28/05/2008.

CHEN, S. H.; YEN, Y. H.; WANG, C. L.; WANG, S. L. *Reversible immobilization of lysozyme via coupling to reversibly soluble polymer*. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 33, p. 643-649, 2003.

CONCEIÇÃO, B. M. *Preparação e caracterização de microesferas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno*. Dissertação (Mestrado em Química, Área de Concentração: Polímeros). Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

COSTA, M. A. S. *Efeito de doadores de elétrons em catalisadores Ziegler-Natta à base de  $TiCl_3$  para Polimerização de Propileno*. Tese (Doutorado em Ciência de Polímeros). Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. S.n. Philippines: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1972. 666 p.

FEARING, D. A.; BANKS, J.; GUYETAND, S.; EROLES, C. M.; JEFFERSON, B.; WILSON, D.; HILLIS, P.; CAMPBELL, A. T.; PARSONS, S. A. Combination of ferric and MIEX<sup>®</sup> for the treatment of a humic rich water. *Water Research*, v. 38, p. 2551-2558, 2004.

GASKIN, D. J. H.; STARCK, K.; TURNER, N. A.; VULFSON, E. N. Phage display combinatorial libraries of short peptides: ligand selection for protein purification. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 28, p. 766-772, 2001.

GÓMEZ-LOPERA, S. A.; PLAZA, R. C.; DELGADO, A. V. Synthesis and characterization of spherical magnetite/biodegradable polymer composite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, p. 40-47, 2001.

GUO, Z.; BAI, S.; SUN, Y. Preparation and characterization of immobilized lipase on magnetic hydrophobic microspheres. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 32, p. 776-782, 2003.

HORÁK, D.; LEDNICKÝ, F.; PETROVSKÝ, E.; KAPIČKA, A. Magnetic characteristics of ferromagnetic microspheres prepared by dispersions polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, p. 341-348, 2004.

HUBER, D. L.; VENTURINI, E. L.; MARTIN, J. E.; PROVENCIO, P. P.; PATEL, R. J. Synthesis of highly magnetic iron nanoparticles suitable for field structuring using a  $\beta$ -diketone surfactant. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 278, p. 311-316, 2004.

KAMINSKI, M. D.; XIE, Y.; PATEL, S.; ALIM, A.; CHEN, H.; SULLIVAN, V. S.; FINCK, M. R.; MERTZ, C. J.; RIFFLE, J. S.; GUY, S. G.; ROSENGART, A. J. *Variables in the synthesis of quality biodegradable magnetic microspheres*.

Disponível em: <<http://www.cmt.anl.gov/nanomedicine/posters/biodegradable-microspheres.pdf>> Acessado em 04/07/2005.

KONERACKÁ, M.; KOPCANSKY, P.; ANTALÍK, M.; TIMKO, M.; RAMCHAND, C. N.; LOBO, D.; MEHTA R. V.; UPADHYAY, R.V. Immobilization of proteins and enzymes to fine magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 201, p. 427-430, 1999.

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.; DING, X.; ZHENG, Z.; PENG, Y.; LONG, X.; WANG, X.; CHAN, A.; YIP, C. Synthesis of novel magnetic polymer microspheres with amphiphilic structure. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, p. 1879–1884, 2003

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, 2004.

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, 2005.

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 microbeads. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 265, p. 98-105, 2005.

MARTIN, C.; CUELLAR, J. Synthesis of a novel magnetic resin and the study of equilibrium in cation exchange with amino acids. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 475-485, 2004.

MARTIN, C.; CUELLAR, J. Synthesis of poly(styrene-co-divinylbenzene)-stainless steel beads through a factorial design of experiments. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 2093-2103, 2004.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. Mag-17, n. 2, p. 1247-1248, 1981.

MUNRO, P. A.; DUNNILL, P.; LILLY, M. D. Magnetic particles as supports in immobilized enzyme reactions. *IEEE Transaction on Magnetism*, v. Mag-11, n. 5, p. 1573-1575, 1975.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. 768 p.

PORTER, J.; PICKUP, R. W. Separation of natural population of coliform bacteria from freshwater and sewage by magnetic-bead cell sorting. *Journal of Microbiological Methods*, v. 33, p. 221-226, 1998.

RABELO, D. *Formação da Estrutura Porosa em copolímeros à base de Estireno e Divinilbenzeno*. Tese (Doutorado em Ciência de Polímeros). Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.

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, 2004.

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. *Material Letters*, v. 58, p. 3001-3006, 2004.

SCHÄFER, A. I.; WAITE, T. D. *Removal of endocrine disrupters in advanced treatment - the Australian approach*. Disponível em: <[http://www.iwahq.org.uk/documents/ed\\_workshop/05.pdf](http://www.iwahq.org.uk/documents/ed_workshop/05.pdf)> Acessado em 13/11/2004.

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

ŠPANOVÁ, A.; HORÁK, D.; SOUDKOVÁ, E.; RITTICH, B. Magnetic hydrophilic methacrylate-based polymer microspheres designed for polymerase chain reactions applications. *Journal of Chromatography B*, v. 800, p. 27-32, 2004.

TANYOLAÇ, D.; ÖZDURAL, A. R. Preparation of low-cost magnetic nitrocellulose microbeads. *Reactive & Functional Polymers*, v. 45, p. 235-242, 2000.

TIMKO, M.; KONERACKÁ, M.; KOPCANSKÝ, P.; RAMCHAND, C.N.; VÉKAS, L.; BICA, D. Application of magnetizable complex systems in biomedicine. *Czechoslovak Journal of Physics*, v. 54, Suppl. D, p. 599-606, 2004.

WANG, Y.; FENG, L.; PAN C. Characterization and Magnetic Properties of P(St-co-4VP) Metal Microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 70, p. 2307-2312, 1998.

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

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

XIE, X.; ZHANG, X.; ZHANG, H.; CHEN, D.; FEI, W. Preparation and application of surface-coated superparamagnetic nanobeads in the isolation of genomic DNA. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 277, p. 16-23, 2004.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; FELINTO, M. C. F. C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 152-156, 2002.

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, 2005.

YAZDANKHAH, S. P.; SORUM, H.; LARSEN, H. J. S.; GOGSTAD, G. Use of magnetic beads for Gram staining of bacteria in aqueous suspension. *Journal of Microbiological Methods*, v. 47, p. 369-371, 2001.

# 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](#)