



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Cristiane Nunes da Costa

**Síntese e caracterização de copolímeros à base de poli(metacrilato de metila) e
divinilbenzeno com propriedades magnéticas**

Rio de Janeiro

2010

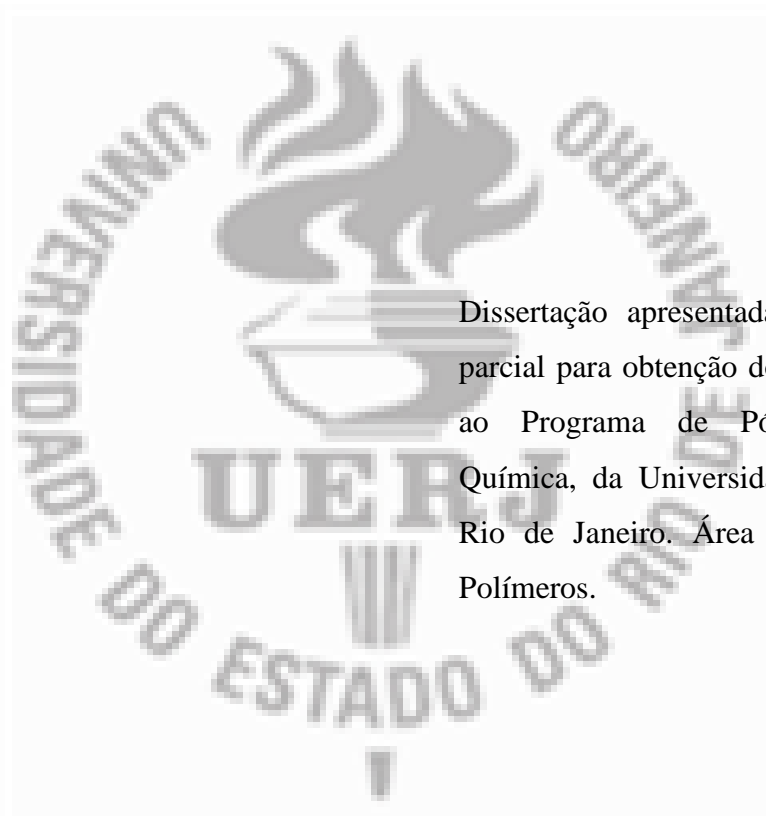
Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Cristiane Nunes da Costa

Síntese e caracterização de copolímeros à base de poli(metacrilato de metila) e divinilbenzeno com propriedades magnéticas



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Polímeros.

Orientador: Professor Dr. Marcos Antonio da Silva Costa (DPQ/IQ/UERJ).

Rio de Janeiro

2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C837 Costa, Cristiane Nunes da.
Síntese e caracterização de microesferas poliméricas à base de metacrilato de metila e divinilbenzeno. / Cristiane Nunes da Costa. - 2010.
102 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.

CDU541.6

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

Assinatura

Data

Cristiane Nunes da Costa

Síntese e Caracterização de copolímeros à base de poli(metacrilato de metila) e divinilbenzeno com propriedades magnéticas

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

Aprovado em: 14 de julho de 2010

Banca Examinadora:



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



Prof. Dr. Edwin Gonzalo Azero Rojas
UNIRIO



Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães
IQ/UERJ

Rio de Janeiro

2010

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Newton e Lúcia por serem exemplos de persistência, pelos ensinamentos e amor que sempre me dedicaram.

À minha filha Mariana, por fazer cada minuto da minha vida um momento feliz.

Ao companheiro Marco Antonio Alves da Silva com quem compartilho idéias, amizade e amor.

Aos meus irmãos Cláudio e Carmen pelo incentivo, amor, carinho e compreensão em todas as horas desta jornada

AGRADECIMENTOS:

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa por permitir caminhar ao seu lado durante todo esse tempo.

As amigas Lidiane Dias Mazzaro, Ingrydi Santos Lopes e Grazziele Lopes pelo incentivo e companheirismo nesta árdua jornada. Amo Vocês!

À Química Rita Maria Pinho Sá do Laboratório de Caracterização Instrumental (IQ/UERJ) pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

À Química Mônica do Laboratório de Caracterização Instrumental (IQ/UERJ) pelas análises termogravimétricas (TGA).

Ao Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva do Instituto de Ciência Exatas da Universidade de Itajubá pelas análises de propriedades magnéticas.

À Química Maria Elena Arcanjo do Laboratório de Caracterização Instrumental (IQ/UERJ) pelas análises de absorção atômica.

Ao Técnico Alan Cesar do Laboratório de Microscopia do Hospital Pedro Ernesto pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Químico Eduardo Castello Branco do Laboratório de Caracterização Instrumental (IQ/UERJ) pelas análises de ASAP e CHNS.

Voe livre e feliz além de aniversários e através do sempre. Haveremos de nos encontrar outra vez, sempre que desejarmos, no meio da única comemoração que não pode jamais terminar.

Richard Bach

Resumo da Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

Síntese e caracterização de copolímeros à base de poli(metacrilato de metila) e divinilbenzeno com propriedades magnéticas

Cristiane Nunes da Costa

Julho de 2010

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa

Nesta dissertação, foram sintetizados copolímeros à base de poli(metacrilato de metila) (PMMA), divinilbenzeno (DVB) com propriedades magnéticas pela técnica de polimerização em suspensão. O material utilizado para conferir propriedade magnética foi o ferro. Foi estudada a influência das variáveis reacionais para a formação de microesferas (ordem de adição das fases orgânica e aquosa e a dispersão do ferro antes e após a pré-polimerização), o efeito da concentração de ferro adicionado na polimerização, a influência da razão molar MMA/DVB na formação do copolímero, o efeito do tipo de agente de suspensão e a velocidade de agitação para a síntese dos copolímeros. Os copolímeros foram caracterizados quanto à morfologia, estabilidade térmica, teor de ferro incorporado, distribuição de tamanho de partículas, propriedades magnéticas, área superficial, volume e tamanho de poros. As análises de propriedades magnéticas mostraram que os materiais obtidos não apresentaram ciclos de histerese, estando assim próximos de um material com propriedades superparamagnéticas, com magnetização de saturação entre 8,0 e 13,0 emu/g. Os copolímeros sintetizados com velocidade de agitação 500 RPM, temperatura de 90 °C, tempo de polimerização de 24h, monômeros MMA/DVB 50/50 (% molar); razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa 1/3, diluente heptano, grau de diluição 100% apresentaram melhor controle morfológico, melhor magnetização de saturação, tamanho de partículas menores e maior tamanho de poros.

ABSTRACT

In this dissertation, copolymers based on methyl methacrylate (MMA) and divinylbenzene (DVB) with magnetic properties were synthesized by suspension polymerization. It was employed iron as magnetic material. The influence of reaction variables for the microspheres's formation as order of addition of the organic and aqueous phases, dispersion of iron before and after pre-polymerization, iron concentration added to the polymerization, MMA/DVB molar ratio, type of suspending agent and stirring speed were studied. The copolymers were characterized with respect to morphology, thermal stability, the amount of iron incorporated, particle size distribution, magnetic properties, surface area and volume and size of pores. The materials obtained showed no hysteresis loops, standing near a material which superparamagnetic with saturation magnetization between 8.0 and 13.0 emu / g. The copolymers with agitation speed 500 RPM, temperature of 90 °C, curing time of 24 hours, molar ratio MMA / DVB = 50/50 (mol%); volume ratio organic phase/aqueous phase = 1/3, heptane and 100% degree of dilution showed better morphologic control, better saturation magnetization, smaller particle size and larger pores.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de atuação do ácido oléico nas partículas de ferro.....	28
Figura 2 – Retículo cristalino do óxido espínélio.....	29
Figura 3 – Magnetômetro de amostra vibrante.....	33
Figura 4 – Representação do ciclo de histerese.....	33
Figura 5 – Representação gráfica dos isotermas de adsorção, quantidade adsorvida versus pressão relativa P/P_0 do tipo I ao IV conforme classificação Brauner, Diming, Deming & Teller.....	38
Figura 6 – Representação esquemática da reação de polimerização de MMA e DVB.....	58
Figura 7 – Micrografia de microscopia ótica da superfície externa do copolímero de MMA/DVB sem material magnético.....	59
Figura 8 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero de MMA/DVB sem material magnético (aumento de 350x).....	60
Figura 9 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero de MMA/DVB sem material magnético (aumento de 1000x).....	60
Figura 10 – Espectro de infravermelho do ácido oleico puro.....	61
Figura 11 – Espectro de infravermelho do ferro sem tratamento com ácido oleico.....	62
Figura 12 – Espectro de infravermelho do ferro tratado com ácido oleico.....	62
Figura 13 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero, aumento de 20x, do copolímero obtido adicionando a fase orgânica sobre a fase aquosa.....	65

Figura 14 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero, aumento de 20x, do copolímero obtido adicionando a fase aquosa sobre a fase orgânica.....	66
Figura 15 – Distribuição do tamanho de partículas do copolímero obtido pela adição da fase orgânica sobre a fase aquosa.....	66
Figura 16 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero, aumento de 20x, do copolímero sintetizado antes da etapa de pré-polimerização.....	68
Figura 17 – Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados variando a quantidade de ferro adicionada na polimerização.....	69
Figura 18 – Curva de TG do copolímero sintetizado sem ferro (branco).....	70
Figura 19 – Curva de TG do copolímero sintetizado com 5% de ferro adicionado (em função da quantidade de monômeros).....	71
Figura 20 – Curva de TG do copolímero sintetizado com 7,5% de ferro adicionado em (função da quantidade de monômeros).....	71
Figura 21 – Curva de TG do copolímero sintetizado com 15 % de ferro adicionado em (função da quantidade de monômeros).....	72
Figura 22 - Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 2,5 % de ferro.....	73
Figura 23 - Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 5,0 % de ferro	73
Figura 24 - Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 7,5% de ferro.....	74

Figura 25 - Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 10,0 % de ferro	74
Figura 26 - Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 15,0% de ferro	75
Figura 27 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero sem adição de ferro, aumento de 1000x.....	76
Figura 28 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero com 7,5% de ferro, aumento de 3000X.....	76
Figura 29 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero com 15 % de ferro adicionado, aumento de 3000x.....	77
Figura 30 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero sem adição de ferro, aumento de 1000x.....	78
Figura 31 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero com 7,5% de ferro, aumento de 3000x.....	78
Figura 32 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero com 15,0% de ferro, aumento de 3000x.....	79
Figura 33 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 2,5% de ferro	81
Figura 34 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 5,0% de ferro.....	81
Figura 35 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 7,5% de ferro.....	82

Figura 36 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 10,0% de ferro.....	82
Figura 37 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 15,0% de ferro adicionado.....	83
Figura 38 – Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados em função da razão molar de monômeros.....	84
Figura 39 – Micrografia de microscopia ótica, aumento 20x, do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 75/25%.....	85
Figura 40 - Micrografia de microscopia ótica, aumento 20x, do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 25/75%.....	86
Figura 41 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero sintetizado com razão molar MMA/DVB 25/75% e 7,5% de ferro, aumento de 3000x.....	87
Figura 42 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero sintetizado com razão molar MMA/DVB 25/75% e 7,5% de ferro, aumento de 3000x.....	88
Figura 43 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com MMA/DVB razão molar 25/75 e 7,5% de ferro.....	89
Figura 44 - Isoterma de adsorção de nitrogênio dos copolímeros sintetizados com diferentes razões molares MMA/DVB: a) 25/75 % e 7,5% de ferro; b) 50/50 % e 7,5% de ferro; c) 50/50 % sem adição de ferro.....	91
Figura 45 –Curva de TG do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 25/75%.....	92

Figura 46 –Influência do tipo de agente de suspensão na distribuição de tamanho de partículas poliméricas.....	94
Figura 47 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, dos copolímeros sintetizados com gelatina,	95
Figura 48 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com PVA.....	95
Figura 49 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 2-Hidroxietilcelulose.....	96
Figura 50 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com PVA.....	97
Figura 51 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com hidroxicelulose.....	97
Figura 52 – Influência da velocidade de polimerização sobre a distribuição de tamanho de partículas.....	101
Figura 53 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com velocidade de agitação de 500 RPM.....	102
Figura 54 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com velocidade de agitação de 400 RPM.....	102
Figura 55 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero obtido com velocidade de 500 RPM, aumento de 3000x: superfície externa (a) e superfície externa (b).....	103
Figura 56 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM, aumento de 3000x.....	104

Figura 57 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM.....105

Figura 58 - Isoterma de adsorção do copolímero de MMA/DVB obtido com velocidade de agitação 500RPM.....107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de solubilidade de Hildebrand.....	58
Tabela 2 – Resultado das análises gravimétrica por combustão (análise elementar).....	63
Tabela 3 – Influência da ordem de adição da fase orgânica e da fase aquosa.....	64
Tabela 4 - Influência da dispersão do ferro antes e após a pré-polimerização sobre o aspecto morfológico das partículas obtidas.....	67
Tabela 5 - Influência do teor de ferro adicionado na polimerização sobre o teor de ferro incorporado, o aspecto morfológico das partículas e o rendimento da reação de polimerização.....	69
Tabela 6 – Resultados de magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercividade.....	80
Tabela 7 – Influência da razão molar MMA/DVB na reação.....	88
Tabela 8 – Influência da razão molar MMA/DVB na área superficial, volume e tamanho do poro das partículas poliméricas obtidas.....	90
Tabela 9 – Efeito do tipo de agente de suspensão na síntese dos copolímeros.....	93
Tabela 10 – Influência do agente de suspensão na magnetização de saturação, magnetização remanescente e na coercividade dos copolímeros de MMA/DVB.....	98
Tabela 11- Avaliação do efeito da velocidade de agitação sobre o rendimento da reação, o teor de ferro incorporado e a morfologia do copolímero formado.....	100

Tabela 12 – Influência da velocidade de reação na magnetização de saturação, magnetização remanescente na coercividade dos copolímeros de MMA/DVB.....106

Tabela13 – Influência da velocidade de agitação na área superficial, volume e tamanho do poro.....107

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação BET.....	53
Equação 2 – Equação para determinação da área específica.....	53
Equação 3 – Determinação do volume de poros.....	54
Equação 4 – Determinação do diâmetro médio dos poros.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS

AO – Ácido oléico

BET – Método matemático determinado por Braunauer, Emmett & Teller, utilizado no cálculo da determinação da área superficial

BJH – Método matemático determinado por Barret, Joyner e Halenda, utilizado no cálculo da distribuição de tamanho de poros

BPO – peróxido de benzoíla

DTG – Termogravimetria derivada

DVB – Divinilbenzeno

Emu - Unidade do momento magnético(unidade eletromagnética)

FA – Fase aquosa

Fe₂O₃ – Magmita

Fe₃O₄ – Magnetita

FeAO – Ferro modificado com ácido oléico

FO – Fase orgânica

FTIR – infravermelho por transformada de Fourier

H – Ciclo de histerese

H_C – Força Coercivo ou coercividade

HEC – 2-hidroxietilcelulose

HEP – heptano

M – Magnetização

Emu/g – Unidade de magnetização

MIEX – Resina magnética de troca iônica

MMA – Metacrilato de metila

MO – Microscopia ótica

M_R – Magnetização remanescente ou reminiscência

M_S – Magnetização de saturação

PVAI – Poli(álcool vinílico)

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

T_c – Temperatura de transição

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TG – Termogravimetria

TGA – análise termogravimétrica

TOL – Tolueno

VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

δ – Parâmetro de solubilidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Processos de polimerização	23
2.1.1. <u>Polimerização em massa-suspensão ou semi-suspensão</u>	25
2.1.2. <u>Polimerização inversa</u>	25
2.1.3. <u>Polimerização em suspensão-emulsão</u>	25
2.1.4. <u>Polimerização em dispersão</u>	25
2.1.5. <u>Polimerização em micro-suspensão</u>	26
2.1.6. <u>Polimerização em emulsão</u>	26
2.2. Incorporação das partículas magnéticas em microesferas poliméricas	27
2.3. Estrutura e propriedade das ferritas	28
2.3.1. <u>Estrutura cristalina</u>	28
2.3.2. <u>Magnetismo e materiais magnéticos</u>	30
2.3.3. <u>Comportamento magnético</u>	30
2.3.4. <u>Materiais diamagnéticos</u>	31
2.3.5. <u>Materiais paramagnéticos</u>	31
2.3.6. <u>Materiais ferromagnéticos</u>	31
2.3.7. <u>Materiais antiferromagnéticos e ferromagnéticos</u>	32
2.4. Técnicas de caracterização	32
2.4.1. <u>Análises das propriedades magnéticas</u>	32
2.4.2. <u>Magnetômetro de amostra vibrante</u>	33
2.4.3. <u>Espectroscopia Mössbauer</u>	35
2.4.4. <u>Análises morfológicas e distribuição de tamanho de partículas</u>	35
2.4.5. <u>Determinação da área específica. e tamanho de poros</u>	37
2.4.6. <u>Análises térmicas</u>	40
2.4.7. <u>Análises da distribuição de tamanho de partículas</u>	40
2.5. Principais aplicações das microesferas poliméricas com propriedades magnética	41
3. OBJETIVOS	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. Produtos químicos	46

4.2. Equipamentos	46
4.3. Procedimentos	48
4.3.1. <u>Revestimento do ferro com ácido oléico</u>	49
4.3.2. <u>Polimerização em semi-suspensão</u>	49
4.3.2.1. Preparo da fase aquosa	49
4.3.2.2. Preparo da fase orgânica	50
4.3.2.3. Polimerização em suspensão convencional	50
4.3.2.4. Purificação dos copolímeros	50
4.3.3. <u>Caracterização dos copolímeros</u>	51
4.3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho	51
4.3.3.2. Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura	51
4.3.3.3. Espectroscopia de absorção atômica	51
4.3.3.4. Propriedades magnéticas	52
4.3.3.5. Estabilidade Térmica	52
4.3.3.6. Determinação da área superficial e porosidade	52
4.3.3.7. Determinação do volume de poros	54
4.3.3.8. Determinação do diâmetro médio dos poros	55
4.3.3.9. Análise gravimétrica por combustão (análise elementar)	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. Materiais a base de metacrilato de metila e divinilbenzeno	58
5.2. Modificação da superfície do ferro pelo ácido oleico	61
5.3. Influência das variáveis reacionais para a formação de microesferas	63
5.3.1. <u>Influência da ordem de adição da fase orgânica e da fase aquosa</u>	63
5.3.2. <u>Influência da dispersão do ferro após a pré-polimerização</u>	67
5.4. Efeito da concentração de ferro adicionado na polimerização	68
5.5. Influência da razão molar MMA/DVB na formação do copolímero de metacrilato de metila e divinilbenzeno	84
5.6. Efeito do tipo de agente de suspensão na síntese dos copolímeros	93
5.7. Efeito da velocidade de agitação na síntese dos copolímeros	99
6. CONCLUSÕES	108
7. SUGESTÕES	109
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1- INTRODUÇÃO

Microesferas poliméricas magnéticas são partículas esféricas formadas por uma matriz polimérica e um material magnético inorgânico na sua superfície ou no seu interior. É constituída, normalmente, por um núcleo com propriedades magnéticas envolvido por uma fina camada polimérica que tem por finalidade evitar que o material magnético se deteriore por oxidação.

O núcleo magnético é constituído por um material inorgânico como Fe_2O_4 , Fe_2O_3 , ferro, níquel e cobalto, e podem se apresentar como partículas micrométricas ou nanométricas (LEE *et al*, 2002).

As microesferas poliméricas magnéticas têm despertado grande interesse e aplicação nos campos da biotecnologia e da medicina nos últimos anos, uma vez que podem ser separadas e recolhidas do meio com a aplicação de um campo magnético. Sua utilização obedece ao fenômeno de adsorção, similar às microesferas poliméricas não magnéticas, onde substâncias são retiradas do meio por um adsorvente sólido. São adequadas para aplicação nas áreas de isolamento de células, imobilização e purificação de enzimas e proteínas, suporte para drogas no tratamento de células alvo e remoção de contaminantes orgânicos na fase aquosa (YUAN, 2007)

A literatura apresenta diferentes tipos de polímeros naturais e sintéticos para preparar polímeros magnéticos. Os copolímeros à base de estireno (STY) e divinilbenzeno (DVB), principal agente formador de ligações cruzadas ou reticulantes, são os mais utilizados. O aumento da reticulação proporciona uma maior resistência à oxidação e uma maior rigidez da estrutura, o que dificulta a difusão no interior da resina reduzindo a cinética química (modificação química) e física (adsorção) (LEE, 1995).

O estireno atua como “espaçador” no copolímero, aumentando o espaço entre a reticulação, e favorece interações do orbital p-p como analitos orgânicos que possuem anéis benzênicos. Além disso, os copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno possuem estabilidade hidrolítica, isto é, não se decompõem em água, eficiência e simplicidade de síntese, o que permite obter materiais com características físicas adequadas ao processo de adsorção.

Entretanto, as aplicações destes copolímeros estão restritas devido ao seu caráter estritamente hidrofóbico, o que limita o contato com superfícies aquosas (SOARES, 2008).

O método mais comumente utilizado para aumentar a hidrofiliabilidade das resinas estireno-divinilbenzeno é a adição de grupos funcionais hidrofílicos ou unidades polares em suas cadeias poliméricas (grupos funcionais como: carboxilas, hidroxi-metilenos e sulfônicos) (HUCK, 2000).

Recentemente, adsorventes poliméricos vêm sendo muito utilizados para remoção de derivados fenólicos de efluentes industriais, por sua fácil regeneração, estabilidade mecânica e alta capacidade de remoção. A família de adsorventes poliméricos do tipo éster acrílico tem demonstrado ser efetiva na remoção de derivados fenólicos, através da formação de ligações de hidrogênio do grupo hidroxila do composto fenólico e o carbonila fixado na matriz polimérica do adsorvente. (BINGJUN, 2008).

Copolímeros reticulados, com elevada área específica, à base de íons carboxilatos, têm sido utilizados como adsorventes em meio aquoso, por apresentarem caráter hidrofílico devido à presença de unidades polares em suas cadeias poliméricas, que permitem aplicações em processos de troca iônica e de adsorção (KÜCÜK, 1995)

Entre os polímeros carbonilados, destacam-se os sintetizados os poliésteres, principalmente os acrilatos e metacrilatos, sendo este último de melhor hidrofiliabilidade. Essas resinas combinam a presença de um monômero polar que promove interações hidrofílicas (metacrilato), e o monômero reticulante (divinilbenzeno), o qual auxilia no aumento da porosidade e reticulação do polímero.

Os copolímeros sintetizados com metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB) são mais utilizados na remoção de íons; tratamento de efluentes líquidos, purificação e remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas e separação de mistura de íons (SOARES, 2008).

A copolimerização de metacrilato de metila (MMA) com divinilbenzeno (DVB) aumenta a estabilidade térmica do polímero, quando comparado com o poli(metacrilato de metila) (PMMA), onde o mesmo é decomposto completamente a temperatura de 450°C. quando o copolímero é submetido a alta temperatura, primeiramente é degradada a carbonila do metacrilato a aproximadamente 280 °C, e a porção reticulada do divinilbenzeno permanece intacta. A mesma só começa a degradar a temperatura de 485 °C. A estabilidade térmica dos copolímeros pode estar condicionada a dois fatores: disposição do metacrilato na cadeia polimérica e a reticulação da resina. (UHL *et al.*, 2000).

As microesferas poliméricas magnéticas podem exibir propriedades superparamagnéticas, isto é, apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético sem, contudo, permanecerem magnéticas, quando da remoção do mesmo (FERREIRA *et al.*, 2007).

A tecnologia que usa microesferas poliméricas magnéticas funcionalizadas vem sendo considerada uma inovação tecnológica com grande potencial na recuperação de metais, na descontaminação de efluentes, no tratamento de rejeitos, no processamento de materiais radioativos ou em diferentes segmentos industriais.

A separação magnética tem se destacado por ser um processo físico que separa constituintes de uma mistura com base na susceptibilidade magnética dos materiais. As partículas magnéticas são recobertas por um polímero funcionalizado, ou quimicamente modificado, para uso específico na remoção de contaminantes dos efluentes. O mecanismo tem início quando as partículas poliméricas magnéticas são colocadas em ambientes contendo metais em baixas concentrações (10^{-4} a 10^{-8} mol.L⁻¹), que precisam ser removidos, é feita em função da susceptibilidade magnética das partículas, quando um campo magnético é aplicado. A solução resultante isenta dos íons metálicos poderá ser reutilizada ou descartada no ambiente. As partículas poliméricas superparamagnéticas que contém os íons metálicos adsorvidos na sua superfície podem ser imobilizadas e armazenadas como rejeito, ou podem ser reutilizadas após a remoção dos íons metálicos da sua superfície (CAMILO, 2006).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a síntese e a caracterização de copolímeros à base de metacrilato de metila e divinilbenzeno com propriedades magnéticas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A literatura apresenta uma variedade de técnicas de polimerização para produção de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas. Para sintetizar estes materiais, processos de polimerização heterogêneos são os mais utilizados, pois permitem que a manipulação do produto final seja mais eficiente. As técnicas mais utilizadas são os processos de polimerização em suspensão, em emulsão e evaporação de solventes. Cada processo apresenta características peculiares, permitindo assim obtenção de resinas com propriedades variadas, para diferentes aplicações (MACHADO, *et al.*, 2007).

2.1. Processos de polimerização

Em 1967, Kun & Kunin propuseram um mecanismo para a formação da estrutura porosa em microesferas poliméricas sem propriedades magnéticas obtidas por polimerização em suspensão. O mecanismo proposto foi descrito como um processo em três estágios. Na polimerização dos monômeros em suspensão aquosa, cada gota de fase orgânica (monômeros e diluentes) pode ser considerada como uma polimerização em massa individual que resulta em uma pérola de copolímero. Durante os primeiros estágios da polimerização, formam-se cadeias poliméricas com grupos vinila pendentes. Com o decorrer da polimerização, são formados microgéis com ligações cruzadas intramoleculares e cadeias lineares de alto peso molecular que são ainda solúveis no sistema monômero-diluyente. Em seguida, ocorre uma separação de fases inicial que origina uma fase rica em copolímero e uma fase diluyente com baixa concentração de polímero. Os monômeros ficam distribuídos entre as duas fases. Como os microgéis precipitados são constituídos de cadeias de polímero bastante solvatadas e com baixo grau de ligações cruzadas, eles podem se comportar como líquidos. Desse modo, a tensão interfacial na fase rica em polímero precipita na forma de microgéis esféricos. Em uma dada conversão, ocorre a macrogelação, isto é, a interligação dos microgéis. O primeiro estágio na formação da estrutura macroporosa é, portanto, a produção e aglomeração de microesferas do tipo gel. O segundo estágio do processo é a interligação das microesferas através da polimerização dos monômeros que solvatam as cadeias poliméricas. Embora as características dos poros dependam da formação das microesferas no primeiro estágio, a estrutura não-gel é formada somente no segundo estágio. Durante esse estágio, a concentração

de monômeros na fase diluente sofre uma redução considerável e os aglomerados de microesferas ficam separados por gotas de diluente. No terceiro estágio, o monômero residual pode ser polimerizado pelo aquecimento da mistura reacional para remoção do diluente por destilação (FILHO, 2004).

A polimerização em suspensão é caracterizada por um ou mais monômeros insolúveis em um solvente considerado como fase contínua (geralmente água). É iniciada via radicais livres, a partir da decomposição térmica de um iniciador solúvel na fase orgânica (um ou mais monômeros). A mistura é dispersa por meio de forte agitação mecânica sob a forma de gotas em uma fase aquosa contendo pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes). Essas gotas são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa e em seguida para uma partícula de polímero sólida (MACHADO, *et al.*, 2007).

Os estabilizantes impedem a coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa e também a sua fragmentação. As estruturas morfológicas formadas dependem da afinidade termodinâmica do diluente pelo copolímero. Se o diluente apresentar afinidade pelo copolímero, na etapa de separação de fases, as cadeias poliméricas e os núcleos se tornam menos emaranhados e as microesferas mais solvatadas se apresentam menos compactadas, originando um maior número de poros de tamanho pequeno. Com a diminuição do poder solvatante do diluente nesta etapa de separação de fases, as cadeias se tornam menos inchadas e mais emaranhadas originando microesferas mais compactas, aumentam o espaço entre os aglomerados de microesferas (macroporos) e o tamanho dessas esferas (CARDOSO, *et al.*, 2004).

Os principais problemas encontrados nesta técnica são a larga distribuição de tamanho de partículas obtidas, o aumento das massas molares médias e a aglomeração da fase orgânica (SANTOS, *et al.*, 2005).

Os agentes de suspensão mais utilizados são o poli(álcool vinílico), a poli(vinilpirrolidona), a gelatina e a hidroxietilcelulose. Entre os sais e óxidos inorgânicos mais usados estão o sulfato de cálcio, o ortofosfato de cálcio, o carbonato de cálcio e o cloreto cúprico. O poli(álcool vinílico) é obtido pela hidrólise total do poli(acetato de vinila). Portanto, é pressuposto, que os grupos acetato tenham afinidade pela fase monomérica dispersa e as hidroxilas tenham maior afinidade pela fase aquosa. Logo, o grau de hidrólise e o número e tamanho dos segmentos hidrofílico e hidrofóbico são responsáveis pela estabilidade da suspensão (NEVES, 2001). A seguir são mostrados alguns tipos de polimerização em suspensão.

2.1.1. Polimerização em massa-suspensão ou semi-suspensão

A polimerização em massa ocorre em duas fases. Na primeira é realizada uma polimerização em massa (pré-polimerização com uma mistura do monômero e iniciador). Após uma conversão de 25-30%, a mistura reacional é conduzida para um reator contendo água e estabilizante (agente de suspensão). A polimerização segue até a conversão desejada.

Esta técnica pode minimizar problemas associados com a transferência de massa no estágio inicial da polimerização em suspensão, resultando em um estreitamento da distribuição de tamanho das partículas poliméricas finais. (MACHADO, *et al.*, 2007; SANTOS, *et al.*, 2005, LENZI, *et al.*, 2004; CARDOSO, 2004).

2.1.2. Polimerização inversa

É a Polimerização em suspensão onde os monômeros são solúveis em água e dispersas em uma matriz orgânica contínua. Essas dispersões são termodinamicamente instáveis, necessitando de agitação contínua e agente estabilizantes. Normalmente, se inicia a reação com um radical livre formado a partir da decomposição térmica de um azo composto (MACHADO, *et al.*, 2007; SANTOS, *et al.*, 2005, LENZI, *et al.*, 2004; CARDOSO, 2004).

2.1.3. Polimerização em suspensão-emulsão

Este processo combina diferentes processos heterogêneos de polimerização, utiliza as vantagens dos processos de polimerização em suspensão e emulsão, produzindo partículas com morfologia casca-núcleo e/ou distribuição de massas molares bimodais. Um núcleo rígido é formado através das partículas obtidas pela polimerização em suspensão. A casca é porosa e é resultante do processo em emulsão.

A morfologia casca-núcleo pode ser usada como suporte de enzimas em aplicações biotecnológicas, recheio de colunas cromatográficas, suporte para catalisadores, etc. (MACHADO, *et al.*, 2007; SANTOS, *et al.*, 2005, LENZI, *et al.*, 2004; CARDOSO, 2004).

2.1.4. Polimerização em dispersão

É um sistema inicialmente homogêneo e torna-se heterogêneo por que o polímero formado durante a polimerização é insolúvel no solvente. As partículas do polímero

produzido são estabilizadas pela ação do agente estabilizante da suspensão. (MACHADO, *et al.*, 2007; SANTOS, *et al.*, 2005; LENZI, *et al.*, 2004; CARDOSO, 2004).

2.1.5. Polimerização em micro-suspensão

Apresenta características semelhantes a um processo em suspensão, porém atingindo conversões similares às do processo em emulsão. (MACHADO, *et al.*, 2007; SANTOS, *et al.*, 2005; LENZI, *et al.*, 2004; CARDOSO, 2004).

2.1.6. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão utiliza na maioria das vezes, água como agente dispersante, pois esta apresenta a vantagem de não ser tóxica, possuir condutividade térmica elevada, permitir a solubilização de sais e possuir um baixo custo.

O monômero apresenta pouca solubilidade na fase aquosa e incha o polímero formado. Quando se mistura água e monômero, o sistema apresenta duas fases e quando se agita esse sistema a fase orgânica encontrar-se-á na forma de gotas dispersas na fase aquosa contínua.

O emulsificante (surfactante) promove à estabilidade coloidal às partículas de polímeros. Após uma determinada concentração de emulsificante são formados agregados de emulsificante, denominado micelas. Nas micelas, os grupos hidrofílicos se orientam em direção na fase aquosa e os grupos hidrofóbicos se dirigem para o interior.

Os iniciadores são solúveis na fase aquosa e, quando adicionado ao sistema, inicia a decomposição e a geração de radicais, a uma velocidade que dependerá da natureza química do iniciador, do pH do meio e da temperatura do sistema (SAYER, 2010).

Inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômeros dissolvidos e pela fase aquosa. Com a adição de iniciador solúvel na fase aquosa, a polimerização se inicia e surge uma nova fase: as partículas de polímero (nucleação micelar) inchadas por emulsificante. No decorrer da reação, uma quantidade crescente de emulsificante é requerida para estabilizar as partículas de polímero em crescimento, até o esgotamento das micelas indicando o final do período de nucleação micelar. Finalmente, as gotas de monômero também desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero dissolvido nas partículas de polímero. Nesta etapa, como a concentração do monômero nas partículas decresce, ocorre um aumento da viscosidade das partículas (efeito gel) que promove um aumento do número médio de radicais

por partícula e, conseqüentemente, resulta no aumento da velocidade de polimerização. (SAYER, 2010.). O principal problema enfrentado por esta técnica está no controle da distribuição das massas molares do produto final e a manutenção da estabilidade do látex formado (LENZI, *et al.*, 2004).

2.2. Incorporação das partículas magnéticas em microesferas poliméricas

Entre as técnicas de polimerização existentes, uma das mais utilizadas para o preparo de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas é a técnica de polimerização em suspensão, pois é de fácil execução e possibilita o controle da área superficial e da estrutura porosa.

Para a introdução do material magnético na matriz polimérica via polimerização em suspensão, duas técnicas têm sido largamente utilizadas. Na primeira, o material magnético é disperso na fase orgânica (monômero + iniciador) (CHEN, 2008).

Os monômeros utilizados no processo de polimerização podem ser divididos em dois tipos: monômeros hidrofílicos e monômeros hidrofóbicos. Os monômeros hidrofílicos têm boa compatibilidade com Fe_3O_4 magnético e pode ser misturado diretamente com os monômeros. Monômeros hidrofóbicos têm uma má compatibilidade com partículas inorgânicas hidrofílicas. Assim, partículas de Fe_3O_4 magnético são tratadas lipofílicamente, com ácido gorduroso, como ácido oleico, antes da polimerização (BO, *et al.*, 2007). O ácido oleico é um surfactante e contém cargas na superfície, possui uma cadeia alquílica lipofílica (alifática) com afinidade por solvente, prevenindo aglomeração das partículas do material magnético. Após a estabilização com surfactantes, as partículas podem ser transferidas para a fase orgânica (HORÁK, *et al.*, 2003).

A Figura 1 mostra o esquema de atuação do ácido oleico nas partículas de ferro. O ácido oleico é um ácido graxo e desempenha o papel de prevenir a aglomeração das partículas de ferro, que são atraídas por ligações metálicas. A modificação da superfície do ferro por adsorção de moléculas pode permitir a dispersão das partículas em diferentes meios, dependendo do tipo de ácido graxo utilizada no processo. Moléculas surfactantes (tensoativos) que possuem um grupo polar em uma das extremidades, geralmente um íon carboxilato ou grupo amina, e uma cadeia apolar a ele ligada, adsorvem as partículas com o grupo polar, deixando a cadeia apolar voltada para o solvente, o que permite que as microesferas sejam dispersas em solventes apolares e que não se aglomerem graças ao estereoimpedimento (CONCEIÇÃO, 2007).

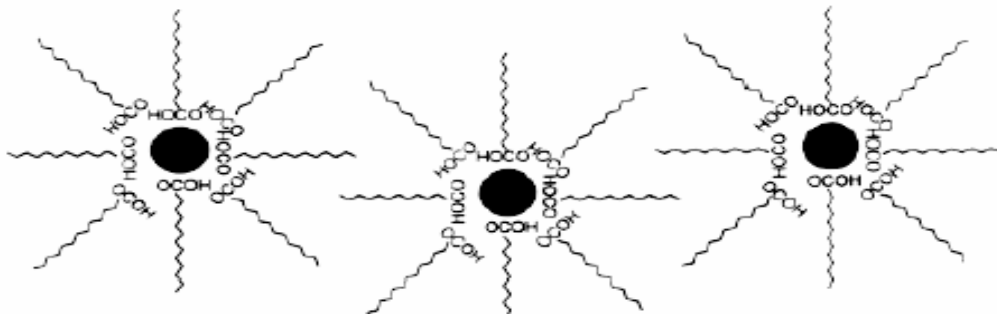


Figura 1: Esquema de atuação do ácido oleico nas partículas de ferro (CONCEIÇÃO, 2007)

Com esta técnica, é possível obter polímeros magnéticos do tipo *core-shell*, ou seja, o núcleo é constituído por um material magnético e a concha por polímero. As partículas de material magnético podem também estar dispersas na matriz polimérica.

A segunda técnica consiste em se preparar uma matriz polimérica, como por exemplo, copolímero de estireno e divinilbenzeno, sulfonar esse polímero e fazer a troca iônica nos grupos sulfônicos para a introdução do material magnético desejado. Essa técnica apresenta como vantagem o controle morfológico das esferas, pois o material magnético não está presente durante sua formação, como na técnica anterior. No entanto, o material magnético fica localizado na superfície da matriz polimérica, tornando-se susceptível a processos de oxidação durante sua utilização. (CONCEIÇÃO, 2007).

2.3. Estrutura e propriedades das ferritas

2.3.1. Estrutura Cristalina

Ferritas são óxidos em geral magnéticos, compostos por átomos de Fe^{3+} e um metal divalente (M^{2+} : Mn, Ni, Co, Zn, Fe) dentro de uma estrutura de empacotamento cúbico de átomos de oxigênio. Esses óxidos podem ser do tipo espinélio normal, espinélio inverso ou espinélio misto, dependendo se a sua distribuição de cátions segue ou não a distribuição do mineral espinélio, de fórmula MgAl_2O_4 (JACINTO, 2007).

A Figura 2 representa o retículo cristalino de um óxido espinélio de aproximadamente 2 vezes uma célula unitária (a célula unitária tem aresta de aproximadamente 0,8 nm). No mineral espinélio os íons Al^{3+} ocupam os sítios octaédricos e os íons de magnésio ocupam os

sítios tetraédricos. Sua estrutura se caracteriza em uma célula unitária com 32 átomos de oxigênio em um empacotamento cúbico compacto, gerando 64 interstícios de simetria tetraédrica designados pela letra A e 32 sítios de simetria octaédrica designados pela letra B. Desses 64 sítios, apenas 8 são ocupados (1/8) e dos sítios B apenas 16 são preenchidos, metade dos 32 sítios. Desse modo, nas ferritas do tipo espinélio normal, os íons M^{2+} ocupam o sítio A e os íons Fe^{3+} ocupam o sítio B. Já as ferritas do tipo espinélio inverso tem a metade dos seus íons Fe^{3+} preenchendo os sítios A e a outra metade ocupando, juntamente com os íons M^{2+} , os sítios B. As ferritas do tipo espinélio misto são, intermediárias entre as duas. Quando o metal divalente das ferritas é d6, d7, d8 ou d9 a estrutura é preferencialmente espinélio inverso. Assim, todas as ferritas do período do ferro são espinélios inversos, com exceção da ferrita de manganês (misto) e de zinco (normal). (JACINTO, 2007)

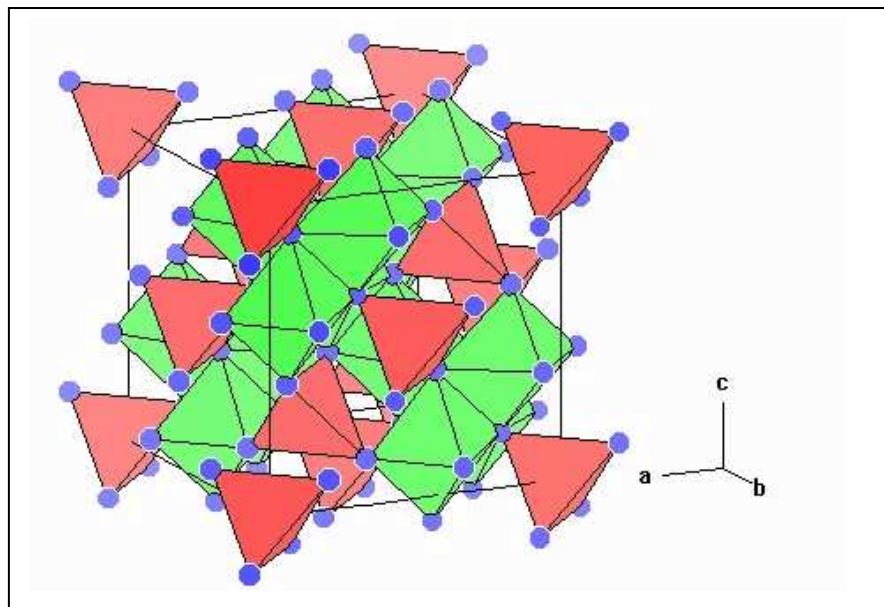


Figura 2 – Reticulo cristalino do óxido espinélio: Os átomos de oxigênio estão em azul, gerando tetraedros vermelhos e octaedros verdes (<http://www.lutano.net/drawlat/images/spinel.html>)

Assim como a magnetita, a maguemita é uma ferrita de ferro e são similares em suas propriedades físicas e em sua estrutura cristalina. Ambas exibem ferrimagnetismo, porém a maguemita exibe menor magnetização de saturação comparada à magnetita. Pode-se entender a estrutura cristalina da maguemita como uma magnetita com sítios vacantes, ambas podem

ser representadas pela fórmula geral: $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} 1-Y \text{Fe}^{3+} 1-Y \text{Fe}^{3+} 1,67Y \text{0,33Y}] \text{O}_4$, onde para a magnetita pura $Y=0$ e para a maguemita pura $Y=1$ (JACINTO, 2007).

2.3.2. Magnetismo e materiais magnéticos

O magnetismo é um dos campos de pesquisa mais relevantes na física da matéria condensada, está associado ao fenômeno pelo qual um ente tem o poder de atrair outro ente. Este termo surgiu na antiguidade, associado à propriedade que fragmentos de ferro têm de serem atraído pela magnetita, um mineral encontrado na natureza, de composição Fe_2O_4 .

Sistemas magnéticos são formados por aglomerados magnéticos cujo tamanho é da ordem de micras ou nanômetros. Os sistemas podem ser encontrados com uma distribuição de grãos nanométricos sólidos (sólidos granulares), ou em meios líquidos (ferrofluidos) (BORDONI, 2006).

2.3.3. Comportamento magnético

Segundo Bordoni, 2006 quando a interação entre os elétrons é forte o suficiente para sobrepor-se à agitação térmica, os momentos magnéticos tendem a ficar alinhados coletivamente resultando em uma magnetização, a qual determina a resposta macroscópica do material quando submetido a campos externos. Se a temperatura é aumentada, a desordem térmica aumenta e a magnetização diminui, tendendo bruscamente a zero numa temperatura de transição (T_c). Quando a temperatura ultrapassa o valor de T_c , o sistema passa da fase ordenada (momentos magnéticos alinhados) para a fase paramagnética, sofrendo assim uma transição de fase.

Cada tipo de átomo possui características magnéticas diferentes, logo o somatório dos momentos magnéticos de cada átomo ditará o comportamento magnético de cada material. Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. (BORDONI, 2006).

A susceptibilidade magnética é a grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado e pode ser estática (dc) ou dinâmica (em campo alternado) (ac). A susceptibilidade (em geral ac) é muito utilizada por ser simples,

além de informar como a parte inicial da magnetização varia com a temperatura (BORDONI, 2006).

2.3.4. Materiais diamagnéticos

Quando a combinação do campo gerado pelo movimento do orbital do elétron e o gerado pelo spin do elétron produz um campo líquido zero, não ocorre alinhamento dos campos dos dipolos, compreendendo-se que o campo magnético do material diamagnético será igual ao campo aplicado. Materiais diamagnéticos são aqueles que não possuem dipolos magnéticos permanentes, ou seja, cujos átomos têm camadas eletrônicas completas. Por outro lado, materiais que possuem dipolos magnéticos permanentes são classificados como paramagnéticos, ferromagnéticos ou antiferromagnéticos, ou então tem uma estrutura magnética mais complexa como é o caso dos chamados spin vítreos. O diamagnetismo caracteriza-se por uma pequena susceptibilidade magnética negativa e independente da temperatura, ou seja, a magnetização induzida por um campo externo é contrária e proporcional ao campo (BORDONI, 2006).

2.3.5. Materiais paramagnéticos

Nos materiais paramagnéticos, o momento magnético gerado pelo movimento orbital do elétron e o movimento gerado pelo spin não se anulam, mas devido a uma organização magnética aleatória dos átomos, o resultado médio do momento magnético será zero. Assim, o material paramagnético não irá apresentar campo magnético externo, surgirá um alinhamento dos campos dos dipolos. Esse alinhamento provoca um aumento do campo dentro do material em relação ao campo externo, o que caracteriza o material como paramagnético. O paramagnetismo caracteriza-se por uma pequena susceptibilidade positiva tendo forte dependência com a temperatura (CAMILO, 2006)

2.3.6. Materiais ferromagnéticos

Caracterizam-se por ter uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura de transição (T_c). Nestes materiais, cada átomo tem um momento de dipolo relativamente grande, sendo que forças interatômicas fazem com que estes momentos se alinhem em regiões (domínios) que contém grande número de átomos. Assim, materiais ferromagnéticos podem

ter domínios com fortes momentos magnéticos que podem variar de direção de domínio para domínio, causando um efeito de cancelamento, deixando o material como um todo sem momento magnético.

Quando materiais ferromagnéticos são submetidos a um campo magnético externo, o campo interno cresce em relação ao externo, porém se o campo externo for removido, um alinhamento de domínios não é atingido e um dipolo residual permanece em sua estrutura macroscópica, fenômeno conhecido por histerese.

2.3.7. Materiais antiferromagnéticos

Nestes materiais as forças entre os átomos adjacentes obrigam os momentos magnéticos a se alinharem de modo antiparalelo, logo o momento magnético líquido é zero. Assim, como materiais antiferromagnéticos, os materiais ferromagnéticos também apresentam forças entre os átomos adjacentes que forçam os momentos atômicos a se alinharem de modo antiparalelo, porém os momentos não são iguais. Este tipo de material apresenta uma forte resposta a campos magnéticos externos, como é o caso da magnetita e do óxido de ferro (Fe_3O_4) (ALCÂNTARA, 2007)

2.4. Técnicas de caracterização

2.4.1 – Análises das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos materiais podem ser medidas através de diversas técnicas, não existindo uma técnica ou sistema adequado para todos os experimentos. Em alguns casos é necessário sensibilidade, em outro rapidez, ou precisão. Medidas de magnetização são realizadas basicamente por três métodos distintos: através de métodos indutivos, através da força ou deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e através da variação de algumas propriedades intrínsecas do material como magneto-resistência. (ALCÂNTARA, 2007)

2.4.2 – Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

O VSM foi desenvolvido em 1995 por S. Foner e é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pelo seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento, como mostra a Figura 3 (SAMPAIO, *et al.*, 2000).



Figura 3 - Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

As medidas de magnetização de um material são feitas aplicando um campo magnético e medindo a resposta que é denominada magnetização. A Figura 4 mostra uma representação indicando o que acontece com os domínios magnéticos quando se aplica um campo magnético.

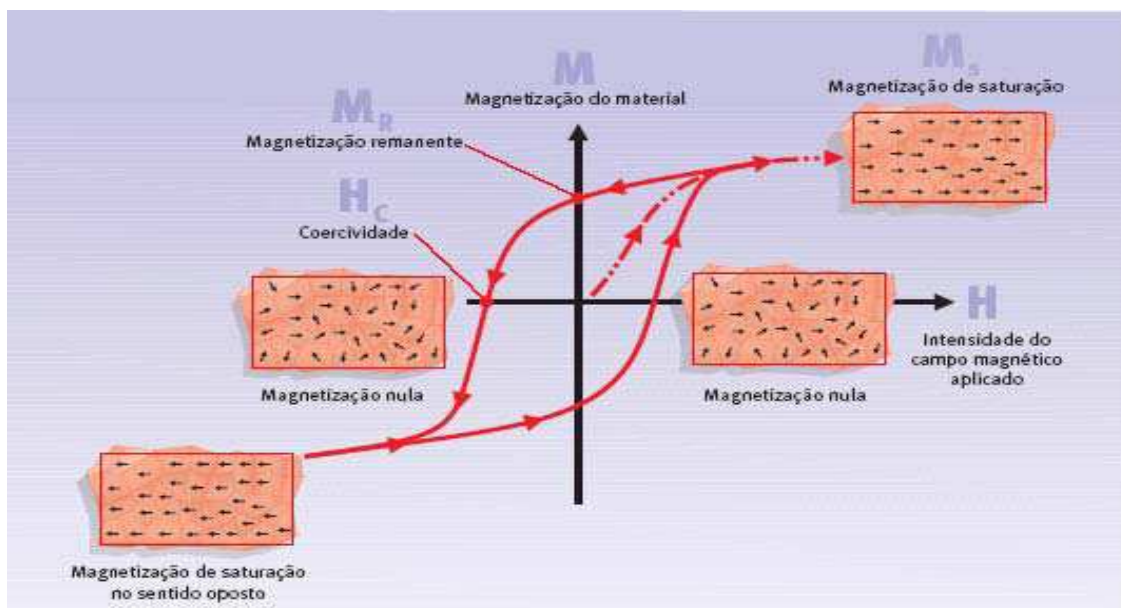


Figura 4 - Representação do ciclo de histerese (CONCEIÇÃO, 2007)

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

Nanopartículas magnéticas típicas consistem de um *core* magnético coberto por um polímero. Óxidos de ferro, tais como magnetita (Fe_3O_4) ou maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) são mais estáveis à oxidação e são preferencialmente usados ao invés do ferro. Tipicamente, partículas de Fe_3O_4 com diâmetros na faixa de 5 - 100 nm são usados e apresentam características superparamagnéticas, ou seja, não apresentam histerese quando o campo aplicado é removido. Outras vantagens ao se utilizar esse tipo de nano partículas são: após a remoção do campo não ocorre aglomeração das mesmas e a perturbação é mínima ao ataque das moléculas, além de possuir uma grande área específica para ligações químicas. Já as partículas com diâmetros na faixa de 0,5 – 5 μm apresentam histerese e após a remoção do campo, elas apresentam uma magnetização remanescente, levando à aglomeração das pérolas (KNOBEL, 2005).

Para a análise no VSM a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. Usualmente a simetria axial é usada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante ou a um motor com um sistema de polias ou engrenagens. O primeiro permite mais baixas amplitudes e mais altas frequências (tipicamente, 1 mm e 80 Hz), no entanto é menos estável quanto a amplitude de vibração. O VSM possui uma sensibilidade de 10^{-5} emu (SAMPAIO, *et al.*, 2000).

A medida de magnetização realizada com deslocamento da amostra permite eliminar outras contribuições que não as oriundas da amostra. A medida é realizada com o auxílio de

detecção síncrona com o uso de um amplificador *lock-in*, o que proporciona um grande aumento de sensibilidade (SAMPAIO, *et al*, 2000).

Um VSM pode ser construído em laboratório. Em uma primeira aproximação, basta usar um alto-falante, uma haste rígida não metálica e não magnética onde em sua extremidade será fixada a amostra, um eletroímã, e um amplificador *lock-in*. Para a detecção do sinal deve-se usar simplesmente uma bobina axial. Como sinal de referência para o *lock-in* deve-se usar um ímã permanente acoplado a uma bobina e fixado na parte superior da haste. Este sinal deve ser no mínimo de alguns milivolts e a frequência de trabalho deve ser próxima à frequência de ressonância da haste (80 Hz, por exemplo). Um primeiro teste pode ser feito usando um material magnético que tenha a temperatura crítica acima da temperatura ambiente tal como Co, Fe e Ni. O Ni é muito usado para calibração, ou seja, para fazer a conversão do sinal medido em Volts para magnetização em emu. A magnetização do Ni satura com aproximadamente 5 KOe e seu valor de saturação é de 55 emu/g à temperatura ambiente. Na falta de um eletroímã, um teste preliminar pode ser feito usando como amostra alguns miligramas de um ímã permanente (SAMPAIO, *et al.*, 2000).

2.4.3. Espectroscopia de Mössbauer

A espectroscopia de Mössbauer é uma ferramenta fundamental para elucidação estrutural de compostos contendo ferro. A partir desta técnica se obtém informações sobre a ligação química e estrutura molecular, a geometria ao redor do centro metálico, o estado de oxidação e suas propriedades magnéticas (BORDONI, 2006).

Esta técnica envolve a emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica sendo, portanto uma espectroscopia “nuclear”, similar à ressonância magnética nuclear. Os espectros de Mössbauer fornecem também informações que levam a diferentes hipóteses quanto à possibilidade de propriedades superparamagnéticas ou ainda nanoestruturas dispersas como, por exemplo, do Fe₂O₃. (ANDRADE, *et al*, 2005).

2.4.4. Análises morfológicas e distribuição de tamanho de partículas

O controle morfológico das partículas metálicas nos copolímeros e sua estrutura porosa podem ser ferramentas importantes nos processos de síntese e obtenção de resinas. A microestrutura, a porosidade e a distribuição das partículas metálicas na superfície ou no interior das pérolas podem ser observadas com auxílio da microscopia. A microscopia pode ser classificada em microscopia ótica, eletrônica de varredura ou eletrônica de transmissão e cada uma dessas técnicas é utilizada dependendo do que se deseja observar (SOUZA, 2006).

A análise do tamanho das partículas através de microscopia ótica é uma ferramenta muito útil, pois além de observar e medir o tamanho destas partículas pode-se calcular a distribuição das mesmas a partir dos dados de suas dimensões (altura, largura e diâmetro).

A microscopia ótica possibilita o aumento de imagens através da luz que, após incidir sobre determinada amostra, passa por um conjunto de lentes. Além de ampliar a imagem de um objeto, o microscópio serve para aumentar o poder de resolução do olho humano (MANNHEIMER, 2002).

O poder de resolução é a capacidade de distinguir dois pontos muito próximos um do outro. Os microscópios óticos têm um limite de resolução da ordem de $0,2 \mu\text{m}$, ou seja, as lentes destes microscópios conseguem mostrar dois pontos distintos separados por distâncias de pelo menos $0,2 \mu\text{m}$. É importante lembrar que para observar ao microscópio ótico, é necessário que o material seja suficientemente fino para deixar que os raios luminosos o atravessem, além de ter índices de refração (colorações diferentes do meio que a circundam) (MANNHEIMER, 2002).

O SEM é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo SEM possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados. O SEM consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em sua direção. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (MANNHEIMER, 2002).

O SEM apresenta as seguintes características: obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução; fácil interpretação das imagens, com aparência tridimensional; aquisição de sinal digital, possibilitando processamento dos sinais, manipulação e processamento das imagens; possibilidade de microanálise de elemento, além de uma maior aplicação no exame de superfícies rugosas (contraste topográfico). Permitem a aquisição de muitas informações, como orientação cristalina, diferenciação entre elementos, potencial elétrico e campos magnéticos (MANNHEIMER, 2002).

O SEM distingue-se basicamente de um microscópio ótico (OM) ou de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) pela maneira como é obtida a imagem. O MO e o MET fornecem “imagens diretas” – raios atravessam a amostra, passam por lentes, e formam uma imagem real em uma tela ou virtual em um ocular. Enquanto isso, o SEM origina “imagens indiretas”, isto é, não existe um caminho ótico entre a amostra e a imagem, sendo os sistemas de geração e de visualização da imagem separados. A imagem no SEM é o mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra. Para tal, esta é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários) e com auxílio dos sinais secundários assim originados, a intensidade de um tubo de raios catódicos é modulada, originando a imagem do objeto. (MANNHEIMER, 2002).

2.4.5. Determinação da área específica e tamanho de poros

A área específica é definida como a área superficial por unidade de massa (geralmente em gramas). A determinação da área específica é obtida através de informações de adsorção de nitrogênio a diferentes pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido. As isotermas de sorção e de dessorção fornecem resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.

A caracterização da área de superfície, da porosidade e do volume de poros das pérolas de copolímeros é de grande importância para sua aplicação. Esses parâmetros são normalmente determinados a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um gás. A isoterma de adsorção é a função que relaciona (a temperatura constante), a quantidade de substância adsorvida pela amostra, em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa.

A Figura 5 apresenta as isotermas de adsorção sob forma gráfica e podem ser classificados em 6 tipos e cada tipo reflete diferentes condições e características das

substâncias envolvidas. Na literatura existem milhares de isotermas de adsorção. Entretanto, todas as isotermas podem ser agrupadas nos seis tipos mencionados, identificados como isotermas B.E.T. (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) ou simplesmente de classificação de Brunauer. As isotermas do tipo IV e V possuem histerese, que ocorre devido às diferenças existentes na quantidade de massa adsorvida com a quantidade desorvida numa mesma pressão relativa.

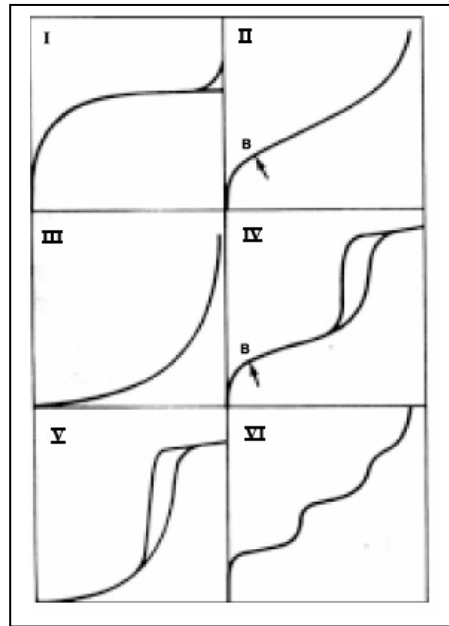


Figura 5: Representação gráfica dos isotermas de adsorção, quantidade adsorvida *versus* pressão relativa P/P_0 , do tipo I ao VI conforme classificação Brunauer, Deming, Deming & Teller (TEIXEIRA, 2001).

Isotermas I: A adsorção ocorre em poucas camadas moleculares. Esta condição é encontrada também na quimissorção, na qual a aproximação assintótica a uma quantidade limite indica que todos os sítios superficiais foram ocupados. A adsorção física ocorre em pós microporosos (menores que 20 \AA), e a superfície exposta é quase que exclusivamente dentro dos microporos. A baixa pressão relativa, as moléculas do gás encontram o potencial coincidente com o aumento da quantidade de gás adsorvido. A pressão relativa altas, não ocorre praticamente nenhuma adsorção adicional.

Isotermas II: Ocorre em pós não porosos ou macroporosos. Um ponto de inflexão ocorre geralmente perto do término da primeira monocamada adsorvida e, com aumento da pressão relativa, as outras são adsorvidas sucessivamente.

Isotermas III: O calor de adsorção do adsorbato é menor que o seu calor de liquefação. Por isso, a adsorção adicional é facilitada porque a interação adsorbato/camada adsorvida é maior que a interação adsorbato/superfície adsorvente. Esse isoterma é característico de materiais não porosos ou macroporosos.

Isotermas IV: Adsorventes porosos com raio variando de 15 – 1000 Å. A inclinação aumenta com a elevação da pressão relativa devido a maior quantidade de adsorbato nos poros. Como no tipo II, o ponto de inflexão ocorre próximo ao término da primeira monocamada.

Isotermas V: Resultam da pequena interação potencial adsorvente/adsorbato, como no tipo III. São características de materiais mesoporosos ou microporosos.

Isotermas VI: Trata-se de um novo tipo de isoterma, relativamente rara, de particular interesse teórico.

As curvas de distribuição de tamanhos de poros cumulativo percentual e de distribuição de tamanho de poros diferencial são obtidas pelo método BJH (método matemático determinado por Barret, Joyner e Halenda). Dentre os métodos de determinação de distribuição de tamanhos de poro citados, a escolha do mais apropriado é função do tipo de porosidade apresentado pelo copolímero. A porosimetria por intrusão de mercúrio é a mais utilizada para caracterização de copolímeros macroporosos, pois se aplica aos poros com diâmetros de 30 Å até milhares de ângstrons, ao qual equipamentos de alta pressão são utilizados. A adsorção de nitrogênio utilizando o método BJH é mais aplicada na caracterização de copolímeros microporosos e mesoporosos com tamanhos de poro de até 400 Å, aproximadamente. Este limite máximo para a adsorção de nitrogênio não leva a resultados muito confiáveis, devido às limitações impostas pela equação de Kelvin. Por isso, a porosimetria de mercúrio é normalmente preferida para a caracterização de sólidos mesoporosos. A caracterização de microporosidade é feita por adsorção de nitrogênio utilizando pressões relativas muito baixas, da ordem de 10^{-3} a 10^{-6} . A caracterização desse tipo de porosidade por intrusão de mercúrio exige pressões muito altas. Para poros com diâmetros menores que 30 Å são necessárias pressões maiores que 414 MPa ou 60.000 psia, o que torna o método nada atrativo. Uma desvantagem da porosimetria por intrusão de mercúrio é a possível quebra das pérolas de copolímero pela alta pressão imposta. Copolímeros

mesoporosos e macroporosos são naturalmente frágeis devido à sua morfologia. Muitas vezes a caracterização dos poros menores é comprometida devido à quebra provocada pela intrusão do mercúrio a altas pressões. Assim, a associação dos dois métodos se mostra uma boa solução para caracterizar toda faixa de diâmetros de poros nos copolímeros (TEIXEIRA, 2001).

2.4.6. Análises térmicas

A técnica de análise termogravimétrica mede alterações de massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo quando submetida a um aquecimento controlado, sob composição atmosférica específica (N_2 , Ar sintético e outros gases). A presença de componentes voláteis ou de umidade nos materiais pode, portanto ser determinada e quantificada por esta técnica. É também possível avaliar processos de decomposição e oxidação nos materiais desde que estes exibam perdas ou ganhos de massa. Aplicações típicas incluem a avaliação da estabilidade térmica e da temperatura de decomposição sob várias condições de cura de polímeros, de composições, além de algumas informações sobre distribuição de sequência de copolímeros, da composição de polímeros carregados entre outros.

Algumas variações de massa não são observadas pela curva de TG. A partir derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura, a curva resultante obtida é a DTG. Com a qual pequenas variações da massa são evidenciadas.

2.4.7. Análises da distribuição de tamanho de partículas

Métodos de peneiramento

Esta técnica é bastante empregada para análise e fracionamento de tamanho de partículas. É também o método mais rápido e convencional para partículas maiores que 50 micra. Algumas peneiras de micromesh foram desenvolvidas para análise de partículas menores que 1 micron. Define-se por mesh o número de abertura da malha por polegada linear. As peneiras usadas em laboratório têm normalmente mais ou menos 20 cm de diâmetro com aberturas (orifícios) uniformes. A série de peneiras normalmente empregada é do tipo Tyler padronizadas basicamente com 400 mesh. A análise por peneiramento pode ser realizada tanto a seco como a úmido. Peneiramento úmido é usado preferencialmente quando

as partículas possuem tendência à aglomeração, minimizando a emissão de poeira e erros resultantes na análise de tamanho. Por outro lado, o peneiramento a seco é razoavelmente preciso para partículas grandes. A eficiência do peneiramento pode ser definida como sendo a taxa de peso do material que passa através de certa peneira pelo peso total do material menor que sua abertura. A eficiência do peneiramento é muito sensível às variáveis de operação como distribuição de tamanho e propriedades da superfície da partícula, abertura da peneira, método de vibração e carga da partícula. (<http://www.fluidizacao.com.br/caracter3.html>)

Métodos microscópicos

Os microscópios são instrumentos precisos utilizados para medir o tamanho e realizar uma completa caracterização da partícula, como forma, morfologia (superfície), cor e mineralogia. Os microscópios eletrônicos podem medir tamanhos de partículas menores do que 0,001 micra, e os microscópios óticos são utilizados para caracterizar partículas maiores que um micron (<http://www.fluidizacao.com.br/caracter3.html>).

2.5. Principais aplicações das microesferas poliméricas com propriedades magnéticas

Os estudos com partículas magnéticas estão se tornando cada vez mais desenvolvidos tecnologicamente, principalmente nas áreas biomédicas, tecnológicas e de proteção ambiental. Em biotecnologia são empregadas como adsorventes magnéticos para a separação e purificação de proteínas e outros compostos. A adsorção de proteínas por adsorventes magnéticos é uma técnica de separação alternativa à cromatografia por afinidade, pois elimina a necessidade de pré-purificação dos compostos na separação. Nos microships analíticos tais partículas podem ser usadas para transferência seletiva dos componentes de líquidos biológicos sob ação do campo magnético (MEN'SHIKOVA, *et al.*, 2007).

Para a avaliação de partículas poliméricas com propriedades magnéticas como carreadores de fármacos, foram incorporados a elas um modelo de fármaco antitumoral e a sua atividade antitumoral e citotoxicidade foram avaliados em um modelo *in vitro* utilizando células humanas com linfoma. Os resultados têm demonstrado eficiente translocação das partículas para o interior das células e significativa atividade antitumoral sugerindo que as mesmas podem ser utilizadas como carreadores magnéticos de fármacos (BORDONI, 2006).

Em estudos similares, partículas magnéticas de quitosana contendo magnetita em pó e aprotinina para purificação de tripsina foram estudadas. As propriedades magnéticas e a

morfologia das partículas foram analisadas e obtiveram-se resultados satisfatórios na purificação da tripsina pelo método de adsorção de proteínas através dessas partículas magnéticas (BORDONI, 2006).

Com relação ao meio ambiente, partículas poliméricas magnéticas têm sido aplicadas no tratamento de água para remoção de ácido húmico e outros contaminantes onde não há eficácia de outros processos químicos. Quando a água de captação contém ácido húmico ocorre à formação de compostos organo-clorados durante o processo de cloração nas estações de tratamento. Uma maneira de evitar este problema é remover o ácido húmico antes da etapa de cloração. Esta remoção é feita pela utilização de microesferas poliméricas com propriedade magnéticas contendo grupos trocadores de ânions que adsorvem o ácido húmico. Em seguida, as microesferas poliméricas com ácido húmico adsorvido são removidas da água por meio de um campo magnético (CONCEIÇÃO, 2007).

Pesquisas têm sido realizadas, com o objetivo da utilização de microesferas poliméricas com propriedades magnéticas no processo de despoluição de águas que receberam derramamento de óleo, para que estes sejam removidos usando campo magnético externo. As microesferas quando são colocados em uma mistura de água e óleo fogem da fase aquosa para as fases de óleo. Na mistura de óleo, as microesferas hidrofóbicas tendem a se dispersar homogeneamente, formando um fluido reológico. Como as microesferas são magnéticas porque contêm partículas magnéticas em sua estrutura porosa, elas são atraídas por um ímã e acabam arrastando consigo o óleo, que também se comporta hidrofobicamente. Esse comportamento é a base para a retirada de óleo (petróleo ou derivados) da água, e poderá auxiliar na implementação de tecnologias de despoluição de águas após o derramamento dessas substâncias. (<http://www.comciencia.br.html>).

Tem merecido atenção de pesquisadores a remoção de metais de transição de águas residuais (subprodutos em vários processos industriais). Metais como cobalto e manganês, gerados por reatores nucleares como produtos de fissão são emissores de radiação gama e sua remoção dos rejeitos de águas radioativas é muito importante. Os processos de troca iônica convencionais têm sido usados, contudo esses processos apresentam restrições tais como a estabilidade térmica baixa e a degradação das propriedades das resinas trocadoras, quando submetidas à radiação elevada. Recentemente, resinas de troca iônica convencionais foram substituídas em parte por adsorventes inorgânicos. Esses materiais também não foram satisfatórios, pois apresentavam resistência mecânica inferior às das resinas iônicas. Assim, alguns pesquisadores propuseram a utilização de adsorventes inorgânicos metálicos dispersos

em matriz polimérica e com esse sistema foram atingidos níveis de remoção de metais pesados muito maiores do que os que vinham sendo obtidos (KIM *et al.*, 2001).

Chen, *et al.* (2008) centrou seus estudos na caracterização das microesferas superparamagnéticas de poli(metacrilato de metila) (PMMA), obtidas pela polimerização em suspensão modificada. As nanopartículas de magnetita foram revestidas com ácido oleico, misturado com os monômeros metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno e empregadas para produzir microesferas superparamagnéticas de PMMA não porosas. A morfologia, composição e propriedades magnéticas das microesferas de PMMA magnético foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, análise de tamanho de partículas, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e análise termogravimétrica. Como resultado, as microesferas de PMMA obtidas tinham o tamanho de partícula médio de 1,8-6,8 μm e conteúdo de magnetita 4,74-10,85% em peso. A magnetização de saturação encontrada para as microesferas de PMMA foi na faixa de 2,04-8,51 emu / g. Os autores observaram que a polidispersão das partículas poliméricas diminuiu significativamente com o aumento da razão, em peso, das nanopartículas metálicas revestidas com ácido oleico e MMA. O conteúdo de magnetita incorporada nas partículas poliméricas e a magnetização de saturação das microesferas de PMMA aumentou com o aumento da proporção, em peso, das partículas de magnetita revestidas com ácido oleico e MMA. As microesferas de PMMA magnética mostraram boa estabilidade em solução aquosa com pH na região de 2,1 a 12,9.

Lee *et al.* (2003) preparou resinas de troca iônica magnética (MIEXs), ou seja, microesferas poliméricas magnéticas composta de magnetita, estireno e divinilbenzeno obtidas por polimerização em suspensão. A magnetita foi revestida com ácido oleico com a finalidade de melhorar as propriedades magnéticas das MIEXs. A forma e as propriedades magnéticas desses materiais foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura e magnetometria de amostra vibrante. O diâmetro médio das microesferas obtidas foi de cerca de 219 μm . Dois tipos de MIEXs foram preparadas, uma trocadora de cátions (MCEXs) e outra trocadora de ânions. (MAEXs). MCEX foi preparada pela sulfonação das microesferas e MAEX foi produzida por uma reação de quaternização com trietilamina das microesferas poliméricas magnéticas previamente clorometiladas. A eficiência de cada MCEX e MAEX foi comprovada purificando água contaminada com Co^{2+} e NO_3^- .

Em 2006, Souza estudou a incorporação do ferro em sistemas contendo STY-MMA-DVB com parâmetros de sínteses diferentes e um dos fatores observados foi à interferência que o ferro pode causar na morfologia dos copolímeros obtidos. A introdução de um novo componente no sistema reacional pode interferir no processo de polimerização, produzindo

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

3. OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação foi obter microesferas poliméricas macroporosas à base de metacrilato de metila e divinilbenzeno contendo ferro como material magnético. Além disso, esta dissertação teve como objetivos específicos realizar os seguintes estudos: influência da adição do ferro antes e após a pré-polimerização; influência do teor de ferro adicionado nas reações de polimerização; influência da variação da razão molar MMA/DVB na reação de polimerização; efeito do tipo de agente de suspensão na síntese dos copolímeros e o efeito da velocidade de agitação na síntese dos copolímeros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Produtos químicos

- Acetato de sódio anidro – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido clorídrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido nítrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido oleico – procedências: Cromato Produtos Químicos Ltda e B. Herzog Comércio e Indústria S.A., graus de pureza: para síntese e P.A, respectivamente, usados como recebido.
- Carbonato de Cálcio - procedência: Merck S.A, grau de pureza: P.A., usado como recebido
- Cloreto de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Divinilbenzeno - procedência: cedido por cortesia pela Nitriflex Indústria e Comércio, grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Etanol - procedência: Sumatex indústria e comércio ltda., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Ferro (Carbonyl iron powder OX coberto com 5 a 10% de Fe_2O_3) - procedência: Basf The Chemical Company, grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Gelatina – procedência: Royal produtos alimentícios Ltda, grau de pureza: comercial.

- Heptano - procedência: Isofar – Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Metacrilato de metila - procedência: cedido por cortesia pela Metacril do Brasil S.A., grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Peróxido de benzoíla - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Poli(álcool vinílico) – procedência: Air Products, grau de pureza: comercial, com grau de hidrólise de 85% e PM = 80.000 – 125.000, usado como recebido.
- 2-hidroxietilcelulose (HEC, cellosize QP-100MH) – procedência: Union Carbide, grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Sulfato de sódio anidro – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P.A., usado como recebido.

4.2 – Equipamentos

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

- Agitador mecânico IKA, modelo Rw 20.n.
- Analisador elementar modelo Vario Macro CHNS da Elementar.
- Analisador Termogravimétrico (TGA) TA Instruments, modelo Q50 V6.4 Build 193.
- ASAP 2020 V3.01E.
- Balança Analítica Bosch, modelo S 2000, sensibilidade de 0,1 mg.
- Balança Analítica Marte, modelo AM-220, sensibilidade de 0,01 mg.
- Espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Analyst 300.
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Perkin-Elmer (FTIR), modelo Spectrum One.
- Estufa de Esterilização e Secagem Icamo, modelo 3.
- Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) Lake Shore Série 7400.
- Microscópio Eletrônico de Varredura Leo 1450 VP – Carl Zeiss do Brasil.
- Microscópio Esterioscópico Olympus com câmera Infinity acoplada.
- Peneirador Granulotest, composto de peneiras 24 mesh (0,71 mm), 28 mesh (0,60 mm), 32 mesh (0,50 mm), 48 mesh (0,30 mm), 60 mesh (0,25 mm), 80 mesh (0,177 mm), 100 mesh (0,149 mm) e 170 mesh (0,088 mm).
- Placa agitadora e aquecedora, modelo Ceramag Midi.
- Homogeneizador ultra turrax T25 – IKA Instrumentos – Velocidade 13000 RPM.
- Ultrassom Unique Modelo USC-1400.

4.3. Procedimentos

A técnica utilizada na preparação das microesferas de polímeros foi modificada a partir de técnicas descritas na literatura (CLARISSE, 2005).

Para a obtenção de polímeros, inicialmente, foi realizada uma pré-polimerização, seguida da polimerização em suspensão convencional. Esta técnica dividida em duas etapas é denominada de polimerização em semi-suspensão (CLARISSE, 2005).

4.3.1. Revestimento do ferro com ácido oléico

Em becher de 1000 mL, adicionaram-se 500 mL de água destilada, 260 mL de ácido oleico e 20 g de ferro coberto com 5 a 10% de Fe_2O_3 . O sistema foi mantido à temperatura ambiente, sob agitação magnética por 24 h. A seguir, o material foi filtrado em funil de Büchner e lavado exaustivamente com etanol para retirar o excesso de ácido oleico não reagido. O material foi seco em estufa à 50°C por 24 h.

4.3.2. Polimerização em semi-suspensão

Este tópico consiste da descrição do preparo das fases aquosa e orgânica para a polimerização em semi-suspensão.

4.3.2.1. Preparo da fase aquosa

Em balão de 500 mL ou de 1000 mL, de fundo redondo com três bocas, provido de agitador mecânico e condensador de refluxo, água destilada e deionizada foi colocada sob agitação mecânica constante de 400 RPM e aquecimento de 90 °C. Em seguida, foram adicionados a gelatina como agente de suspensão (0,1% p/v), CaCO_3 (1% p/v) e Na_2SO_4 (6% p/v), sal responsável pelo efeito “salting out”. O volume da fase aquosa (FA) preparada corresponde a 3 vezes o volume de fase orgânica (FO).

4.3.2.2. Preparo da fase orgânica

Inicialmente, adicionou-se a mistura de monômeros metacrilato de metila e divinilbenzeno (razão molar 50/50%) em um balão de fundo redondo com três bocas, sob agitação magnética branda e na temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado o iniciador peróxido de benzoíla (BPO) na concentração de 1% em relação ao número de moles total de monômeros. O balão foi fechado e uma saída lateral acoplado a um condensador de bolas para refluxo. Este sistema foi colocado em banho termostático à temperatura de 50°C por 30 min. (pré-polimerização). Após o tempo de pré-polimerização, com o sistema ainda sob agitação, foi adicionado heptano (diluente não solvatante, grau de diluição 100%) e a agitação mantida por mais 10 min. para completa solubilização. Em seguida adicionou-se o material magnético (ferro) na concentração desejada em relação ao volume total de monômeros. O material magnético foi disperso na fase orgânica com auxílio de um ultra-som e velocidade 13000 RPM. Essa mistura final compõe a fase orgânica.

4.3.2.3. Polimerização em suspensão convencional

A fase orgânica previamente preparada foi adicionada sobre a fase aquosa sob agitação mecânica de 400 RPM, dando origem a uma suspensão aquosa. Esta suspensão foi mantida a 90 °C, por 24 h, procedendo assim à polimerização em suspensão convencional propriamente dita. Em seguida, as microesferas poliméricas obtidas foram purificadas.

4.3.2.4. Purificação dos copolímeros

Ao término das polimerizações, as pérolas dos copolímeros foram separadas por filtração (funil de Büchner) e lavadas com uma solução de HCl 1M, para hidrólise do CaCO₃, em seguida transferido para um becher contendo água destilada previamente aquecida a 50 °C, com volume aproximado de duas vezes o volume do polímero. O sistema foi mantido sob agitação por aproximadamente 30 min.. Em seguida, as pérolas foram lavadas em funil de Büchner, sob pressão reduzida. Este procedimento foi realizado até que o filtrado estivesse límpido (em geral, são realizadas três repetições) (CLARISSE, 2005). Este procedimento foi repetido, porém substituindo água por etanol, até que a solução de lavagem fosse solúvel em água.

O principal objetivo da purificação é eliminar contaminantes das pérolas do copolímero, tais como, agente de suspensão, sal, monômero residual e diluente.

4.3.3. Caracterização dos copolímeros

Os copolímeros obtidos foram peneirados em peneirador hidráulico utilizando peneiras de 24, 28, 32, 48, 60, 80, 100 e 170 mesh. A peneira de 24 e 48 mesh foram as que reteram maior quantidade de material. As caracterizações foram realizadas com o copolímero retido na peneira de 48 mesh. As seguintes técnicas foram empregadas: microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, absorção atômica, análise termogravimétrica (TGA), Adsorção de nitrogênio (ASAP), peneiras e FTIR.

4.3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A reação do ferro com o ácido oleico foi confirmada por FTIR.

As condições para obtenção dos espectros foram as seguintes:

Célula: KBr

Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$

Acumulação: 4

Tipo de feixe: normal

4.3.3.2. Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura

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

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram revestidas por uma fina camada de ouro para aumentar sua condutividade e proteger contra o aquecimento localizado. A tensão de aceleração usada foi de 10 e 20 kV, alto vácuo e elétrons retroespalhados.

4.3.3.3. Espectrofotometria de absorção atômica

Para se obter o teor de ferro nos copolímeros sintetizados, pesou-se cerca de 0,0100 g de amostra e, em seguida, adicionou-se 20 mL de água régia (mistura 1:3 em volume de ácido

nítrico e ácido clorídrico), aquecendo-se a mistura na temperatura de refluxo por 24 horas. Depois de resfriada, a solução foi filtrada em funil de vidro e lavada com 40 mL de água destilada. Todo o eluente foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL que foi avolumado com água destilada.

4.3.3.4. Propriedades magnéticas

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

A amostra foi pesada em balança analítica com precisão de 0,0001 g. 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 s: mediu-se a magnetização em 1 s e depois se variou o campo para nova medição.

4.3.3.5. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos copolímeros foi avaliada em um analisador termogravimétrico. Cerca de 10 mg de amostra foram colocadas em cápsula de platina e esta foi aquecida em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 100 mL/min., de 10°C a 900°C a uma velocidade de 20°C/min.

4.3.3.6. Determinação da área de superficial e porosidade

A área específica das pérolas de copolímeros foi determinada a partir de dados de adsorção do nitrogênio a diferentes pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido (ASAP). Esse método baseia-se na obtenção do volume da monocamada, a partir da isoterma de adsorção física determinada experimentalmente. O cálculo do volume da monocamada é feito aplicando a equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller). A equação de BET (equação 1) só deve ser aplicada para isotermas do tipo II e IV, e para sua aplicação é necessário que a superfície do material onde vai ocorrer a adsorção do nitrogênio esteja totalmente seca. Desse modo é indispensável à realização de um pré-tratamento da amostra.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C - 1}{V_M C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Onde:

P= pressão atmosférica reduzida (mmHg)

P₀= pressão de saturação do nitrogênio (mmHg)

V= Volume do nitrogênio absorvido, determinado experimentalmente através de um detector de condutividade térmica (mmHg)

V_M= volume necessário para cobrir a superfície do adsorvente (no caso as pérolas de polímeros), com uma monocamada (cm³/g)

C= constante

O gráfico de $P / V(P_0 - P)$ versus P/P_0 , fornece uma reta do tipo: $Y = a + bx$.

A região de validade da equação BET se restringe a uma parte da isoterma, geralmente para valores de P/P_0 entre 0,05 e 0,3. Os valores de a e b são determinados graficamente, e a partir desses valores (a e b), obtém-se o volume necessário para cobrir um grama do adsorvente com uma monocamada (V_M). (ALVES,1999)

A área específica pode então ser calculada pela aplicação da Equação 2.

$$S_{sp} = \frac{S_0 - V_M}{M_a} \quad (2)$$

Onde:

S₀= área recoberta por mol de nitrogênio nas CNTP

S_{sp}= área específica (m²/g)

M_a= massa da amostra (g)

V_M= volume molar do gás (cm³/mol)

4.3.3.7. Determinação do volume de poros

O volume de poros das pérolas de copolímeros pode ser calculado utilizando a Equação 3, a partir de isotermas do tipo IV, onde ocorre o fenômeno de histerese.

$$V_p = n_m^a \times V'_m \quad (3)$$

Onde

n_m^a = quantidade adsorvida na saturação

V'_m = volume do adsorvido no estado líquido

O fenômeno de histerese, nas isotermas de adsorção física, está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas e ocorre abaixo da pressão de saturação do nitrogênio. O método BJH (método matemático desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda) possibilita a determinação do volume de poros das pérolas de copolímero no estado seco. Este método considera que a um dado intervalo de pressão relativa ocorre o preenchimento de poros cilíndricos. O volume de poros é determinado por adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido, operando-se em valores P/P_0 próximos ou iguais a 1. Neste caso, tem-se condensação dentro dos poros. O volume de nitrogênio líquido condensado dentro dos poros será o volume do poro (ALVES, 1999).

4.3.3.8 Determinação do diâmetro médio dos poros

Estruturas porosas geralmente possuem diferentes tamanhos de poros e originam isotermas do tipo IV, onde ocorre a condensação capilar. Considerando que os poros sejam cilíndricos, a distribuição de tamanho de poros pode ser calculada aplicando a equação de Kelvin. Para o cálculo do tamanho médio de poros utiliza-se a curva de dessorção. Desse modo, selecionando pontos da isoterma de dessorção para valores de P/P_0 calcula-se o raio de Kelvin. O diâmetro médio, ou tamanho médio de poro das pérolas de copolímero sintetizados nesta dissertação foi calculado por meio da Equação 4, a partir dos valores de volume de poros e da área específica das pérolas. (ALVES, 1999).

$$D_p = \frac{4 \times 10^4 \times V_p}{S_{sp}} \quad (4)$$

Onde:

D_p = diâmetro médio dos poros (Å)

V_p = volume de poros (cm^3/g)

S_{sp} = área específica (m^2/g)

4.3.3.9. Análise gravimétrica por combustão (análise elementar)

As análises foram conduzidas em um analisador elementar em temperatura de combustão igual a 1150°C , empregando as seguintes condições: tempo de dosagem de O_2 , estágio 1: 15 s, fluxo de Oxigênio, estágio 1: 30 mL/min., tempo de dosagem de O_2 , estágio 2: 60 s, fluxo de Oxigênio, estágio 2: 40 mL/min.

O método usado para a determinação quantitativa dos constituintes de uma amostra (C, H, N, S) por análise elementar desenvolve uma sequência de etapas: inicialmente as amostras são submetidas à combustão controlada, seguida de oxidação catalítica e redução dos compostos. A mistura de gases CO_2 , H_2O , SO_2 e N_2 formada nesse processo é separada por cromatografia a gás e atravessa um detector de condutividade térmica (TCD) capaz de gerar um sinal elétrico para cada gás de combustão. Esse sinal é proporcional à quantidade total de gás existente e depois de processado fornece a composição dos constituintes da amostra. Alguns instrumentos utilizam em vez da cromatografia a gás, as técnicas de absorção

no infravermelho ou a reações coulométricas (que se baseiam no uso de um circuito elétrico para contagem de elétrons) para quantificação dos produtos de combustão. (CUNHA, 2008).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Materiais a base de metacrilato de metila (MMA) e divinilbenzeno (DVB)

O DVB foi escolhido como agente de reticulação do sistema MMA por proporcionar uma maior resistência mecânica (rigidez) ao material obtido devido à presença do anel aromático em sua estrutura e também por favorecer a formação de estruturas macroporosas. O copolímero formado, poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno) (PMMA-DVB), permite a realização de modificações químicas em sua superfície dependendo da aplicação do material.

O MMA possui caráter de hidrofobicidade diferenciado em relação ao DVB. Há evidências na literatura que a presença de um comonômero polar pode aumentar a afinidade do ferro pela fase orgânica proporcionando assim a obtenção de microesferas com maiores teores de ferro. Desta forma, foram sintetizados polímeros de MMA/DVB, em proporções variadas de monômeros e material magnético. Foi utilizado como solvente heptano (100%) como diluente não solvatante, pois não solvata as cadeias poliméricas não reticuladas, produzindo copolímeros com altos volumes de poros, áreas específicas moderadas e diâmetro médio dos poros muito maiores que os produzidos com diluentes solvataantes (RABELO, 1993).

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand tem se mostrado, em muitos casos, útil para prever as características físicas de polímeros reticulados. A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros de solubilidade (δ) para o heptano e os monômeros utilizados nessa reação. A diferença entre os parâmetros de solubilidade ($\Delta\delta$) de monômeros e diluentes evidencia os graus de semelhança entre as solubilidades.

Tabela 1 – Parâmetros de solubilidade de Hildebrand (GRULKE, 1999)

Componentes	δ [(cal/cm ³) ^{1/2}]	Pares de componentes	$\Delta\delta$ [(cal/cm ³) ^{1/2}]*
Heptano	7,4	Heptano/DVB	1,5
DVB	8,9		
MMA	8,8	Heptano/MMA	1,4
Poli DVB	9,0		
PMMA	9,0 – 9,5		

* ($\delta_1 - \delta_2$); δ_1 – parâmetro de solubilidade do polímero, δ_2 – parâmetro de solubilidade do monômero

Na síntese dos copolímeros de MMA/DVB, o heptano atuou como diluente não solvatante. A diferença entre os parâmetros de solubilidade dos monômeros MMA/DVB com o heptano foi cerca de 1,5 (cal/cm³)^{1/2}. Assim, pode-se esperar a formação de uma estrutura polimérica mais porosa em função da baixa afinidade do diluente pelo copolímero obtido, A Figura 6 apresenta a reação esquemática da polimerização de metacrilato de metila e divinilbenzeno.

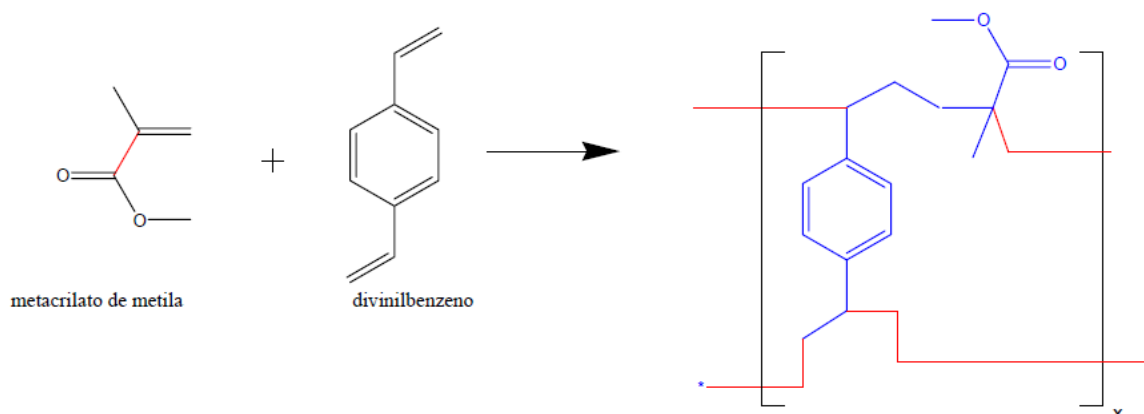


Figura 6 - Representação esquemática da reação de polimerização entre MMA e DVB

A Figura 7 mostra a micrografia obtida por microscopia ótica do copolímero sintetizado sem material magnético. Pode-se observar que o copolímero formado é opaco sem pontos luminosos, característica dos copolímeros macroporosos. Assim, quanto ao aspecto ótico, os copolímeros de MMA-DVB utilizando heptano como diluente apresentam opacidade sem brilho.

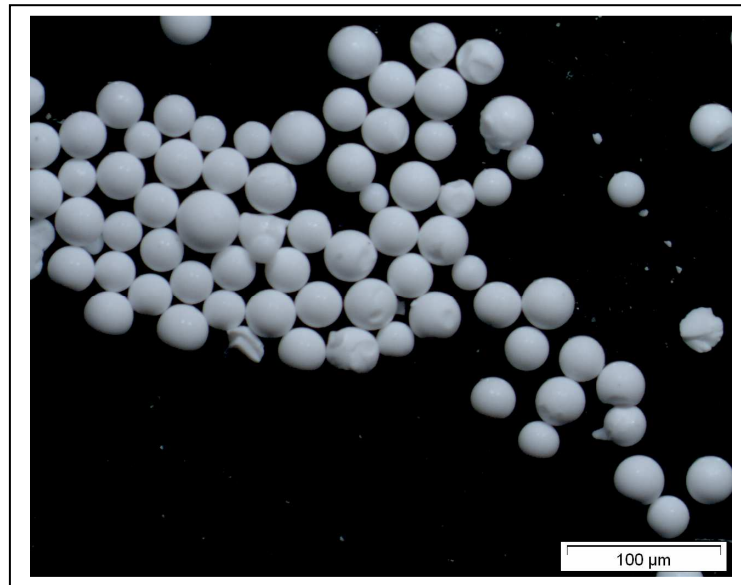


Figura 7 – Micrografia de microscopia ótica da superfície externa do copolímero de MMA/DVB sem material magnético. (Aumento de 20x).

As Figuras 8 e 9 mostram uma comparação entre a superfície e a estrutura interna das pérolas do copolímero produzido. De um modo geral, a estrutura interna das pérolas foi mais porosa que a externa. No interior das pérolas pode-se observar a formação de aglomerados de microesferas de diferentes tamanhos, enquanto na superfície, os domínios poliméricos são estruturas compactas sem forma definida. Estas diferenças morfológicas entre a superfície e o interior das pérolas são características comuns de polímeros reticulados macroporosos sintetizados através de polimerização em suspensão (PELZBAUER, 1979). A maior compactação dos domínios poliméricos na superfície do que no interior das pérolas tem sido atribuída a um efeito de compressão devido à tensão interfacial entre a fase orgânica e a fase aquosa durante a polimerização em suspensão.

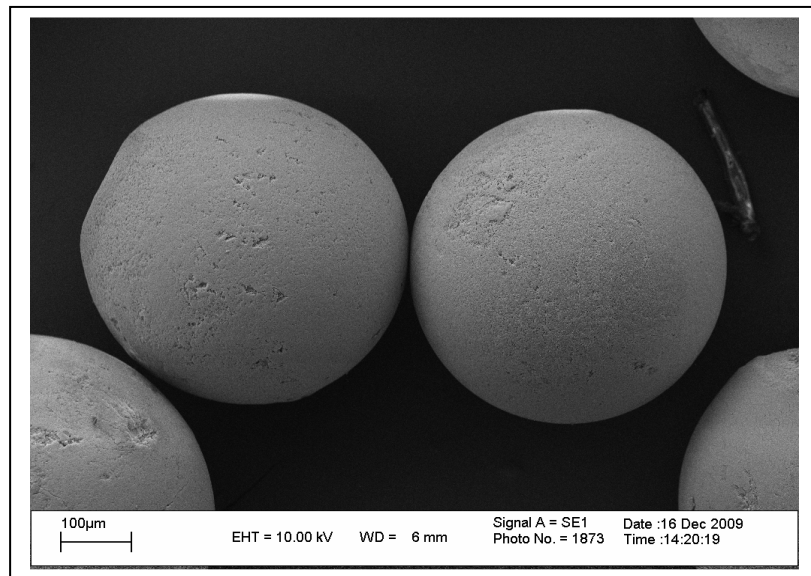


Figura 8 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero de MMA/DVB sem material magnético. (Aumento de 350x)

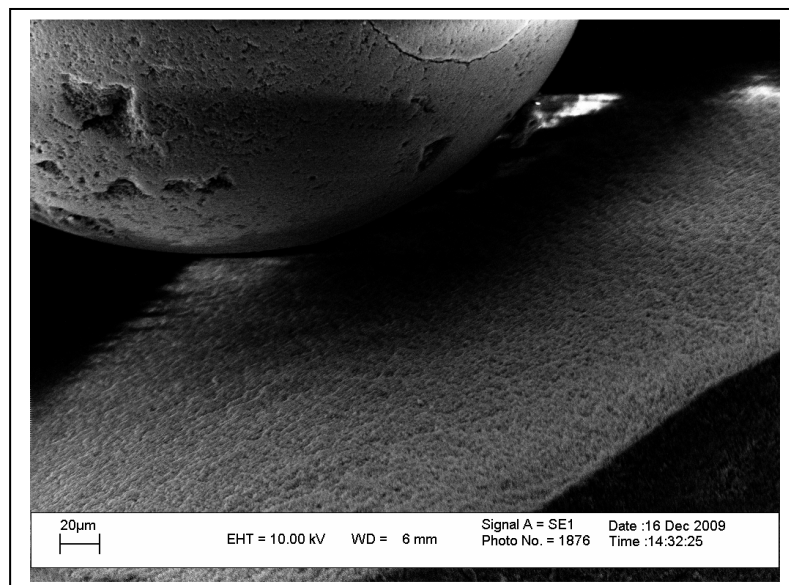


Figura 9 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da estrutura interna do copolímero de MMA/DVB sem material magnético. (Aumento de 1000x)

5.2. Modificação da superfície do ferro pelo ácido oleico

Nesta etapa do trabalho foi feito o estudo da modificação do ferro pelo ácido oleico.

Os ácidos carboxílicos possuem bandas intensas e muito largas na região de 3200-2500 cm^{-1} , característicos de deformação axial do O-H. Esta banda é usualmente centrada em 3000 cm^{-1} . A deformação axial da ligação C=O aparece na região de 1725 - 1680 cm^{-1} , enquanto que a deformação da ligação C-O-H pode ser observado na faixa de 1400, 1300 - 1200 cm^{-1} e no caso de ácido graxo de cadeia longa, esta banda aparece como um dublete. Outra característica do espectro dos ácidos carboxílicos é o aparecimento de uma banda larga e de intensidade média próxima a 920 cm^{-1} , que corresponde à deformação angular fora do plano do grupo O-H (SILVERSTEIN, 1991) (Figura 10)

As Figuras 11 e 12 mostram os espectros de FTIR do ferro sem tratamento com ácido oléico e do ferro tratado pelo ácido oleico. A literatura (CONCEIÇÃO, 2007) cita que o íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma intensa na região de 1650-1550 cm^{-1} e outra mais fraca na região de 1400 cm^{-1} . Como pode ser observado na Figura 12, o espectro de ferro tratado com ácido oléico é idêntico ao do ferro sem o tratamento (Figura 11). Além disso, nenhuma banda de absorção do ácido oléico aparece no espectro do ferro modificado com ácido oléico. Esses resultados mostram que não houve a modificação do ferro. Sendo assim a técnica de análise gravimétrica por combustão (análise elementar) foi empregada na tentativa de comprovar a modificação.

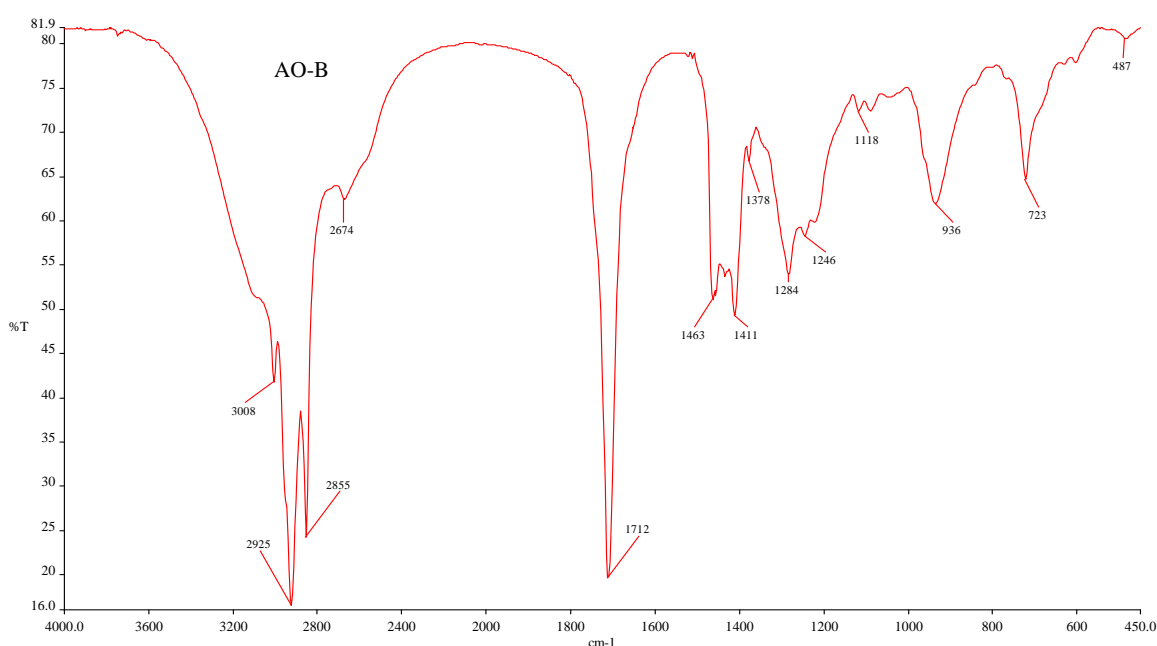


Figura 10 – Espectro de infravermelho do ácido oleico puro

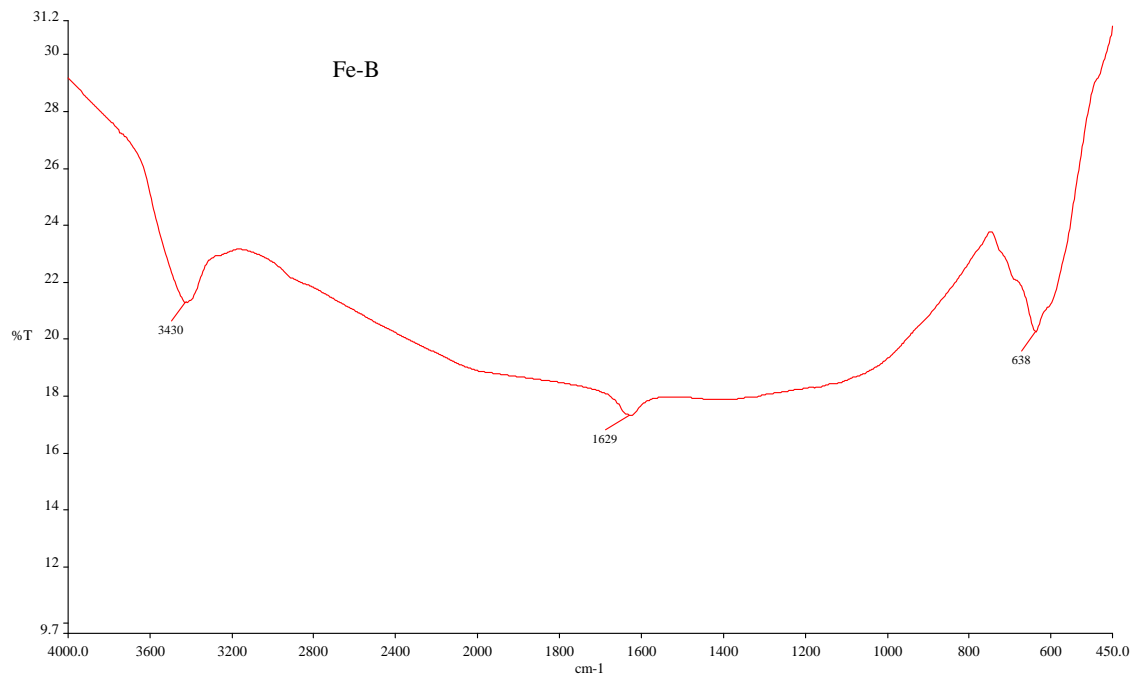


Figura 11 – Espectro de infravermelho do ferro sem tratamento com ácido oleico



Figura 12 – Espectro de infravermelho do ferro tratado com ácido oleico

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos pela técnica de análise gravimétrica por combustão (análise elementar). Se a modificação do ferro pelo ácido oléico tivesse sido efetiva, seria esperado um aumento no teor de carbono do ferro modificado com ácido oleico. Entretanto, analisando os dados pode ser observado que não houve aumento significativo nos teores de carbono. Este resultado sugere que não houve modificação do ferro pelo ácido oleico, uma possível explicação para este fato é que a quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3) que recobre o ferro utilizado nesta dissertação é insuficiente para produzir uma modificação em quantidade detectável por estas duas técnicas empregadas.

O aumento na concentração de enxofre na amostra de ferro modificado com ácido oleico pode ter sido devido à presença de contaminantes, provavelmente, oriundos do ácido oleico. Sendo assim, embora o objetivo fosse utilizar o ferro modificado com ácido oleico nesta dissertação, ele não foi alcançado e o ferro será tratado como não modificado.

Tabela 2 – Resultado das análises gravimétrica por combustão (análise elementar)

Material	N (%)	C (%)	S (%)	H (%)
Ferro	0,94	0,94	0,07	0,02
Ferro modificado com ácido oleico	1,05	1,18	0,39	0,07

5.3. Influência das variáveis reacionais para a formação de microesferas

No início desta dissertação algumas variáveis reacionais precisaram ser definidas, a fim de ser determinada a melhor condição reacional para a formação das microesferas e incorporação do material magnético. A primeira variável estudada foi a ordem de adição das fases orgânica e aquosa seguida da influência da dispersão do ferro após a pré-polimerização.

5.3.1. Influência da ordem de adição da fase orgânica e da fase aquosa

Inicialmente foi adotado o procedimento descrito na literatura onde o mais comum é adicionar ao reator, primeiro a fase aquosa e, depois, sob agitação, a fase orgânica com o ferro já disperso. No entanto, muito ferro era perdido, pois na transferência da fase orgânica para o

reator contendo a fase aquosa, o ferro permanecia aderido às paredes do balão. Dessa maneira, decidiu-se estudar primeiramente o melhor método a ser seguido.

Os copolímeros de MMA-DVB foram sintetizados em quatro etapas:

1ª etapa – pré-polimerização na fase orgânica contendo metacrilato de metila (50% molar) e divinilbenzeno (50 % molar), peróxido de benzoíla (1%, em relação ao número de moles totais de monômeros), foi realizada o aquecimento em banho termostático a 50°C por 30 min. com agitação magnética branda e adição de diluente heptano no grau de diluição 100% e sob agitação por 10 min. sem aquecimento, após a etapa de pré-polimerização.

2ª etapa – dispersão do ferro na fase orgânica (5,0 % m/v em relação ao volume total de monômeros). A dispersão foi realizada durante 15 min. com auxílio de ultrassom e de agitação de 13000 RPM.

3ª etapa – aquecimento da fase aquosa a 90°C e agitação de 400 RPM.

4ª etapa – adição da fase orgânica sobre a fase aquosa, mantendo agitação de 400 RPM e temperatura do banho termostático em 90 °C por 24 h.

Posteriormente foi realizada uma polimerização em suspensão modificando a etapa 4, invertendo a ordem de adição da fase orgânica e da fase aquosa. Foram sintetizados dois copolímeros e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Influência da ordem de adição da fase orgânica e da fase aquosa

Reação	Ordem de adição das fases orgânica e aquosa	Aspecto
R1	Fase orgânica adicionada sobre a fase aquosa	Houve formação de microesferas
R2	Fase aquosa adicionada sobre a fase orgânica	Sem controle morfológico definido

Conceição (2007) e Souza (2006) sintetizaram copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas. Na realização desses trabalhos foram encontradas algumas dificuldades experimentais como a ordem de adição das fases (orgânica e aquosa) ao reator de polimerização. Na literatura, como já dito anteriormente, o procedimento mais comum é adicionar ao reator, primeiro a fase aquosa e,

depois, sob agitação, a fase orgânica. Entretanto, este procedimento não foi apropriado porque era feita uma pré-polimerização da fase orgânica já contendo o ferro disperso e na hora da transferência desta fase para o reator contendo a fase aquosa, muito ferro era perdido, porque ainda ficava Fe aderido as paredes do Erlenmeyer utilizado. Dessa maneira, Conceição (2007) e Souza (2006) adotaram a seguinte ordem: primeiro, a adição da fase orgânica com o ferro disperso e depois sob agitação a adição da fase aquosa. Nessa dissertação foi adicionada ao reator primeiro a fase aquosa e, depois, sob agitação, a fase orgânica com o ferro já disperso.

As Figuras 13 e 14 mostram as micrografias de microscopia ótica dos copolímeros sintetizados nesta etapa da Dissertação. Como pode ser observado o copolímero R2 (Fase aquosa adicionada sobre a fase orgânica) não apresenta controle morfológico definido. Ao comparar a morfologia do copolímero R1 (fase orgânica adicionada sobre a fase aquosa) com a do copolímero R2, onde a única diferença entre eles é a ordem de adição da fase aquosa e da fase orgânica. Foi observado que esta ordem (fase orgânica adicionada sobre a fase aquosa) contribuiu para a formação de microesferas, embora uma parte do ferro permaneça aderida nas paredes do balão no momento da transferência da fase orgânica. Esta perda de ferro é um inconveniente, mas não interfere na morfologia das pérolas de copolímero formada.

Com base nesses resultados foi adotada como condição de síntese a adição da fase orgânica para o reator contendo a fase aquosa.



Figura 13 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero R1, aumento de 20x, obtido adicionando a fase orgânica sobre a fase aquosa

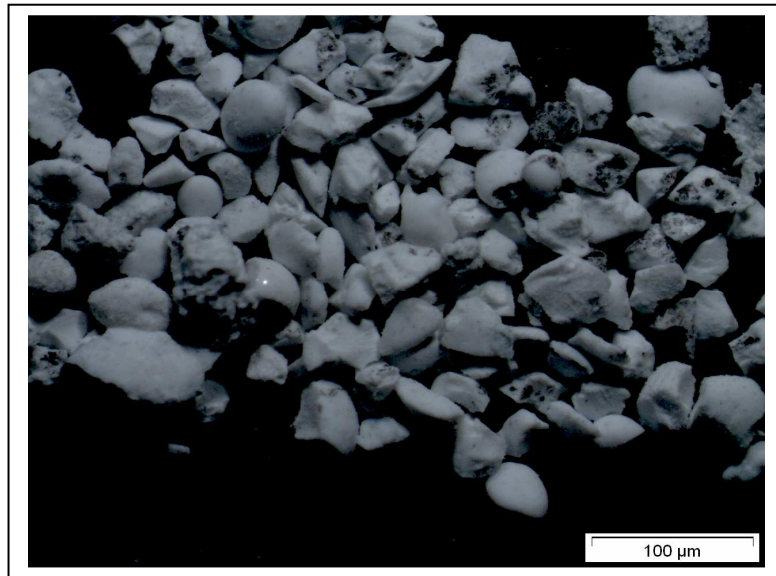


Figura 14 - Micrografia de microscopia ótica do copolímero R2, aumento de 20x, obtido adicionando a fase aquosa sobre a fase orgânica

A Figura 15 mostra a distribuição de tamanho de partículas obtidas na reação de polimerização do copolímero R1, onde foi adicionada a fase orgânica sobre a fase aquosa. Pode ser observado que 72% do total das partículas ficaram concentradas na peneira de 48 mesh.

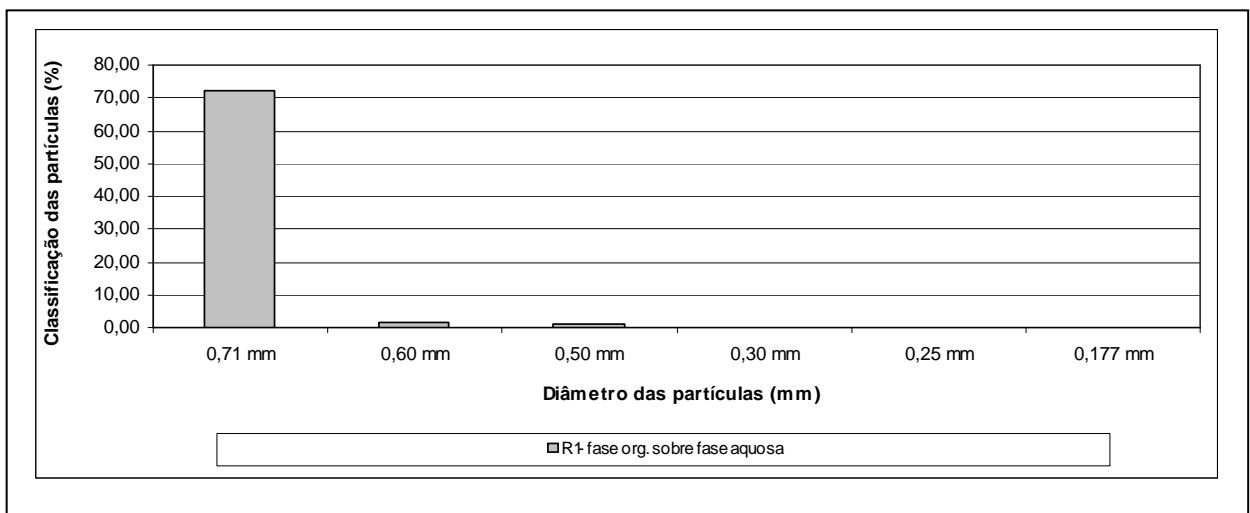


Figura 15 – Distribuição do tamanho de partículas do copolímero R1 obtido pela adição da fase orgânica sobre a fase aquosa

5.3.2. Influência da dispersão do ferro após a pré-polimerização

A segunda variável reacional estudada nesta dissertação foi o procedimento para a dispersão do ferro na fase orgânica.

Foi realizada uma polimerização em suspensão modificando a 2ª etapa e dispersando o ferro na fase orgânica antes da pré-polimerização. A dispersão foi realizada por 15 minutos com auxílio de um ultrassom e de agitação de 13000 RPM. Os resultados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Influência da dispersão do ferro antes e após a pré-polimerização sobre o aspecto morfológico das partículas obtidas

Reação	Dispersão do ferro	Aspecto
R1	Após a etapa de pré-polimerização	Houve formação de microesferas
R3	Antes da etapa de pré-polimerização	Sem controle morfológico definido

A Figura 16 mostra a micrografia de microscopia ótica do copolímero obtido com o ferro disperso antes da etapa de pré-polimerização. Pode ser observado que este copolímero (R3) não apresenta controle morfológico definido. Ao comparar a sua morfologia com a do copolímero R1 (Figura 13), onde a única diferença entre eles é a ordem de dispersão do ferro na fase orgânica (antes e após a pré-polimerização), foi observado que a dispersão do ferro após a etapa de pré-polimerização contribuiu para a formação de microesferas. Com base nesses resultados foi adotada como condição de síntese a dispersão do ferro após a etapa de pré-polimerização.

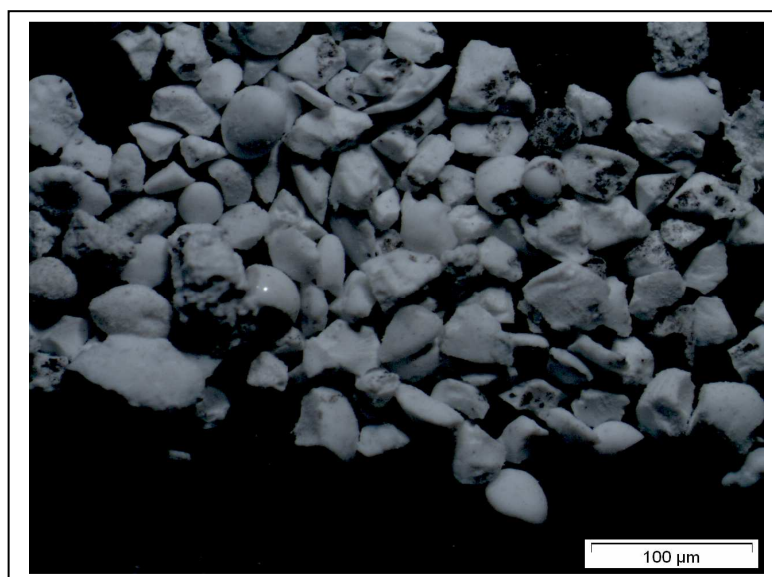


Figura 16– Micrografia de microscopia ótica do copolímero R3, aumento de 20x, resina sintetizada antes da etapa de pré-polimerização

5.4. Efeito da concentração de ferro adicionado na polimerização

Com o objetivo de estudar o efeito da concentração de ferro adicionado na polimerização, os teores de ferro variaram de 2,5 a 15 % m/v (em relação ao volume de monômeros) e os demais parâmetros reacionais foram mantidos constantes.

A Tabela 5 mostra o efeito da variação do teor de ferro adicionado na polimerização sobre o teor de ferro incorporado nas partículas poliméricas e o seu aspecto morfológico, bem como o rendimento da reação. Pode ser observado que a adição de 7,5 % de ferro na polimerização produziu partículas poliméricas esféricas com o maior teor de ferro incorporado e também com o maior rendimento de reação. Os resultados mostram que a quantidade de ferro incorporado diminuiu quando o percentual de ferro adicionado foi para 10,0 e 15,0 %. Estes resultados podem ser explicados devido à dificuldade encontrada com relação à abertura da amostra para a determinação do teor de ferro incorporado nos copolímeros. As amostras foram digeridas com água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção 1:3 em volume) e, após o processo de digestão verificou-se a existência de material metálico ainda ocluso no interior das pérolas, tanto para adição de 7,5 % de ferro, quanto para a adição de 10,0 e 15,0 % de ferro adicionado.

Tabela 5 - Influência do teor de ferro adicionado na polimerização sobre o teor de ferro incorporado, o aspecto morfológico das partículas e o rendimento da reação de polimerização

Reações	Ferro adicionado (%p/v, volume de monômeros)	Aspecto morfológico	Ferro incorporado (mg Fe/g copolímero) *	Rendimento da reação (%)
R4	2,5	microesferas	17,97	63
R5	5,0	microesferas	35,73	76
R6	7,5	microesferas	52,20	77
R7	10,0	microesferas	49,35	72
R8	15,0	microesferas	36,44	68

Condições de polimerização constantes: T= 90 °C; tempo de polimerização= 24h; velocidade de agitação= 400 RPM; monômeros MMA/DVB 50/50 (% molar); razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= 1/3 diluentes heptano; grau de diluição= 100%. *determinado por absorção atômica.

Analisando a Figura 17 observou-se que o aumento na quantidade de ferro adicionado ao sistema não alterou significativamente o tamanho das partículas dos copolímeros obtidas. Todos tiveram uma concentração maior de partículas nas malhas entre 24 e 48 mesh e tamanhos médios entre 0,31 e 0,71 mm.

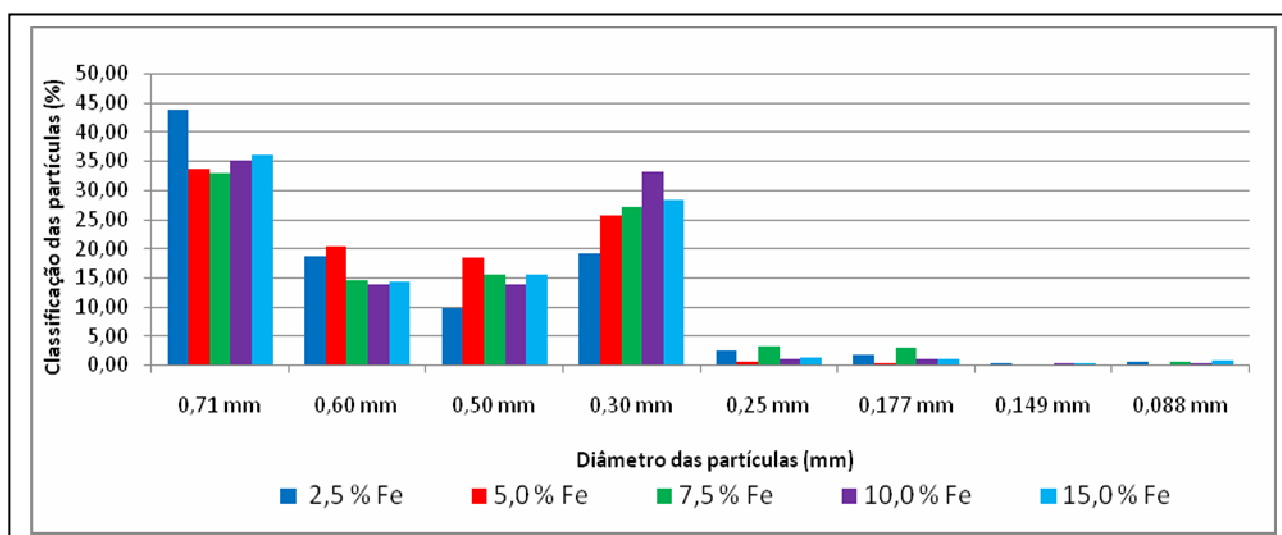
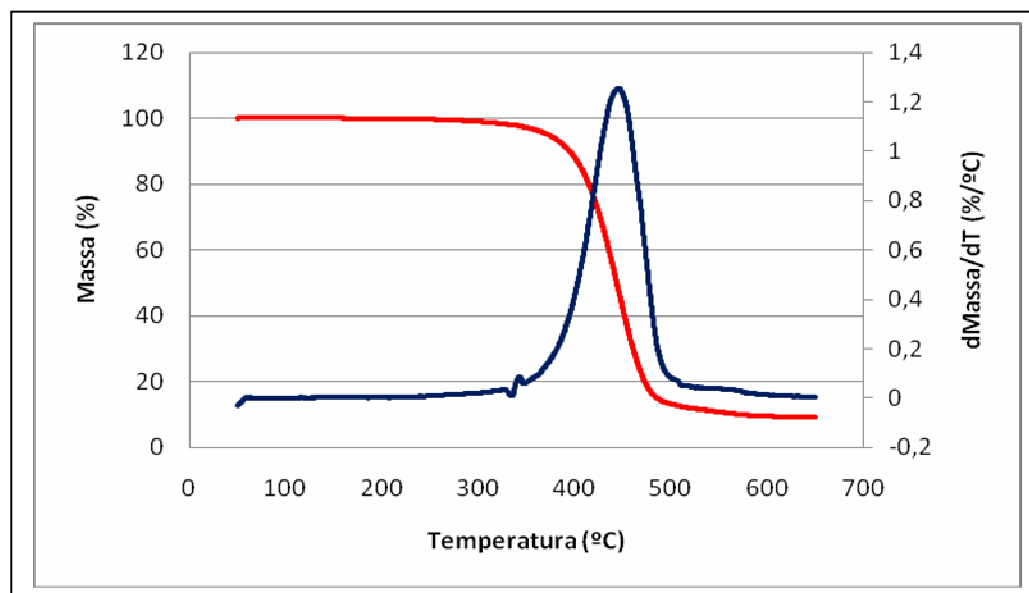


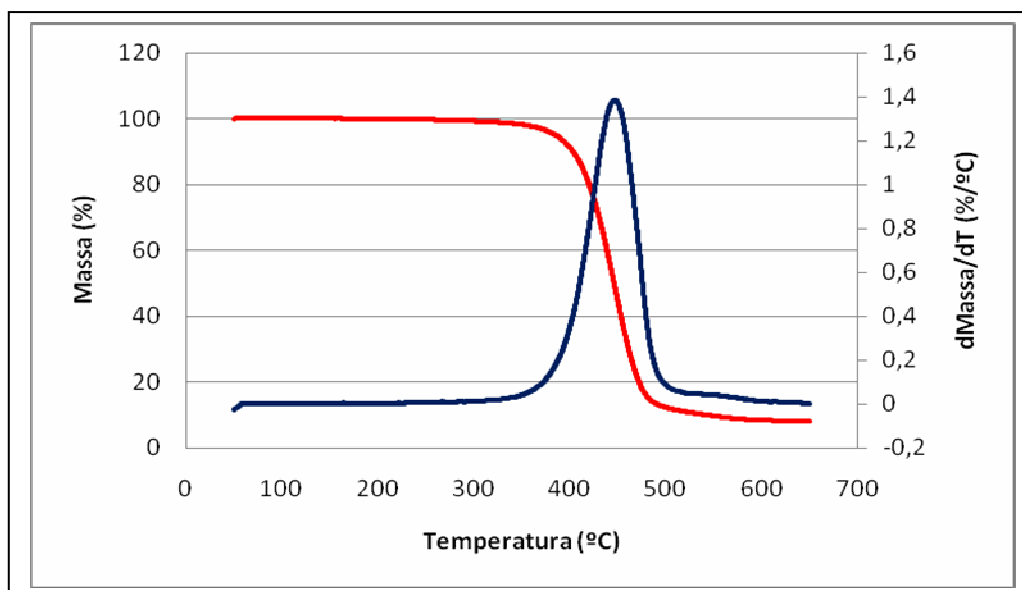
Figura 17 - Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados variando a quantidade de ferro adicionada na polimerização.

As Figuras 18 a 21 mostram as curvas de TG para os copolímeros e, como podem ser observadas, as curvas apresentam uma única zona térmica de perda de massa, relativa à decomposição da matriz polimérica, e um único pico de DTG relacionado a esse estágio de decomposição. De uma forma geral, todos os copolímeros de MMA-DVB apresentam esse mesmo perfil de termodegradação.



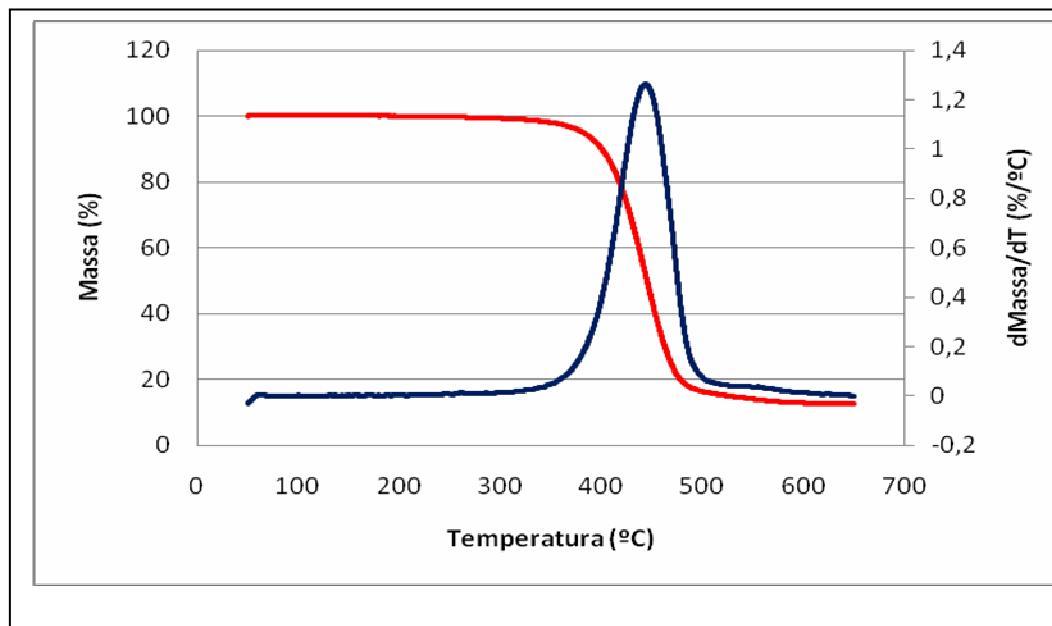
Temperaturas: On Set: 411,73 °C e dT: 446,73 °C; resíduo: 8,005% (0,2821 mg)

Figura 18 – Curva de TG do copolímero sintetizado sem ferro (Branco)



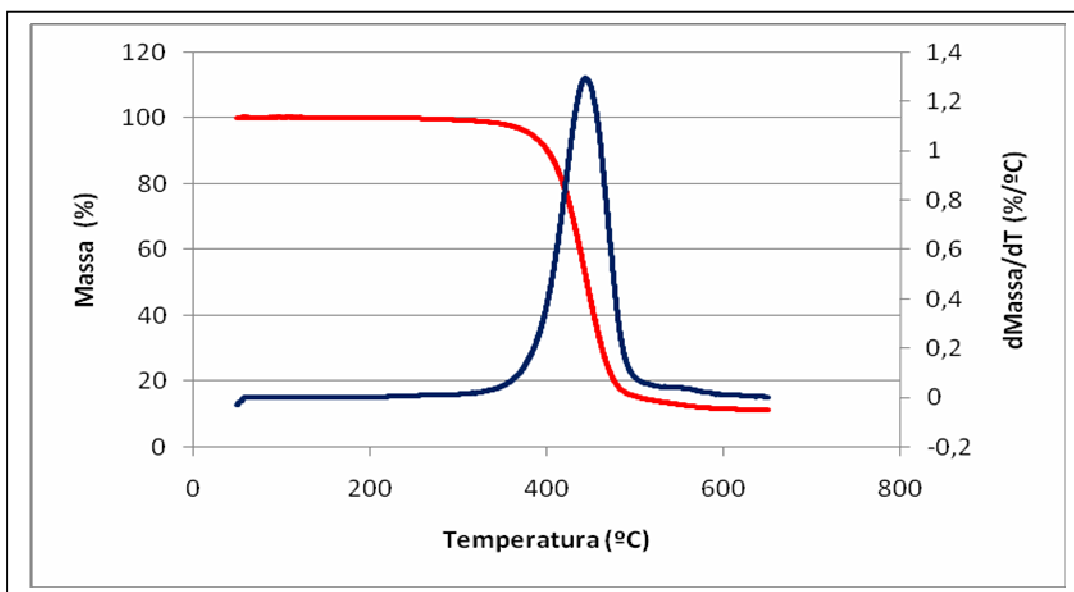
Temperaturas: On Set: 409,36 °C e dT: 445,62 °C; resíduo: 9,105% (0,2807 mg)

Figura 19 – Curva de TG do copolímero sintetizado com 5% de ferro adicionado (em função da quantidade de monômeros)



Temperaturas: On Set: 407,25 °C e dT: 443,35 °C; resíduo: 12,50% (0,3996 mg)

Figura 20 – Curva de TG do copolímero sintetizado com 7,5% de ferro adicionado (em função da quantidade de monômeros).



Temperaturas: On Set: 408,43 °C e dT: 443,82 °C; resíduo: 11,23% (0,3658 mg)

Figura 21 – Curva de TG do copolímero sintetizado com 15% de ferro adicionado (em função da quantidade de monômeros).

A Figura 18 mostra a curva de TG do copolímero MMA-DVB sem ferro. Como pode ser observada, a degradação iniciou em 446,73 °C. As Figuras 19, 20 e 21 mostram que a temperatura de degradação dos copolímeros sintetizados com ferro não foi afetada pela presença do material magnético e a estabilidade térmica dos copolímeros manteve-se estável.

O aspecto morfológico das microesferas foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. As micrografias de microscopia ótica (Figuras 22 a 26) mostram o aspecto visual externo dos materiais poliméricos obtidos em função da concentração de ferro adicionado na polimerização. Analisando as micrografias observa-se que o tamanho das pérolas dos copolímeros não é uniforme e que existem diferenças de coloração entre as pérolas. Algumas se apresentam totalmente negras, outras manchadas e algumas brancas comprovando que a incorporação de ferro nas pérolas dos copolímeros também não ocorre de forma uniforme.



Figura 22 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 2,5 % de ferro



Figura 23 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 5,0 % de ferro



Figura 24 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 7,5 % de ferro

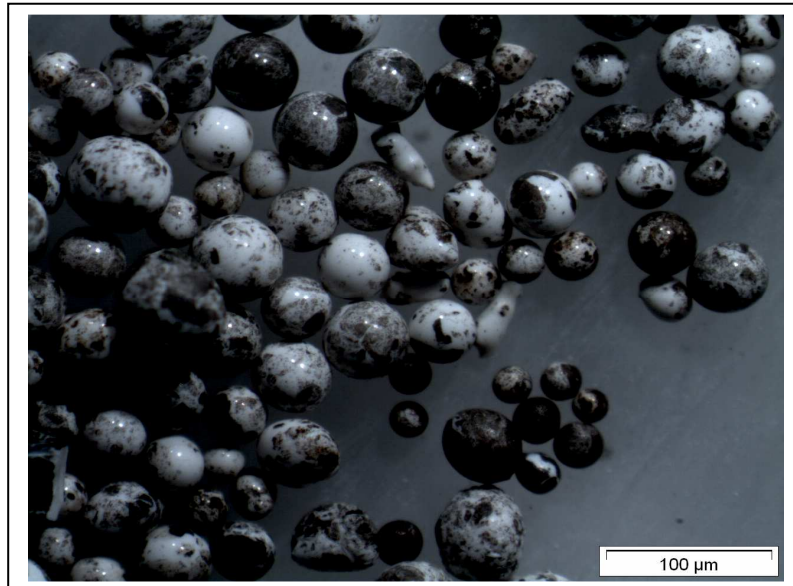


Figura 25 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 10 % de ferro



Figura 26 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com 15 % de ferro

As Figuras 27-32 apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos copolímeros e mostram os perfis das superfícies externas e internas dos materiais poliméricos obtidos. De um modo geral é possível observar que existem algumas aglomerações de partículas de ferro em pontos distintos da superfície externa dos copolímeros, no entanto, não se pode afirmar a presença de ferro na superfície interna desses copolímeros. Souza (2006) também não detectou a presença de material magnético no interior dos copolímeros sintetizados em seu trabalho. Este fato pode ter sido ocasionado pela utilização de agente porogênico apolar. Durante a polimerização este deve ter impedido que partículas de ferro penetrassem no interior das microesferas, uma vez que o ferro não tem afinidade por compostos apolares.

Analisando as superfícies externas dos copolímeros (Figuras 30-32) observa-se a formação de aglomerados de microesferas de diferentes tamanhos quando se aumenta a concentração de ferro adicionado na polimerização, que são as partículas de ferro incorporadas.

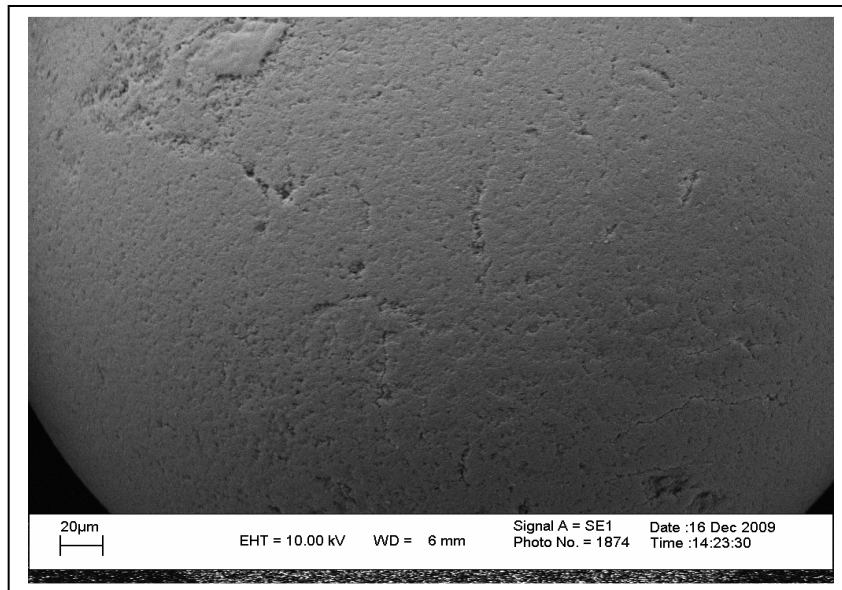


Figura 27 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero sem adição de ferro, aumento de 1000x

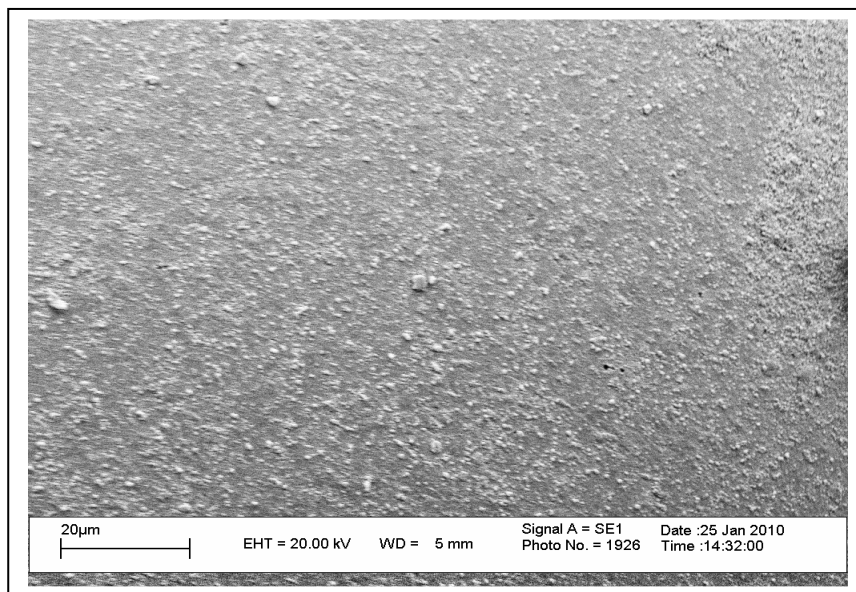


Figura 28 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero com 7,5 % de ferro adicionado, aumento de 3000x

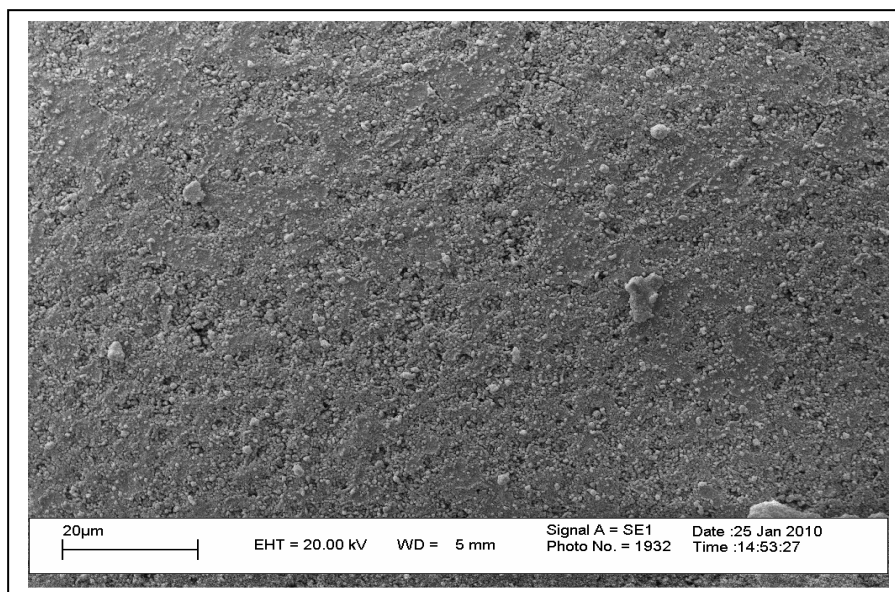


Figura 29 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero com 15 % de ferro adicionado, aumento de 3000x

As Figuras 30, 31 e 32 mostram que as superfícies internas não apresentam diferenças significativas com o aumento da concentração de ferro adicionado na polimerização. De um modo geral, a superfície interna dos copolímeros é mais porosa que a superfície externa. No interior das pérolas pode-se observar a formação de aglomerados de microesferas de diferentes tamanhos, enquanto na superfície, os domínios poliméricos são estruturas compactas e sem forma definida. Estas diferenças morfológicas entre a superfície e o interior das pérolas são características comuns de polímeros reticulados macroporosos sintetizados através de polimerização em suspensão. A maior compactação dos domínios poliméricos na superfície do que no interior das pérolas tem sido atribuída a um efeito de compressão devido à tensão interfacial entre a fase orgânica e a fase aquosa durante a polimerização em suspensão (RABELO, 1993). A utilização do heptano (não solvente) provocou um aumento dos tamanhos dos macroporos das microesferas e seus aglomerados no interior das pérolas.

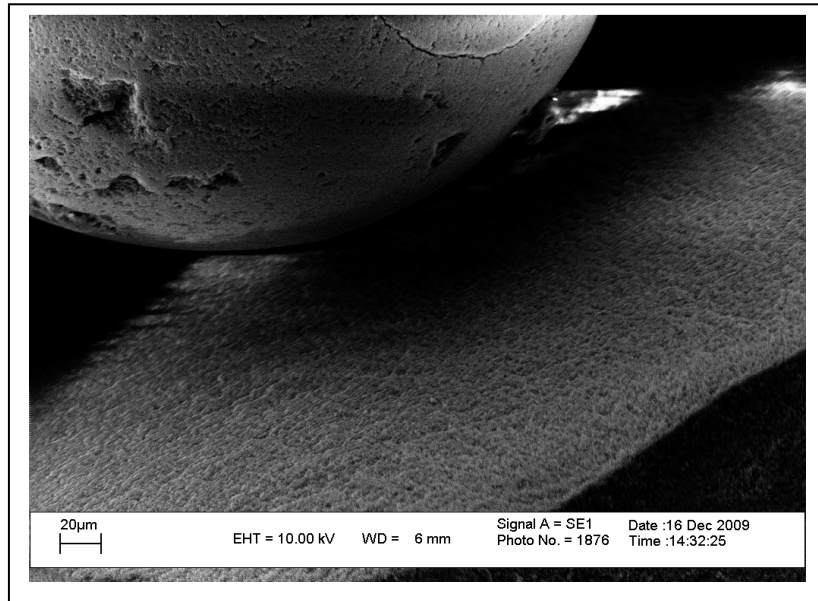


Figura 30 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero sem adição de ferro, aumento de 1000x

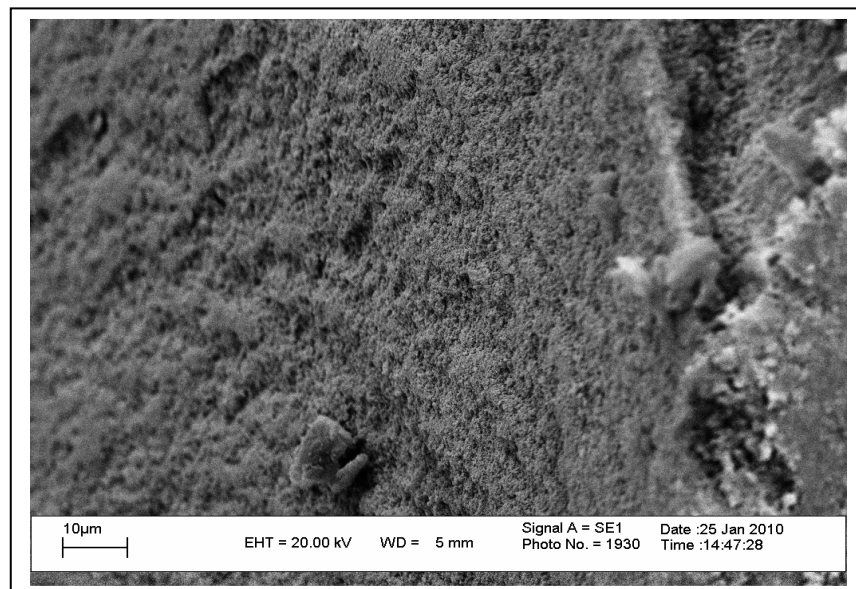


Figura 31 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero com 7,5 % de ferro adicionado, aumento de 3000x

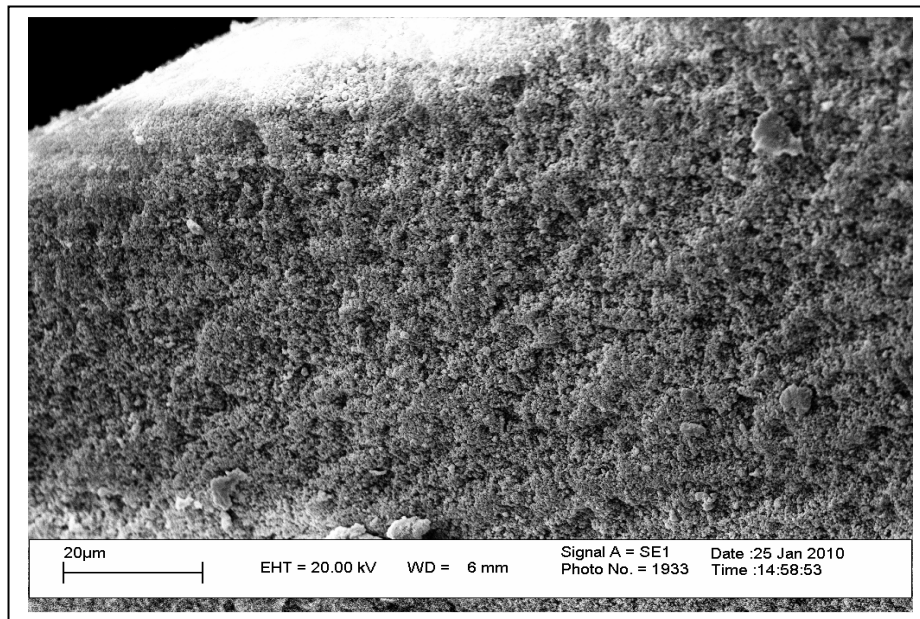


Figura 32 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero com 15 % de ferro adicionado, aumento de 3000x

Avaliando as curvas de magnetização nas Figuras 33-37, foi observado que a magnetização de saturação para os copolímeros sintetizados com ferro é maior para o copolímero sintetizado com 7,5% de ferro. Este fato pode ser explicado devido à maior incorporação de ferro na matriz polimérica (Tabela 5). Pode-se observar também que esses copolímeros não apresentam ciclos de histerese, fenômeno que causa o atraso entre a densidade de fluxo magnético (B) e o campo magnético (H), e que os valores de magnetização remanescente foram próximos de zero (Tabela 6) indicando que esses copolímeros estão próximos de um material com propriedades superparamagnéticas.

Tabela 6 - Resultados de magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercividade em função da quantidade de ferro adicionado

Copolímero	Ferro adicionado (%p/v em função da quantidade de monômeros)	Teor de Ferro incorporado (%) (mg Fe/g copolímero) *	H_C (G)	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)
R5	5,0	35,73	89,137	2,726	0,229
	7,5	52,20	69,576	8,774	0,308
R6	10,0	49,35	49,435	5,829	0,097
R7	15,0	36,44	55,501	5,230	0,112
R8					

H_C – Força Coerciva; M_S – Magnetização de saturação; M_R – Magnetização remanescente. *obtido por absorção atômica

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

Valores típicos de magnetização de saturação encontrados na literatura variam na faixa de 15 a 17 emu/g (CONCEIÇÃO, 2007). No entanto, Lee (2002) obteve em seu trabalho, magnetizações de saturação na faixa de 1,2 e 4,0 emu/g que, segundo o autor, já seria adequado para a utilização desses materiais como resinas de troca iônica com propriedades magnéticas. Analisando a Tabela 6, é possível concluir que os copolímeros sintetizados nesta dissertação, com 7,5 % de ferro adicionado, apresentam valores maiores do que os encontrados por Lee (2002). Estes resultados indicam uma possível utilização desses materiais para a produção de resinas de troca iônica com propriedades magnéticas.

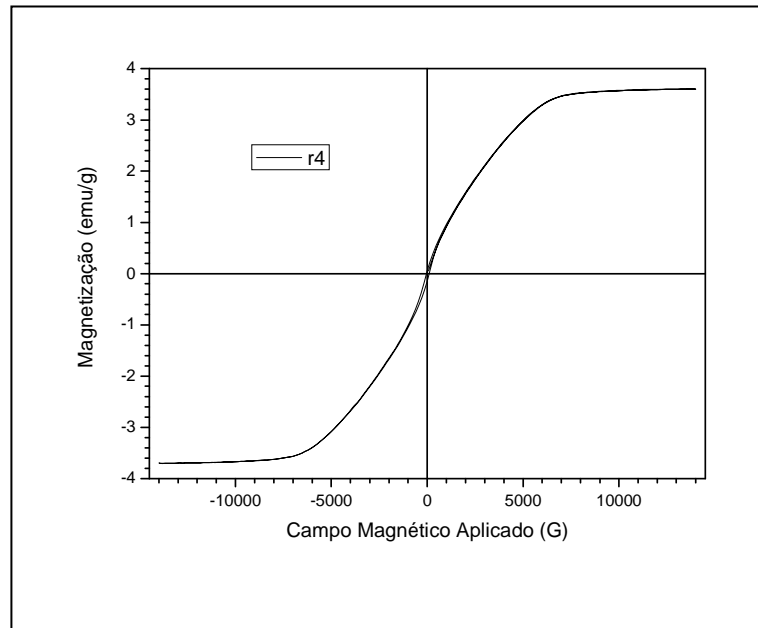


Figura 33 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 2,5 % de ferro.

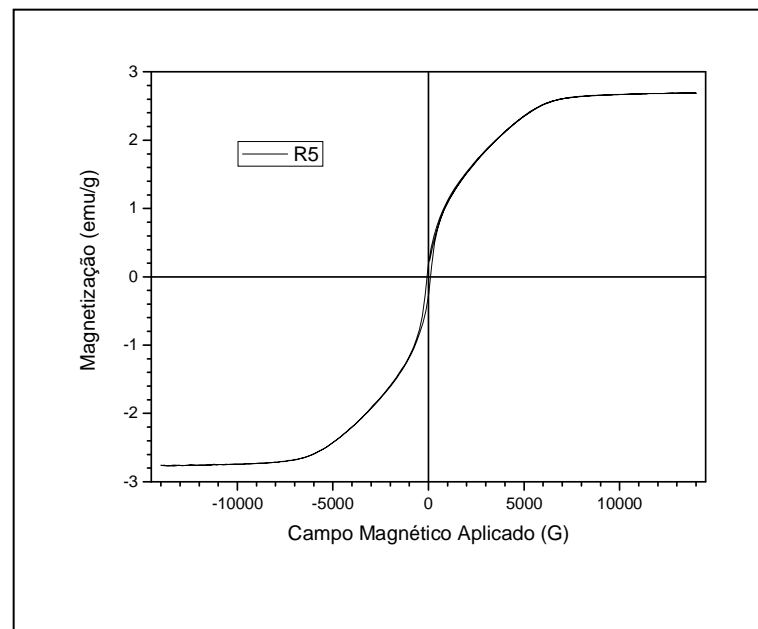


Figura 34 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 5,0 % de ferro

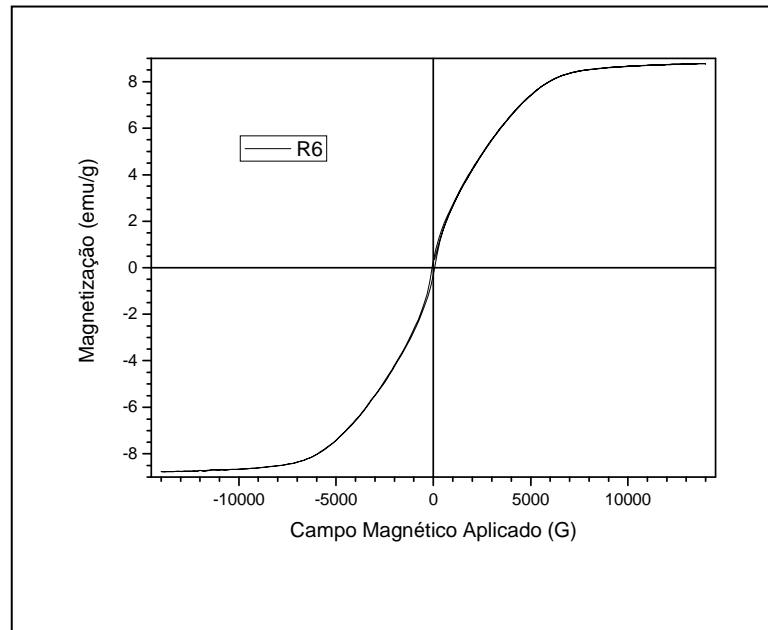


Figura 35 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 7,5 % de ferro

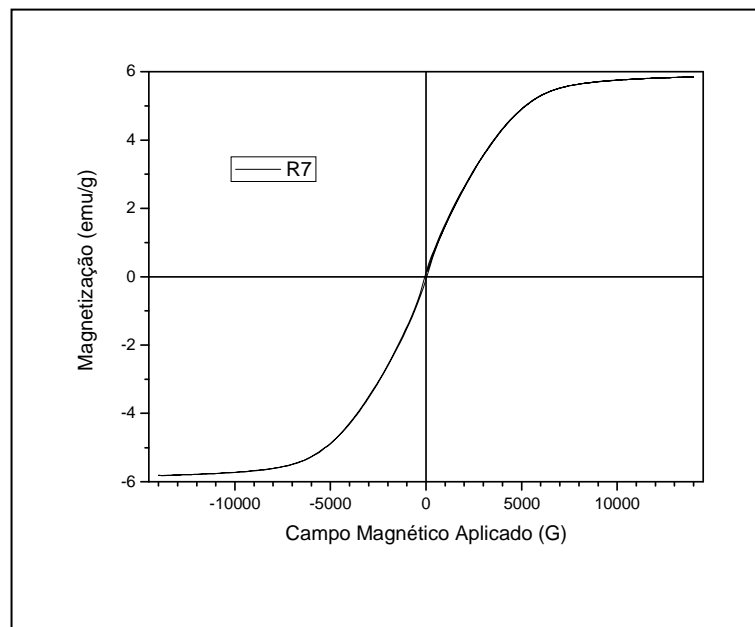


Figura 36 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 10,0 % de ferro

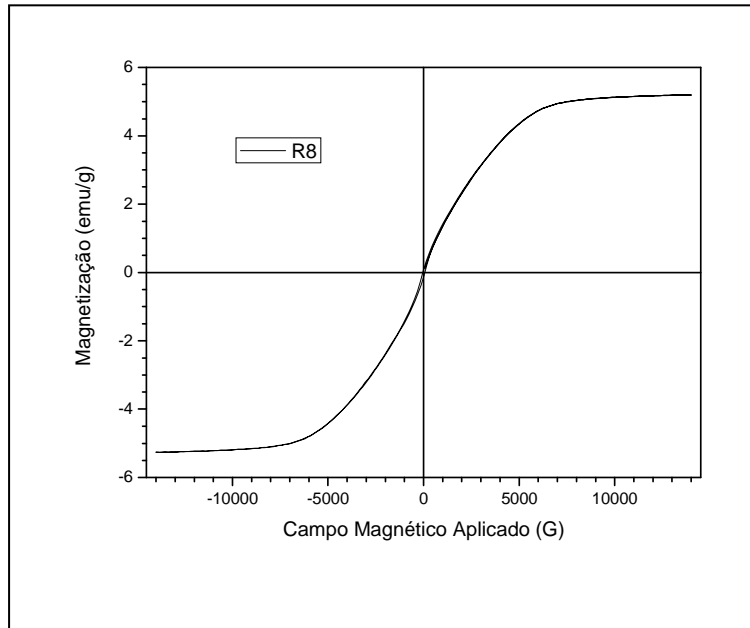


Figura 37 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 15,0 % de ferro

5.5. Influência da razão molar MMA/DVB na formação do copolímero de metacrilato de metila e divinilbenzeno

O objetivo deste estudo foi verificar a influência da variação na razão molar de metacrilato de metila e de divinilbenzeno empregado na síntese dos copolímeros e as características das microesferas, como o teor de ferro incorporado, as suas propriedades magnéticas e a sua morfologia. A razão molar de monômeros MMA/DVB foi variada em 50/50, 75/25 e 25/75 %. Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes. A quantidade de ferro adicionado foi 7,5 % em relação à quantidade total de monômeros, pois este foi o percentual que produziu no estudo anterior microesferas com o maior teor de ferro incorporado e, conseqüentemente, as melhores propriedades magnéticas.

A Figura 38 mostra a distribuição de tamanho das partículas obtida. Foi observada uma quantidade maior de partículas retida na malha de 24 mesh para o copolímero sintetizado com MMA/DVB 75/25 % (razão molar), enquanto a distribuição das partículas para os copolímeros sintetizados com 50/50 e 25/75% ficou dividida proporcionalmente nas malhas de 24, 28, 32 e 48 mesh.

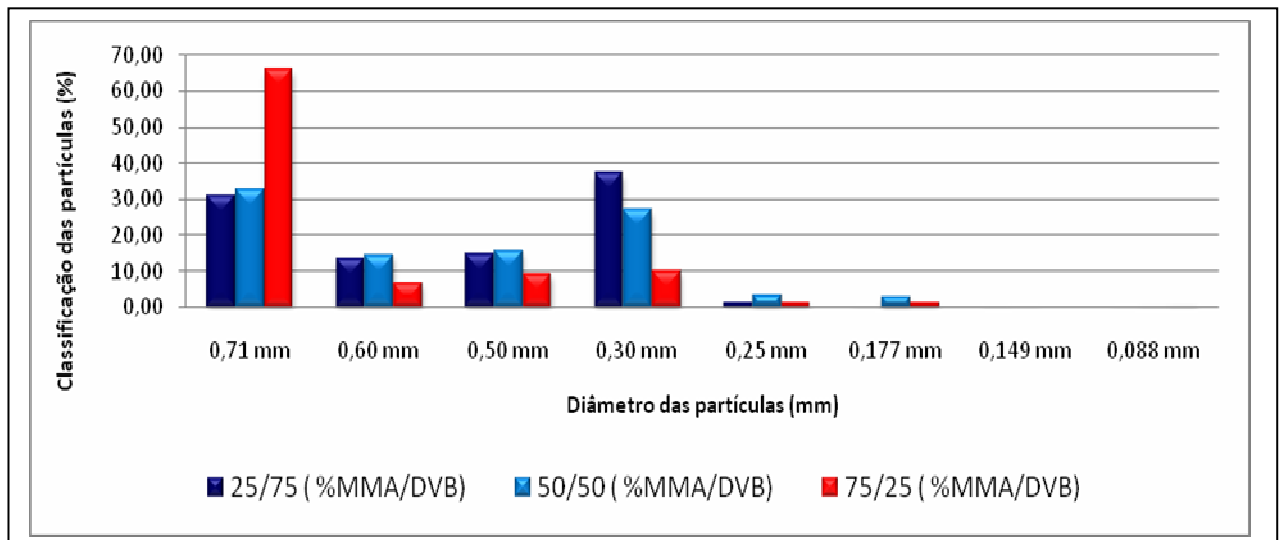


Figura 38 - Curva de distribuição de tamanho de partículas dos copolímeros sintetizados em função da razão molar de monômeros

As Figuras 39 e 40 mostram as micrografias de microscopia ótica obtidas para os copolímeros sintetizados na presença 7,5 % de ferro e com razão molar de MMA/DVB 75/25 % e 25/75 %, respectivamente. Pode-se observar que o aumento da concentração de MMA não foi favorável a formação de microesferas. Este comportamento era esperado uma vez que um teor menor de DVB produz um material menos reticulado, e a fase MMA em maior quantidade, possuindo maior afinidade com o solvente utilizado do que o DVB gera uma maior expansão da rede (CLARISSE, 2005)

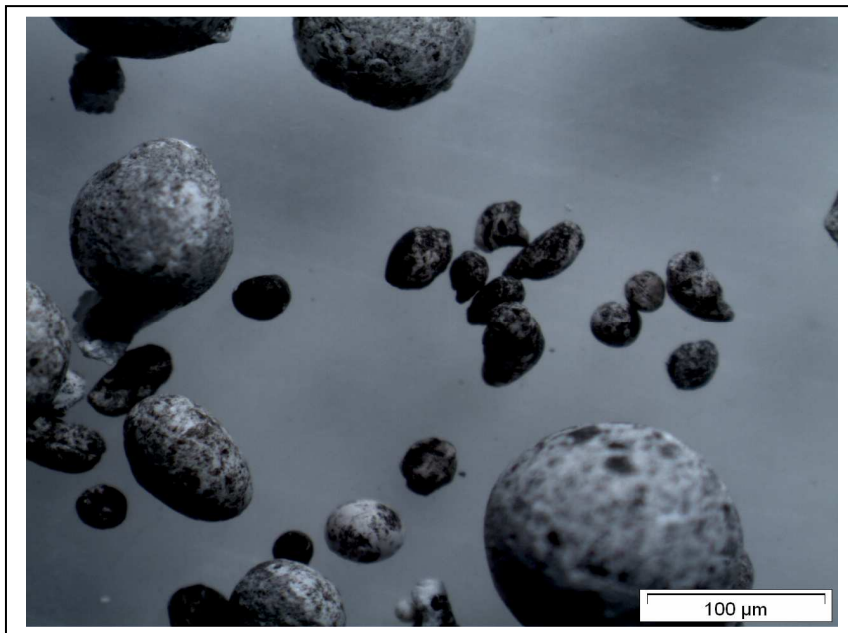


Figura 39 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 75/25 %

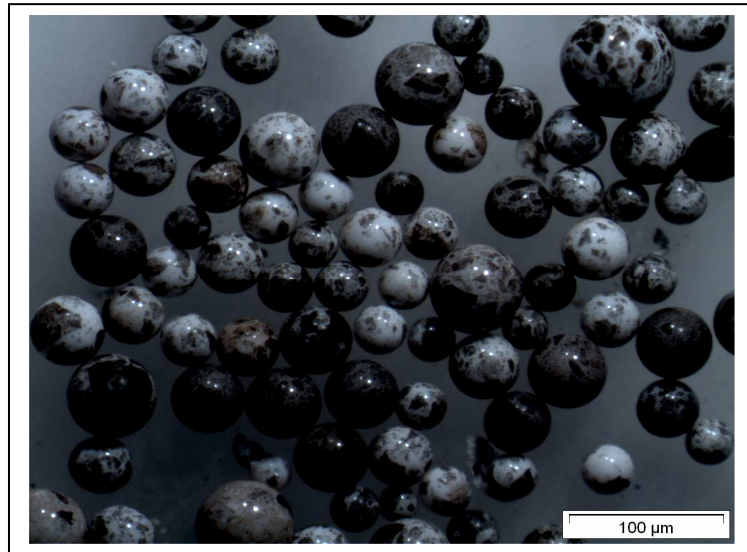


Figura 40 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 25/75 %

As Figuras 41 e 42 apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura e mostram as superfícies externa e interna dos copolímeros sintetizados com 7,5 % de ferro e com razão molar de MMA/DVB 25/75 %. É possível observar algumas aglomerações de partículas de ferro em pontos distintos da superfície externa dos copolímeros como no copolímero sintetizado com razão molar MMA/DVB 50/50% e 7,5 % de ferro adicionado (Figura 28). No entanto, não se pode afirmar a presença de ferro na superfície interna desses copolímeros.

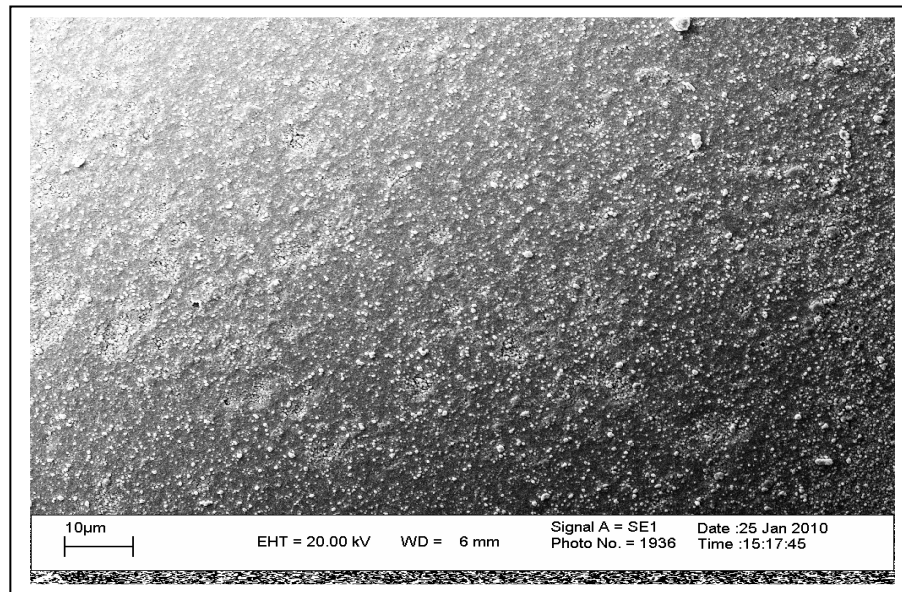


Figura 41 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície externa do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 25/75% e 7,5% de ferro – aumento de 3000x

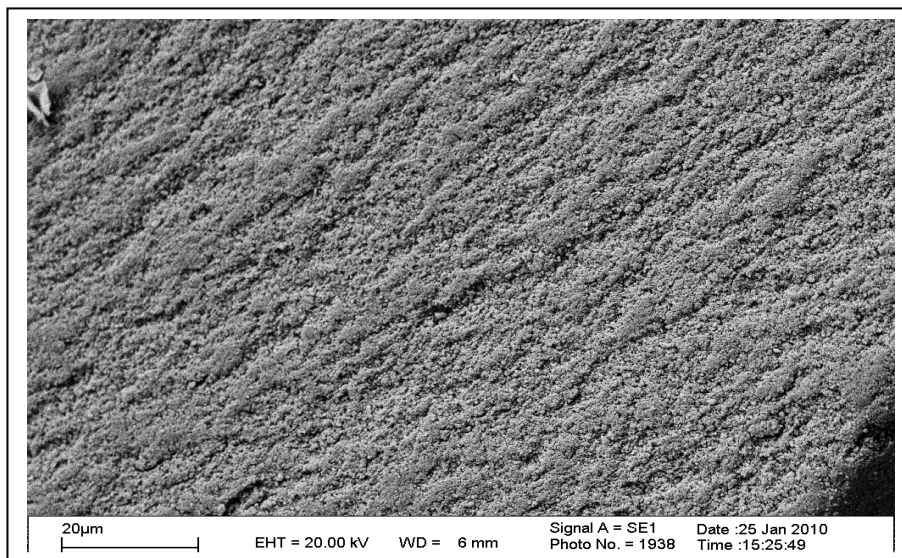


Figura 42 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 25/75% e 7,5% de ferro – aumento de 3000x

A Tabela 7 mostra os resultados de incorporação de ferro e medidas de magnetização para os copolímeros. Avaliando os resultados, pode ser observado que se aumentar o teor de DVB na composição do copolímero houve um aumento na incorporação de ferro e a magnetização de saturação diminuiu. Normalmente, quanto maior a incorporação de ferro maior será o valor de magnetização de saturação. No entanto, a magnitude de H_c e M_s são afetadas pelo tamanho das partículas e pela homogeneidade de cada material. Isso explica os resultados de incorporação de ferro, M_s e H_c obtidos nos copolímeros com razão molar MMA/DVB 25/75 e 50/50 %. Como os materiais sintetizados são heterogêneos, a distribuição de ferro no copolímero não é uniforme, podendo se encontrar pontos com diferentes quantidades de ferro. A análise morfológica dos copolímeros (Figuras 24 e 40) obtidos por microscopia ótica mostrou que o copolímero com razão molar MMA/DVB 50/50% apresentou melhor controle morfológico que o copolímero com razão molar MMA/DVB 25/75 %, embora ainda com irregularidades e o copolímero com razão molar MMA/DVB 75/25 % apresenta formas irregulares e não esféricas (Figura 39).

Pode-se observar (Figura 43) que o copolímero razão molar MMA/DVB 25/75% não apresenta ciclo de histerese, fenômeno que causa o atraso entre a densidade de fluxo magnético e o campo magnético. O valor da magnetização remanescente (M_R) foi próximo de zero indicando que este copolímero está próximo de um material com propriedades superparamagnético.

Tabela 7 - Influência da razão molar MMA/DVB na reação de polimerização

Reações	Razão		Aspecto	Ferro				Rendimento da reação (%)
	MMA-DVB (% molar)	% Fe Adicionado		incorporado (mg Fe/g de copolímeros)	H_c (G)	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)	
R10	25/75	7,5	Microesferas	55,3	46,7307	5,9442	0,0282	80
R6	50/50	7,5	Microesferas	52,2	69,5759	8,7741	0,30822	77
R9	75/25	7,5	Não definido	Não analisado	Não analisado	Não analisado	Não analisado	59

H_c – Força coerciva; M_s – Magnetização de saturação; M_R – Magnetização remanescente.

*determinado por absorção atômica

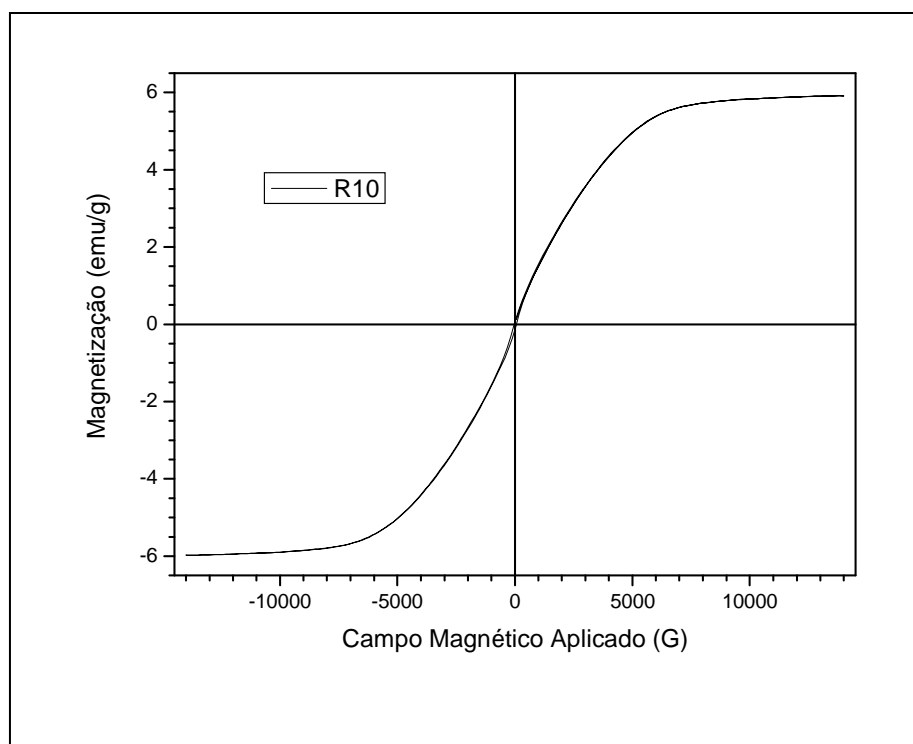


Figura 43 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com MMA/DVB razão molar 25/75 e 7,5 % de ferro

A Tabela 8 mostra a influência da razão molar MMA/DVB sobre a área específica, o volume e o tamanho de poros das partículas obtidas. Analisando a Tabela 8 verifica-se que a faixa de tamanho de poros encontrado é estreita (70 e 75 Å) e bem definida e pode ser explicado pela utilização de heptano (100%). O solvente de baixa afinidade faz com que a rede polimérica fique congelada na conformação mais enovelada, mantendo essa porosidade no estado seco. Foi observado também que o aumento do teor de DVB na composição da fase monomérica gera estruturas com maiores valores de área específica como consequência do aumento do grau de reticulação promovido pelo DVB. Para resinas à base de MMA e DVB, a área, de modo geral, aumenta quando o volume de poros também aumenta. Este fato pode ser explicado com base no uso de um monômero mais polar, neste caso, o MMA.

Tabela 8 – Influência da razão molar MMA/DVB sobre a área superficial, volume e tamanho do poro das partículas poliméricas obtidas

Reações	Monômeros MMA/DVB (% razão molar)	% Fe utilizado (em função da quantidade de monômeros)	Área superficial BET (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)
Branco	50/50	0	231	0,53	89
R6	50/50	7,5	269	0,52	75
R10	25/75	7,5	417	0,75	70

Velocidade de agitação: 400 RPM

Na Figura 44 são apresentados as isotermas de adsorção de nitrogênio dos copolímeros sintetizados com diferentes razões molares MMA/DVB na presença ou não de ferro. Pode ser observado que as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para esses materiais assemelham-se a isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos e que o aumento do teor de DVB na composição da fase monomérica gerou estruturas com maiores valores de área específica como consequência do aumento do grau de reticulação promovido pelo DVB. A área, de modo geral, aumentou quando o volume de poros também aumentou. Este fato pode ser explicado com base no uso de um monômero menos apolar, neste caso, o MMA. A tensão interfacial água-monômero para o DVB é de 29,5 mN/m e para o MMA é de 11,7 mN/m. Este fato pode gerar uma gota de fase orgânica menos coesa o que poderia facilitar a fuga do diluente que apresente alguma afinidade pela fase aquosa, o que reduziria a quantidade de diluente na fase orgânica. Os valores de volume de poros são, na verdade, uma média obtida por meio de curvas de distribuição de tamanho de poros.

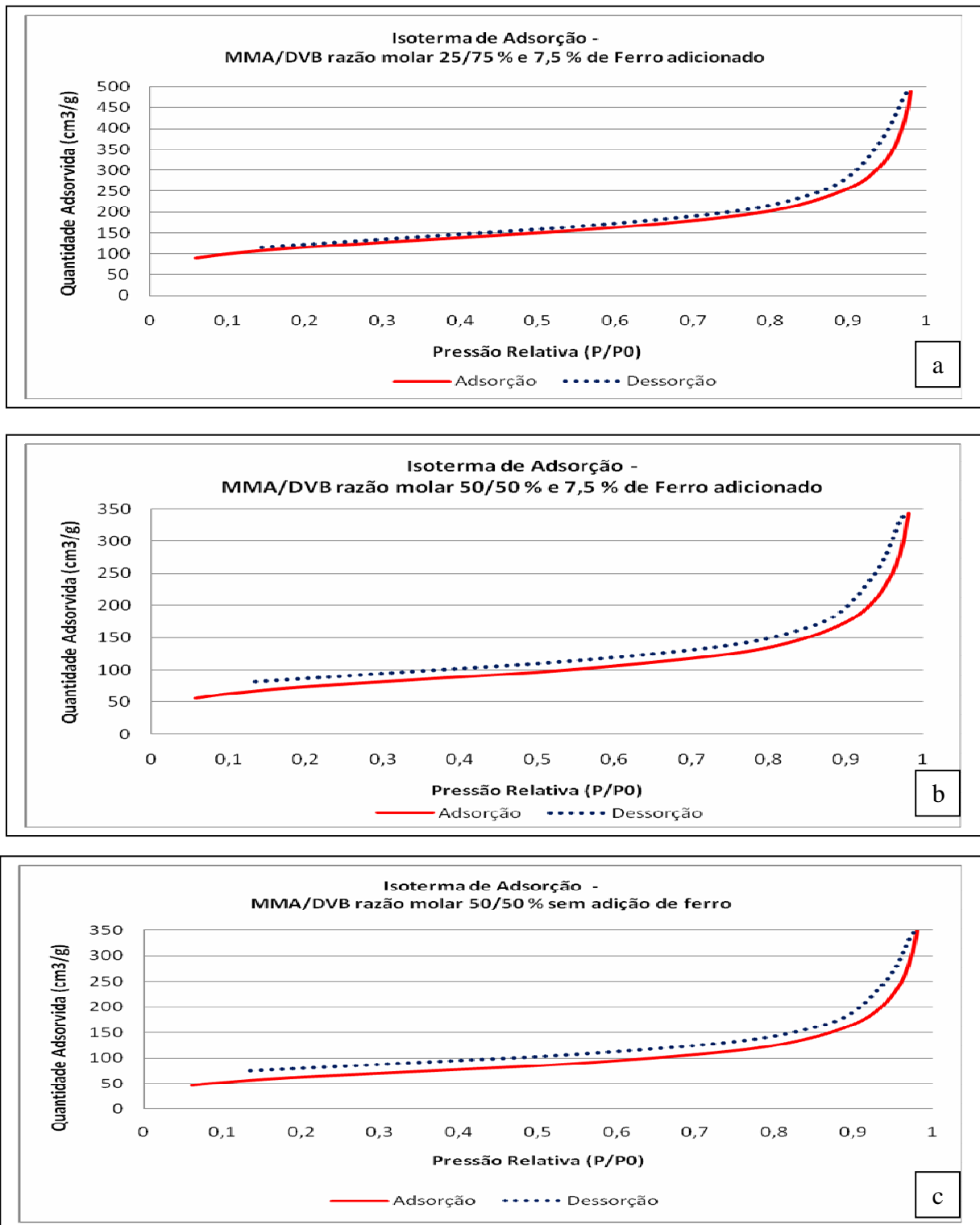
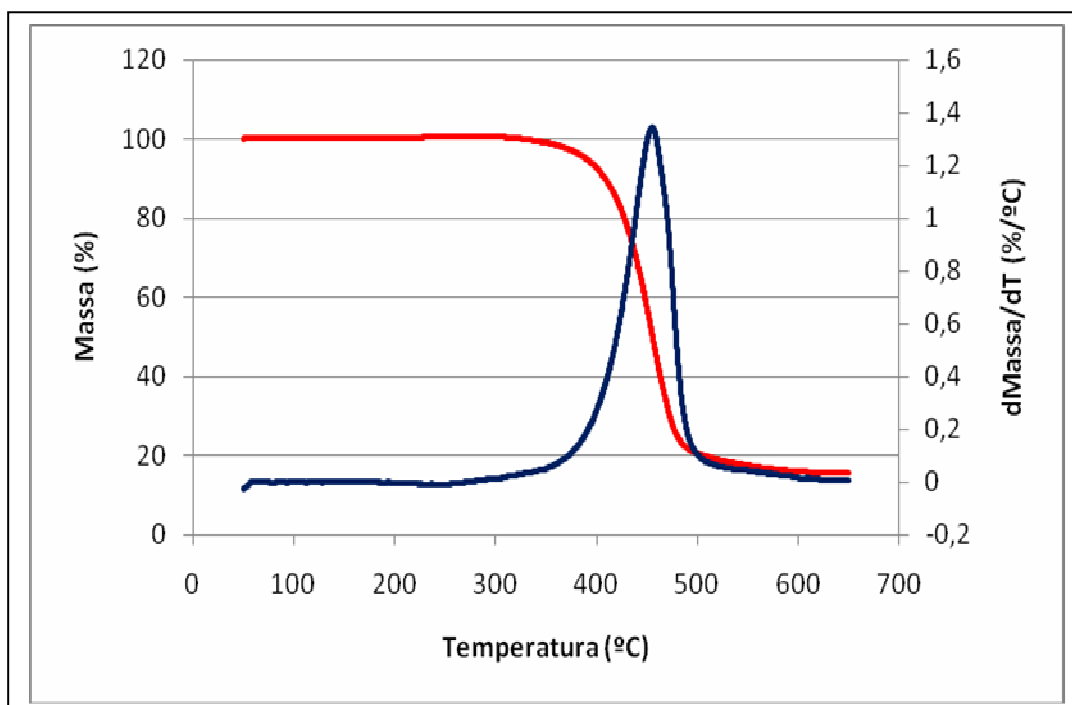


Figura 44 – Isotherma de adsorção de nitrogênio dos copolímeros sintetizados com diferentes razões molares MMA/DVB: a) 25/75 % e 7,5 % de ferro; b) 50/50 % e 7,5 % de ferro; c) 50/50 % sem adição de ferro.

A Figura 45 mostra a curva de TG para o copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 25/75 %. Pode ser observado uma única zona térmica de perda de massa, relativa à decomposição da matriz polimérica, e um único pico de DTG relacionado a esse estágio de decomposição. A temperatura de degradação do copolímero foi afetada pelo aumento do teor de DVB, porém essa alteração foi positiva, ou seja, o aumento do teor de DVB aumentou a estabilidade térmica do copolímero devido ao aumento na temperatura de degradação quando comparada à temperatura de degradação do copolímero sintetizado com razão molar 50/50 % de MMA/DVB e 7,5% de ferro adicionado (443,35 °C) (Figuras 18-21 e 45).



Temperaturas: On Set: 421, 61 °C e dT: 455, 28 °C; resíduo: 15, 52% (0,4983 mg)

Figura 45 - Curva de TG do copolímero sintetizado com razão molar de MMA/DVB 25/75%

5.6. Efeito do tipo de agente de suspensão na síntese dos copolímeros

Os copolímeros R6, R11 e R12 foram sintetizados de forma idêntica, diferindo apenas na constituição da fase aquosa (FA) utilizada durante a síntese. A FA do copolímero R6 foi composta por 0,1% de gelatina (p/v), CaCO₃ (1 % m/v), Na₂SO₄ (6 % m/v). O copolímero R11 foi composta de poli(álcool vinílico) (0,1 % m/v) , CaCO₃ (1% m/v), Na₂SO₄ (6 % m/v) e o copolímero R12 foi composto de 0,1% de hidroxietilcelulose, CaCO₃ (1 % m/v), Na₂SO₄ (6 % m/v). A quantidade de ferro adicionado na síntese foi mantida em 7,5 %. A Tabela 9 mostra a composição dos monômeros utilizada na síntese desses copolímeros, o rendimento das reações, bem como o teor de ferro incorporado na matriz polimérica.

Tabela 9 - Efeito do tipo de agente de suspensão na síntese dos copolímeros de MMA e DVB

Reações	Monômeros MMA-DVB (% molar)	% Fe Adicionado(%p/v em função da quantidade e de monômeros	Agente de suspensão (0,1 % da FA)	Aspecto	% de Ferro incorporado (mg Fe/ g copolímero)	Rendimento da Reação (%)
R6	50/50	7,50	Gelatina	Microesferas de tamanho não homogêneo	52,2	77
R11	50/50	7,50	PVAI	Esferas tamanho não homogêneo	16,55	66
R12	50/50	7,50	2-Hidroxietilcelulose	Esferas tamanho não homogêneo	24,71	79

FA – Fase aquosa

Condições de polimerização constantes: T= 90 °C; tempo de polimerização= 24 h; velocidade de agitação= 400 RPM; monômeros MMA/DVB 50/50 (% molar); razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= 1/3 diluentes heptano; grau de diluição= 100 %.

A Figura 46 mostra a distribuição do tamanho de partículas obtidas pelo teste de peneiras. Pode-se observar para o copolímero sintetizado com PVA a maior concentração de partículas retidas na malha de 24 mesh, seguido do copolímero sintetizado com hidroxietilcelulose. A distribuição de partículas mais homogênea foi a do copolímero sintetizado com gelatina. Este comportamento se deve, provavelmente, ao fato da gelatina ter estabilizado melhor as gotas de monômeros. O agente de suspensão forma um filme protetor na superfície das gotas. Esse filme impede a coalescência e a aglomeração das gotas e das partículas de polímero formadas e, conseqüentemente, também poderá influenciar na incorporação do ferro na matriz polimérica, como pode ser observado na Tabela 9.

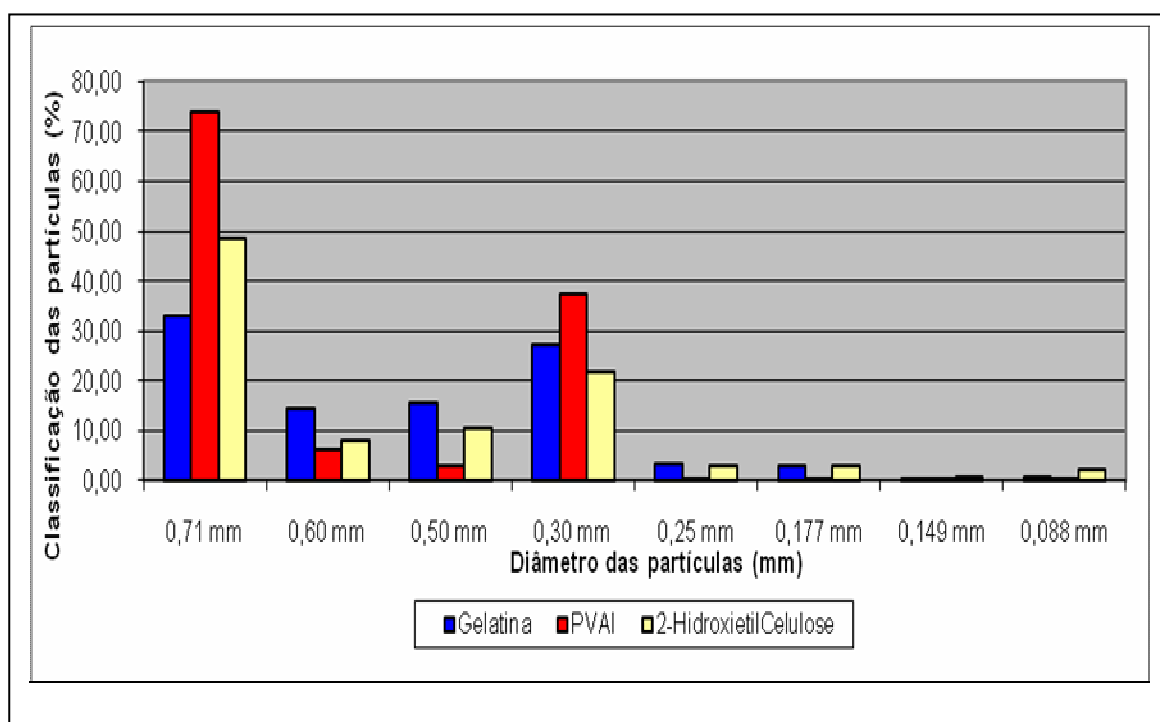


Figura 46 – Influência do tipo de agente de suspensão na distribuição de tamanho de partículas poliméricas

As micrografias de microscopia ótica também confirmam os resultados encontrados no teste de peneiras, verifica-se que a utilização da gelatina além de permitir a obtenção de partículas com tamanhos menores, como mostrado nas Figuras 47-49, também permite que essas partículas apresentem tamanhos mais homogêneos. Analisando as micrografias observa-se que a distribuição de tamanho das pérolas de copolímeros não é uniforme e que existem diferenças de coloração entre as pérolas. Algumas se apresentam totalmente negras, outras

manchadas e algumas brancas comprovando que a incorporação de ferro nas pérolas dos copolímeros também não ocorre de forma uniforme.



Figura 47 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com gelatina - aumento de 20x

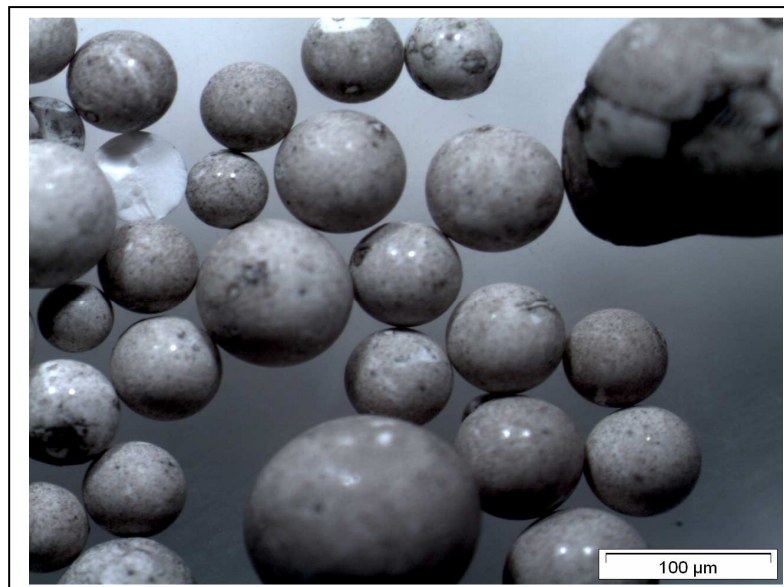


Figura 48 – Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com PVAI - aumento de 20x

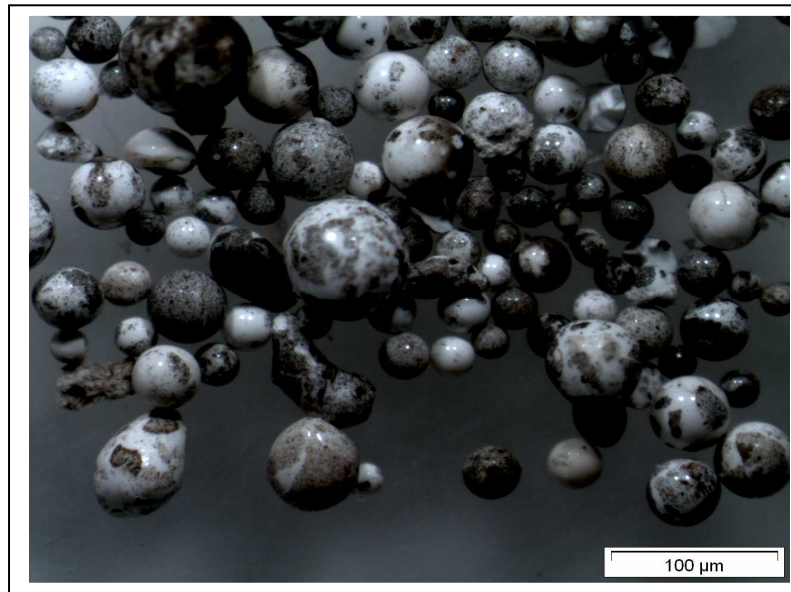


Figura 49 - Micrografia de microscopia ótica do copolímero sintetizado com 2-Hidroxiethylcelulose - aumento de 20x

Analisando as Figuras 50 e 51 verifica-se uma magnetização de saturação maior para o copolímero sintetizado com 2-hidroxiethylcelulose, visto que a incorporação de ferro para este copolímero foi maior e também não apresenta ciclos de histerese. A Tabela 10 mostra os resultados da magnetização de saturação, remanescente e a força coerciva. Analisando esses resultados verifica-se valores de magnetização remanescentes próximos de zero indicando que esses copolímeros estão próximos de materiais superparamagnéticos.

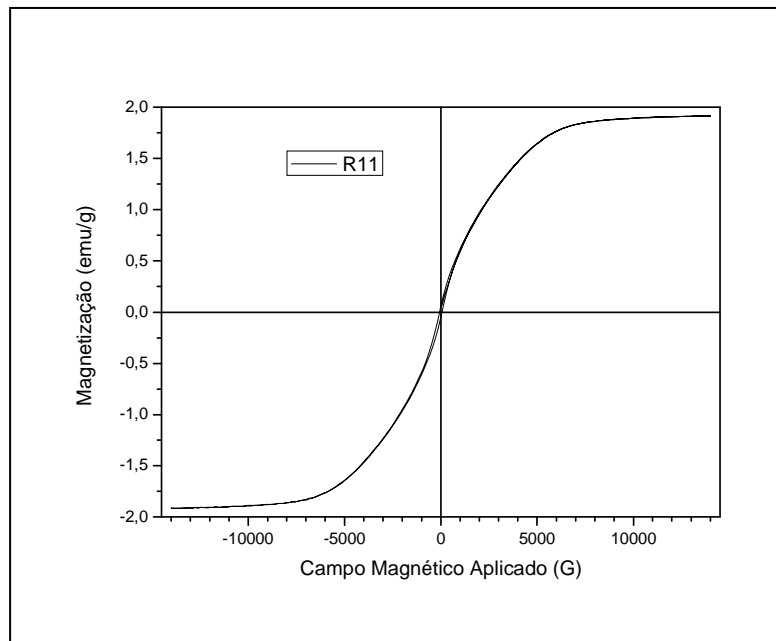


Figura 50 – Curva de magnetização do copolímero sintetizado com PVAI

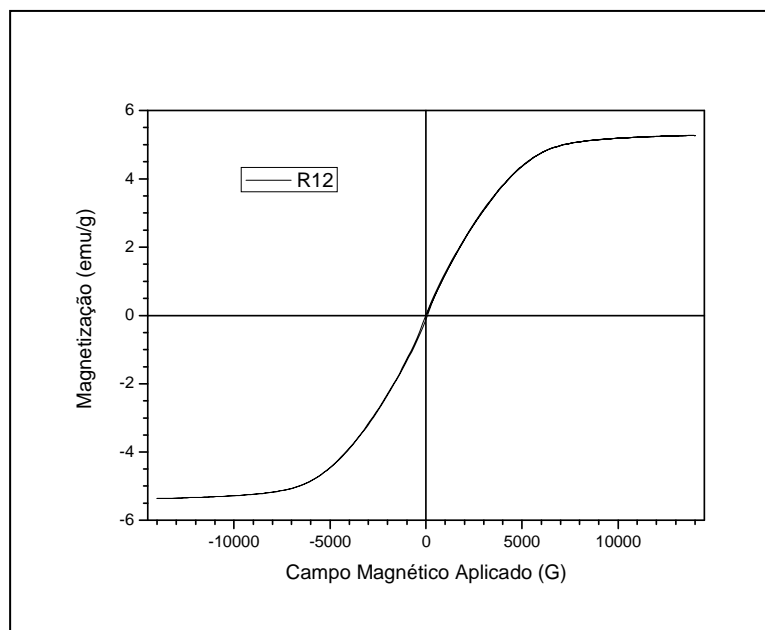


Figura 51 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com 2-hidroxietil celulose

Tabela 10 – Influência do agente de suspensão na magnetização de saturação, magnetização remanescente e na coercividade dos copolímeros de MMA/DVB

Reações	Agente de suspensão	H_C (G)	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)
R6	Gelatina	69,5759	8,7741	0,30822
R11	PVA	68,0307	1,9151	0,05810
R12	2-hidroxietil Celulose	44,9794	5,3154	0,06890

H_c – Força Coerciva; M_s – Magnetização de saturação; M_R – Magnetização remanescente.

5.7. Efeito da velocidade de agitação na síntese dos copolímeros

A velocidade de agitação é um dos fatores determinantes no controle do tamanho de partículas, causa a dispersão da fase orgânica na fase aquosa. A fase monomérica está sujeita às forças de cisalhamento viscosas, que produzem a quebra das gotas, que assumem a forma esférica devido à influência da tensão interfacial. Na ausência de reação, um equilíbrio dinâmico é estabelecido e um tamanho médio de gota atingido. As gotas individuais não permanecem com o mesmo tamanho, mas ficam sob uma cinética contínua de quebra e coalescência. Com o prosseguimento da reação, a quebra das gotas coalescidas se torna gradualmente mais difícil à medida que a viscosidade do meio reacional aumenta. Há um estado intermediário crítico em que as partículas se tornam pegajosas e tendem a se aglomerar. A aglomeração durante essa fase pode ser inibida pela ação de estabilizantes. (NEVES, 2001)

A Tabela 11 mostra o efeito da velocidade de agitação sobre o rendimento da reação, o teor de ferro incorporado e a morfologia das partículas obtidas. Os copolímeros R6, R13 e R14 foram sintetizados diferindo entre si no parâmetro referente à velocidade de agitação. O copolímero R6 foi obtido com velocidade de 400 RPM, o copolímero R13 com velocidade de 300 RPM e o copolímero R14 com velocidade de 500 RPM.

A reação com velocidade de 300 RPM não formou microesferas, ao contrário, houve a formação de um aglomerado polimérico. Por esse motivo não foi avaliado quanto à incorporação de ferro e distribuição de tamanho de partículas.

Tabela 11 - Avaliação do efeito da velocidade de agitação sobre o rendimento da reação, o teor de ferro incorporado e a morfologia do copolímero formado

Reação	Velocidade de		Ferro adicionado (%p/v)	Morfologia	Ferro	
	agitação (RPM)	MMA/DVB % molar			incorporado (mg Fe/g de copolímero)	Rendimento da reação (%)
R13	300	50/50	7,5	Não houve formação de esferas	Não avaliado	Não avaliado
R6	400	50/50	7,5	microesferas	52,2	77
R14	500	50/50	7,5	microesferas	57,0	75

Condições de polimerização constantes: T= 90 °C; tempo de polimerização= 24 h; monômeros MMA/DVB 50/50 (% molar); razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa= 1/3; diluente heptano; grau de diluição= 100 %.

Analisando a Figura 52 é possível verificar que a maior concentração de partículas para o copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM foi à malha de 32 mesh. No entanto, foi também observada uma retenção do copolímero nas malhas de 60, 80 e 100 mesh em concentração maior do que o copolímero sintetizado com velocidade de 400 RPM.

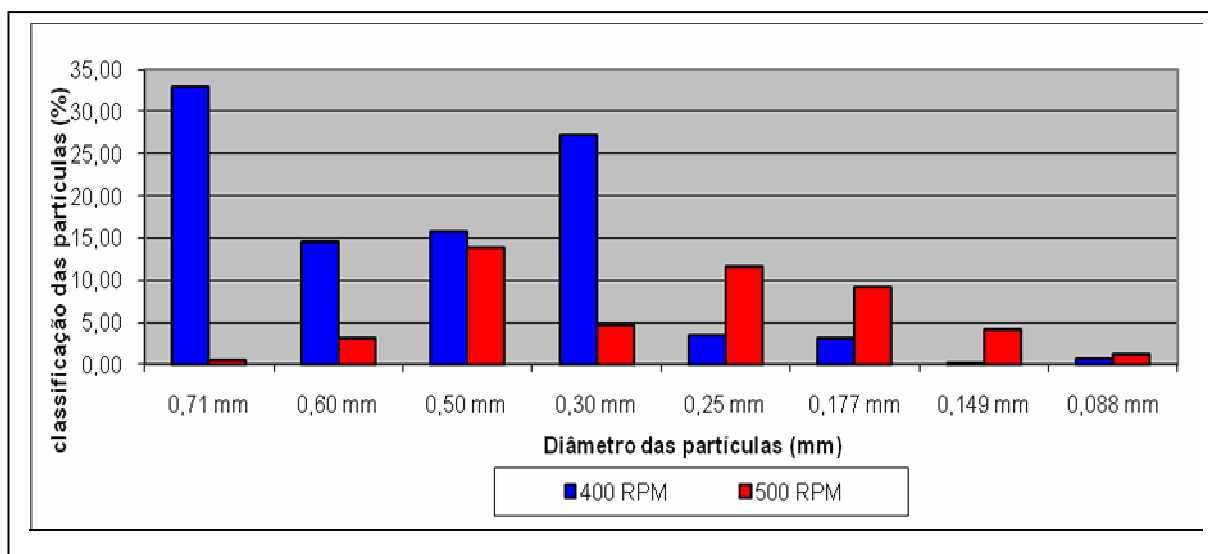


Figura 52 – Influência da velocidade de polimerização sobre a distribuição de tamanho de partículas

As micrografias de microscopia ótica mostram o aspecto visual externo dos materiais poliméricos obtidos (Figuras 53 e 54) e confirmam que o aumento na velocidade de reação favoreceu a formação de partículas de menor tamanho e que existem diferenças de coloração entre as pérolas. Algumas se apresentam totalmente negras, outras manchadas e algumas brancas comprovando que a incorporação de ferro nas pérolas dos copolímeros também ocorre de forma heterogênea.

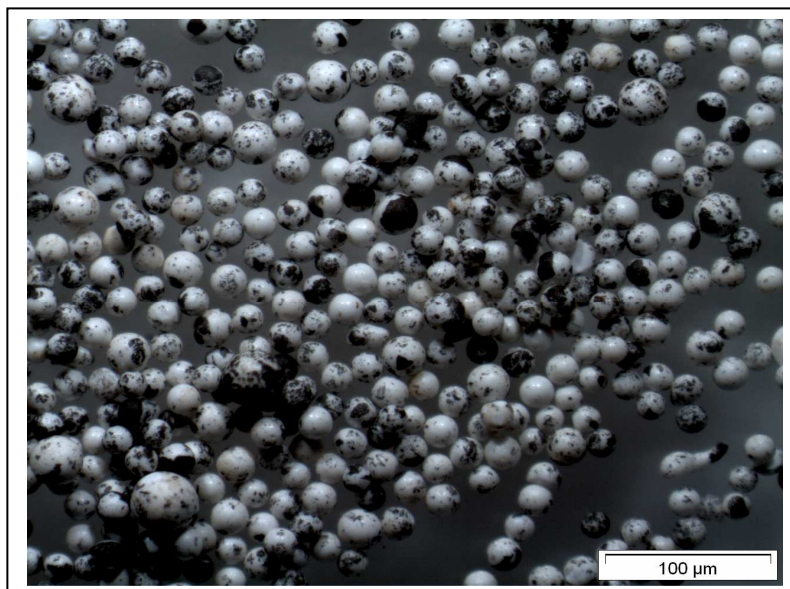


Figura 53 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com velocidade de agitação de 500 RPM.



Figura 54 – Micrografia de microscopia ótica, aumento de 20x, do copolímero sintetizado com velocidade de agitação de 400 RPM.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostram os perfis da superfície externa e interna do copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM (Figura 55 e 56). É possível observar que existem algumas aglomerações de partículas de ferro em pontos distintos da superfície e algumas partículas de ferro da superfície do copolímero estão recobertas por uma fina camada de polímero. No entanto, não se pode afirmar a presença de ferro na superfície interna desses copolímeros.

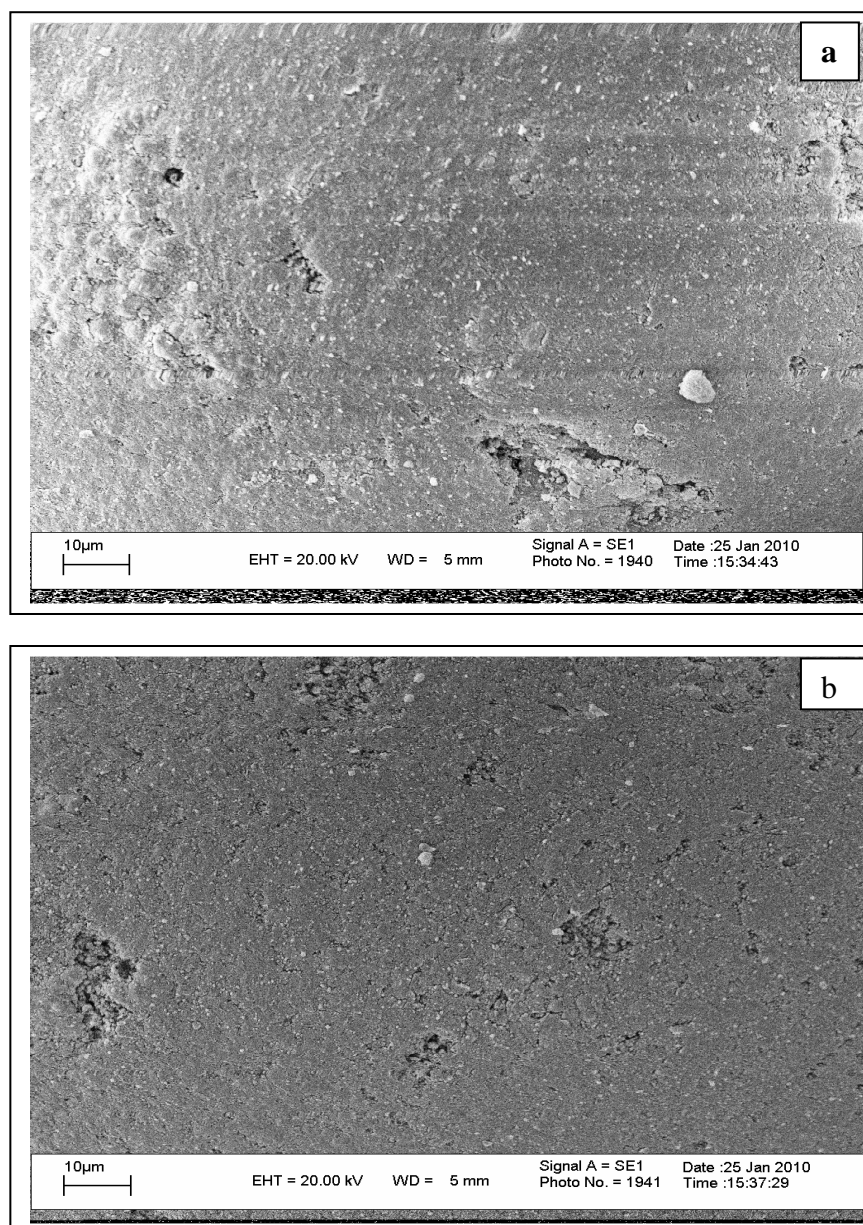


Figura 55 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero obtido com velocidade de 500 RPM. Aumento de 3000x: (a) superfície externa e (b) superfície externa

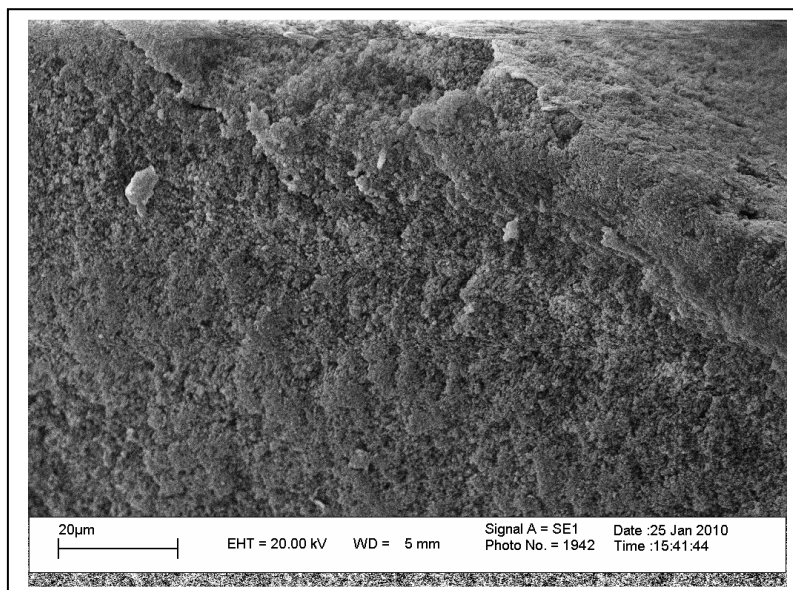


Figura 56 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da superfície interna do copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM. Aumento de 3000x.

A Figura 57 mostra o gráfico de magnetização do copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM e pode-se verificar um aumento significativo na magnetização de saturação de 8,7741 emu/g para o copolímero sintetizado com velocidade de 400 RPM para 13,024 emu/g para o copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM. Este aumento pode ser explicado pelo aumento de ferro incorporado neste copolímero. A incorporação do ferro no material polimérico se apresenta de forma irregular com relação ao tamanho das esferas, fazendo com que a distribuição de ferro seja heterogênea interferindo na análise. A magnetização de saturação depende exclusivamente da quantidade de ferro na amostra já que a unidade de medida é relativa à massa.

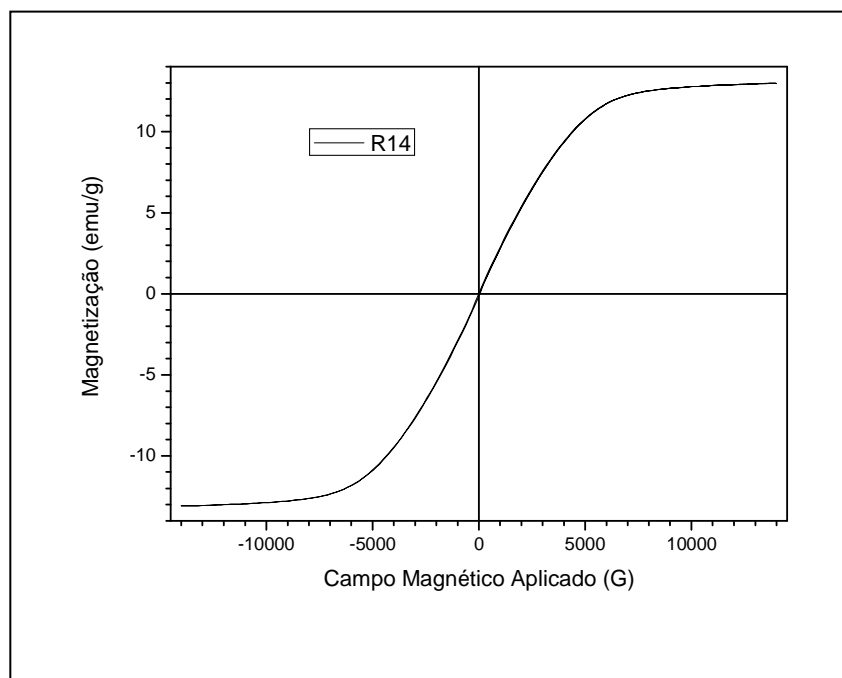


Figura 57 - Curva de magnetização do copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM

A Tabela 12 mostra a influência da velocidade de reação na magnetização de saturação, magnetização remanescente na coercividade dos copolímeros de MMA/DVB. Analisando esses resultados verificamos um decréscimo na força coerciva ou coercividade. Esse fato pode ser explicado pela diminuição do tamanho das partículas no copolímero sintetizado com velocidade de 500 RPM. A coercividade ou força coerciva (H_C) é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização de saturação para zero. A magnitude de H_C é afetada pelo tamanho de partícula e pela homogeneidade de cada material. Verificamos também valores de magnetização remanescentes próximos de zero indicando que esses copolímeros estão próximos de materiais superparamagnéticos.

Tabela 12 – Influência da velocidade de reação na magnetização de saturação, magnetização remanescente, na coercividade dos copolímeros de MMA/DVB

Reações	Velocidade de reação (RPM)	H _C (G)	M _S (emu/g)	M _R (emu/g)
R6	400	69,5759	8,7741	0,30822
R13	300	Não avaliado	Não avaliado	Não avaliado
R14	500	25,1436	13,024	0,08121

H_c – Força coerciva; M_s – Magnetização de saturação; M_R – Magnetização remanescente.

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos das análises de área superficial BET, volume de poros BJH e tamanho dos poros para os copolímeros sintetizados com velocidade de agitação de 400 e 500 RPM. Analisando os dados verifica-se que o aumento da velocidade de agitação causou um decréscimo na área superficial e um aumento no tamanho de poros.

Tabela13 – Influência da velocidade de agitação na área superficial, volume e tamanho do poro

Reações	Razão molar MMA/DVB (%)	Fe adicionado (%p/v)	Velocidade de agitação (RPM)	Área superficial BET (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (Å)
R6	50/50	7,5	400	269	0,52	75
R14	50/50	7,5	500	154	0,41	107

A Figura 58 apresenta a isoterma do copolímero sintetizado com velocidade de agitação de 500 RPM. Pode ser observado que a curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para esses materiais assemelham-se ao isoterma do tipo IV, característico de materiais mesoporosos (CLARISSE, 2005).

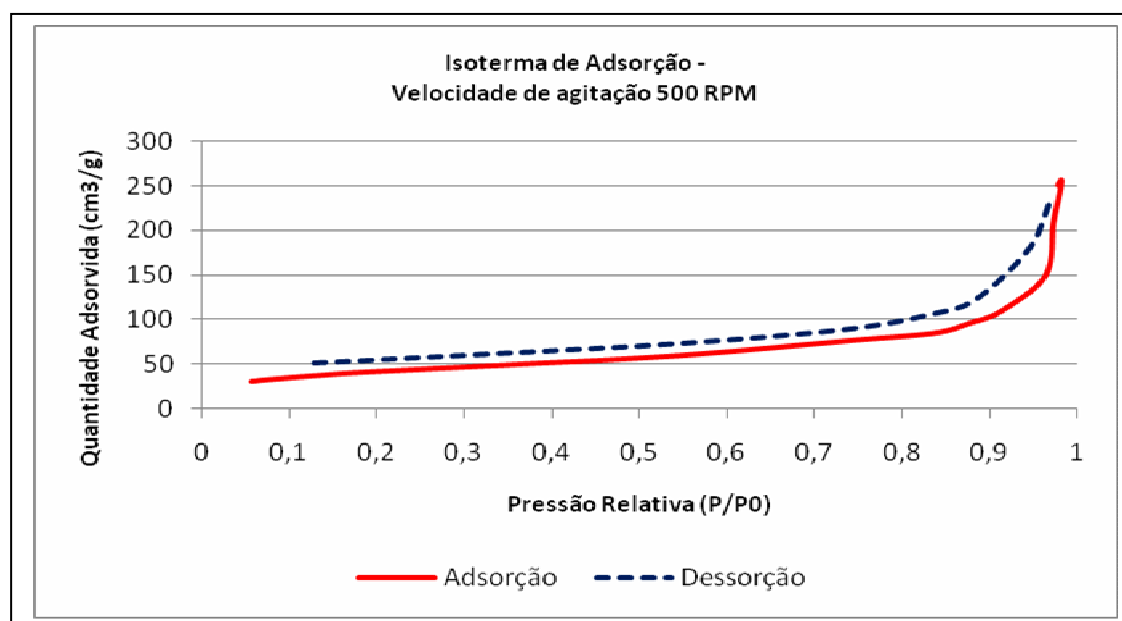


Figura 58 - Isotherma de adsorção do copolímero de MMA/DVB obtido com velocidade de agitação de 500 RPM

6 - Conclusão

Foi possível sintetizar microesferas poliméricas à base de MMA-DVB com boas propriedades magnéticas (magnetização de saturação=13 emu/g) usando gelatina como agente de suspensão (1 % m/v), razão molar MMA/DVB 50/50%, 7,5 % de Ferro e velocidade de 500 RPM. Estes materiais não apresentaram ciclos de histerese, estando próximos de materiais com propriedades superparamagnéticas.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as partículas de ferro ficaram localizadas apenas na superfície das microesferas poliméricas.

No interior das pérolas pode-se observar a formação de aglomerados de microesferas de diferentes tamanhos, enquanto na superfície, os domínios poliméricos são estruturas compactas e sem forma definida, características comuns de polímeros reticulados macroporosos sintetizados através de polimerização em suspensão.

7- Sugestões

Utilizar magnetita ou maguemitita com tamanhos nanométricos para obtenção de partículas poliméricas esféricas com propriedades superparamagnéticas.

Utilizar misturas de solventes porogênicos e não porogênicos para a síntese das partículas poliméricas com propriedades magnéticas.

Estudar a influência da dispersão do ferro após a pré-polimerização com velocidade de agitação igual ou superior a 500 RPM.

8-Referências Bibliográficas

Alcântara, G.B., Nanopartículas de maguemita complexadas com ácido oléico. 2007. 103 f. Dissertação (mestrado em física) – Brasília – DF.

Andrade S.S.; Rabelo D.; Garg V. K.; Oliveira A. C.; Morais P.C. Synthesis of magnetite nanoparticles in hydrophobic styrene-divinylbenzene copolymer templates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289. 2005. p 25-27.

Alves, Gizelda Maria. Síntese de copolímeros de estireno-divinilbenzeno para aplicação como material de empacotamento em colunas de cromatografia de exclusão por tamanho, IMA/UFRJ, 1999. 142 páginas (dissertação de Mestrado), Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Bo Z.; Jranmin X.; Huizhou L.. Preparation and application of magnetic microsphere carriers. *Front. Chem. Eng. China* 2007, 1(1): 96–101

Bordoni C. V.. Caracterização, estabilidade e propriedades magnéticas do polímero quitosana-ferro. 2006. 63 f. Dissertação (mestrado em química) – ITAJAÍ – MG.

Cardoso A.M.; Lucas E.F.; Barbosa C.C.R.. Influência das condições reacionais nas características de copolímeros de metacrilato de metila e divinilbenzeno obtidos por polimerização em suspensão. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, vol. 14 n°3 p201-205, 2004.

Camilo, Ruth Luqueze; Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. 2006. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – USP-SP. 187 f

Conceição B.M. Preparação e caracterização de microesferas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno. 2007. 79 f. Dissertação (mestrado em química)- Instituto de Química, UERJ-RJ.

Clarisse, M.D., Síntese e caracterização de resinas porosas e avaliação do potencial de utilização no tratamento de água oleosa. 2005. 180 f . Dissertação (doutorado em química) – IMA- UFRJ - Rio de Janeiro - RJ

Chen, Y. H.; Liu, Y. Y.; Hsien, R.; Yen, F. S.; Characterization of magnetic poly(methyl metacrylate) microspheres prepared by the modified suspension Polimerization. Journal of Applied Polymer Science. P.583-590. 2008

Cunha, L.. Desenvolvimento de materiais poliméricos reticulados para captação de mercúrio, 2008. 210 f. Dissertação (doutorado em química). IMA- UFRJ - Rio de Janeiro - RJ

Deng Y.; Wang, L.; Yang W., Fu S.; Elaissari, A. Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 257. 2003 p 69-78

Ferreira D. L.; Costa M.A.S.; Santa Maria, L.C.. Preparação de microesferas poliméricas magnéticas à base de poli(estireno-co-divinilbenzeno)sulfonado contendo cobalto metálico. XI Encontro da SBQ-RJ – Universidade Federal Fluminense. RJ. 2007.

Gaberlotto P.; Solventes industriais – seleção, formulação e aplicação. Ed Blucher – 2007

Filho, N. T., Síntese de nanopartículas de ferrita de manganês em matriz de copolímero de estireno e divinilbenzeno sulfonado – 2004. 73f. Dissertação (mestrado em química). Instituto de química – UFGO – GO

Grulke, E. A., Solubility parameter values, In: Brandrup, J.; Immergut, B., Grulke, E. A., Polymer Handbook, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1999, cap. VII, p.675.

Google: banco de dados disponível em <http://www.fap01.if.usp.br/~iff/mo.html> acessado em 05 de dezembro de 2008.

Google: banco de dados disponível em <http://www.ufmt.br/bionet/conteudos/01.09.04/transmissao.html> acessado em 05 de dezembro de 2008.

Google: banco de dados disponível em: <http://www.fluidização.com.br/caracter3.html> acessado em 05 de dezembro de 2008.

Google: banco de dados disponível em: <http://www.bertel.com.br/monstruario.html> acessado em 05 de dezembro de 2008.

Google: banco de dados disponível em: <http://www.comciencia.br.html> acessado em 05 de dezembro de 2008.

Google: banco de dados disponível em: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/SEM.html> acessado em 05 de dezembro de 2008.

Google: banco de dados disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/teses/PENQ0109.pdf> acessado em 07 de janeiro de 2010.

Google: banco de dados disponível em: <http://www.lutanho.net/drawlat/images/spinel.html> acessado em 15 de janeiro de 2010.

Küçük, I, Kuyulu, A and Okay, O. Effect of diluents on the porous structure of crosslinked poly(methyl methacrylate) beads. *Polymer Bulletin* 4, p. 511. 1995.

Horak D.; Lednický F.; Petrovský E.; Kspicka A.; Magnetic characteristics of ferrimagnetic microspheres prepared by dispersion polymerization. *Macromolecular. Materials and Engineering*. 2004. 289, 341-348.

Huck, C.W.; Bonn, G. K.; Recent developments in polymer-based sorbents for solid phase extraction. *Journal of chromatography A* 885, p. 51 – 72. 2000.

Kim D. H.; Lee S. H.; IM k. M.; Shim I. B. Lee Y. K. Surface modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization and cytotoxicidade studies. *Current Applied Physics*, 2006. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em 03 de setembro de 2008. Não paginado.

Knobel M.. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. Revista Brasileira de Física. Vol. 22. Nº3. 2000

Kun, K. A.; Kunin, R. Pore structure of macroreticular ion Exchange resins, Journal of Polymer Science, 1967, volume 16, p. 1457

Lee, T.S.; Hong, S. I.; Synthesis and metal binding behavior of hydroxamic acid resins from poly(ethyl acrylate) crosslinked with divinylbenzene and hydrophilic crosslinking agent. Journal of Polymer Science: Part A. 79, p.203. 1995.

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, vol. 89, p.2058-2067. 2003

Lenzi M. K.; Lima E. L.; Pinto J. C.; Modelagem da polimerização simultânea de estireno em suspensão e emulsão. Polímeros: Ciência e tecnologia. Vol 14 nº2 p112-121. 2004.

Lucas F. F.; Soares B. G.; Monteiro E. Caracterização de polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica. 1ª edição. RJ. E-papers serviços editoriais. 2001 366p

Machado F.; Lima E.L.; Pinto J.C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. Polímeros: Ciência e tecnologia. Vol. 17 nº2. p 166-179. 2007.

Mannheimer W.A. Microscopia dos Materiais. Edição da Sociedade Brasileira de Microscopia e Análise. Ed. E-paper Serviços Editoriais. 2002. 221p.

Men'shikova A. YU.; Shabsel's B. M.; Shurkis YU. O.; Inskin K. S.; Chekina, N.A. Ivanchev S. S.. Magnetic polymer particles: Synthesis and properties – Russian Journal of General Chemistry. Vol 77. Nº 3. p. 354-359. 2007.

Neves, M. A.F.S., Resinas de estireno e divinilbenzeno para cromatografia de exclusão por tamanho, 2001, 202 f. Dissertação (doutorado em química). IMA-UFRJ – Rio de Janeiro – RJ

Pelzbauer, Z.; Lukas, J.; Svec, F.; Reactive polymers XXV – Morphology of polymeric sorbents based on glycidil methacrylate copolymers. J. Chromatogr.. 171. 101 (1979).

Sayer C. Reações de polimerização download de <http://www.enq.ufsc.br/disci/eqa5517/praticapolimerizacao.pdf>. Acessado em 25/05/2010.

Sampaio L.C., Garcia F., Gernicchiaro G.P.C., Takeuchi A.y. Técnicas de Magnetismo. Revista Brasileira de Ensino de Física. Vol 22 nº3, 2006.

Santa Maria, L. C., Polímeros Ambientalmente Amigáveis. XI Encontro da SBQ-RJ – Universidade Federal Fluminense. RJ. 2007.

Santos A. F.; Lima L E. L., Pinto J.C.. Determinação em linha de tamanho de partículas na polimerização em suspensão. Polímeros: Ciência e tecnologia. OUT/DEZ 1999 p 39-45.

Santos T. R.; Arioli R.; Machado, R. A. F.; Bolzan, A. Polimerização em semi-suspensão do estireno, controle da distribuição do tamanho das partículas – VI COBEQ- UNICAMP- 2005

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

Souza F.S. Síntese e caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato com propriedades magnéticas. 2006. 101f. Dissertação (mestrado em química)- Instituto de Química.

Uhl, F. M.; Levchik, S. V.; Dick, C.; Liggat, J. J.; Snape, C. E.; Wilkie, C.A. The thermal stability of cross-linked polymers: methyl methacrylate with divinilbenzene and styrene with dimetacrylates. Polymer Degradation

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](#)