



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Souza, Flavio S.; Costa, Marcos A. S.; de Santa Maria, Luiz Claudio; Mello, Ivana L.; Silva, Manoel R.;  
Wang, Shu H.

Síntese e Caracterização de Copolímeros Reticulados à Base de Estireno, Divinilbenzeno e  
Metacrilato de Metila com Propriedades Magnéticas  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 23, núm. 1, 2013, pp. 82-90  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47025655019>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Síntese e Caracterização de Copolímeros Reticulados à Base de Estireno, Divinilbenzeno e Metacrilato de Metila com Propriedades Magnéticas

Flávio S. Souza, Marcos A. S. Costa, Luiz Cláudio de Santa Maria, Ivana L. Mello

Laboratório de Química de Polímeros, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Manoel R. Silva

Departamento de Física e Química, Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá/MG

Shu H. Wang

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo/SP

**Resumo:** Neste trabalho, foram sintetizados copolímeros à base de estireno (STY), divinilbenzeno (DVB) e metacrilato de metila (MMA) com propriedades magnéticas pela técnica de polimerização em suspensão. Os copolímeros foram caracterizados quanto a sua morfologia, ao teor de ferro incorporado, a densidade aparente, a distribuição de tamanho de partículas e as suas propriedades magnéticas. Foi avaliado o efeito da concentração de MMA sobre as características das partículas poliméricas obtidas. Copolímeros que não utilizaram MMA foram, em geral, os que apresentaram maior incorporação de ferro e melhor controle morfológico. Quando a temperatura foi alterada de 80 °C para 70 °C e a velocidade de agitação de 480 rpm para 360 rpm, houve aumento no teor de ferro incorporado nas partículas poliméricas.

**Palavras-chave:** Polimerização em suspensão, terpolímero magnético, estireno, divinilbenzeno, metacrilato de metila, ferro.

## Synthesis and Characterization of Crosslinked Copolymers Based on Styrene, Divinylbenzene and Methyl Methacrylate with Magnetic Properties

**Abstract:** In this work, copolymers based on styrene (STY), divinylbenzene (DVB) and methyl methacrylate (MMA) with magnetic properties were synthesized using the suspension polymerization technique. The copolymers were characterized according to morphology, iron content incorporated, bulk density, particle size distribution and magnetic properties. The effect of MMA content on the characteristics of polymeric particles was investigated. Generally, copolymers without MMA presented the biggest iron content incorporated and the best morphologic control. When the temperature was decreased from 80 °C to 70 °C and the stirring speed was reduced from 480 rpm to 360 rpm the iron content in the polymeric particles increased.

**Keywords:** Suspension polymerization, magnetic terpolymer, styrene, divinylbenzene, methylmethacrylate, iron.

### Introdução

Microesferas poliméricas contendo partículas metálicas têm atraído um grande número de pesquisas devido às suas propriedades químicas e físicas, já que apresentam um grande potencial de aplicações nas áreas da biotecnologia, das ciências médicas, bem como no desenvolvimento de processos de separação de metais<sup>[1-7]</sup>. Essas propriedades dependem da distribuição do tamanho das partículas poliméricas e da presença ou não de interações entre a superfície da matriz e os contaminantes. Além disso, esses materiais são separados facilmente do meio reacional devido às suas propriedades magnéticas, o que requer aparelhos simples se comparados a outros processos de separação<sup>[8-16]</sup>.

A preparação das resinas magnéticas é similar à preparação das resinas convencionais, isto é, são sintetizadas pelos métodos de polimerização em suspensão ou emulsão, com a obtenção de partículas que podem ser classificadas de acordo com seu tamanho<sup>[17-19]</sup>.

Microesferas poliméricas à base de estireno e divinilbenzeno sintetizadas por polimerização em suspensão com propriedades magnéticas vêm sendo estudadas há algum tempo, porém foi observado que o material magnético, especificamente o ferro, apresenta maior afinidade pela fase aquosa do sistema reacional do que pela fase orgânica, constituída pelos monômeros, iniciador

de polimerização e os diluentes<sup>[20]</sup>. Há evidências na literatura que a adição de um monômero polar poderia aumentar a afinidade do ferro pela fase orgânica, proporcionando assim a obtenção de microesferas com maiores teores de ferro<sup>[20-21]</sup>. Além disso, a incorporação do comonômero MMA nas microesferas poliméricas proporcionaria a modificação química da sua superfície pela introdução de novos grupos funcionais.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar copolímeros reticulados à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com boas propriedades magnéticas e avaliar a influência das concentrações dos monômeros, do grau de diluição dos monômeros, da temperatura e da velocidade de agitação da polimerização sobre as propriedades dos copolímeros obtidos.

### Parte Experimental

Os monômeros estireno (STY), cedido por cortesia pela Petroflex (atual Lanxess), divinilbenzeno (DVB), cedido por cortesia pela Nitriflex e metacrilato de metila, cedido por cortesia pela Metacril do Brasil, eram todos de grau comercial e foram usados como recebido. O material magnético empregado foi o ferro (carbonyl iron powder OX), com tamanho médio de 4 µm,

**Autor para correspondência:** Marcos A. S. Costa, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: marcoscosta.iq.uerj@gmail.com

recoberto com 5-10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cedido por cortesia pela Basf Chemical Company. Cloreto de sódio, acetato de sódio, péróxido de benzoíla (PBO), tolueno (Tol) e n-heptano (Hep) foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda com grau P.A. e foram usados como recebido. A gelatina usada era de grau comercial da Royal Produtos Alimentícios Ltda. Cloridrato de hidroxilamina e 1,10 fenantrolina monohidratada foram adquiridos da Merck, grau P.A. e usados como recebido.

### *Preparo da fase aquosa*

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 200 mL de água destilada e deionizada. Em seguida, foram adicionados 2 g de gelatina (2% m/v) e 2 g de cloreto de sódio (2% m/v). Para a completa dissolução, o sistema foi mantido à temperatura ambiente e sob agitação magnética constante durante aproximadamente 24 horas.

### *Preparo da fase orgânica*

Em um balão de três bocas de 500 mL, a temperatura ambiente, foram preparados 50 mL de fase orgânica (FO). Primeiramente, foram adicionados os monômeros STY, DVB e MMA com as concentrações desejadas. Em seguida, foram adicionados o iniciador BPO na concentração de 1% molar (em relação ao número de moles totais de monômeros) e os diluentes tolueno e n-heptano na razão volumétrica de Tol/Hep = 70/30. Os graus de diluição empregados foram de 50 e 100% v/v em relação a volume total de monômeros. Assim, 50% de grau de diluição significa que o volume total de diluentes é igual a metade do volume total de monômeros. Por fim, foi adicionado o ferro na concentração de 10% p/v (em relação a volume total da fase orgânica).

A concentração dos monômeros foi variada mantendo o grau de diluição em 50 ou 100% v/v. Em cada grau de diluição as concentrações de STY e MMA foram variadas mantendo a concentração de DVB constante em 10 ou 20% molar. As concentrações dos monômeros foram expressas em % molar (em relação ao número de moles totais dos monômeros).

### *Polimerização em suspensão*

Em um sistema constituído por um balão de três bocas de 500 mL (o mesmo usado para o preparo da fase orgânica), equipado com condensador de bolas, agitador mecânico, termômetro e banho de óleo de silicone ligado a um transformador de voltagem, a FO foi pré-polimerizada sob agitação de 480 rpm, a 80 °C por 20 minutos. Após este tempo, ainda sob agitação, foi adicionada a fase aquosa e o sistema reacional mantido a 80 °C por 24 horas. Ao término da reação, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente e o polímero obtido foi purificado através de sucessivas lavagens com água quente e etanol, a fim de se eliminar monômeros residuais e diluentes. Em seguida, o polímero foi seco a 60 °C, em estufa, por 24 horas.

### *Caracterização do copolímero*

A morfologia das partículas poliméricas foi observada por microscopia óptica (Olympus, MIC-D), sendo as amostras colocadas em uma lâmina de vidro e submetidas à ação de um feixe luminoso para observação; e por microscopia eletrônica de varredura (Philips, XL-30), onde 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 20 kV, com alto vácuo e elétrons retroespelhados.

A classificação dos copolímeros por faixas granulométricas foi feita em um peneirador da marca Granulotest com faixa de peneiras

de granulometria de 0,300 a 0,075 mm. A densidade aparente do copolímero foi determinada em proveta graduada, utilizando-se uma adaptação do método ASTM D 1895.

A incorporação do metacrilato de metila (MMA) na cadeia polimérica foi determinada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro (Perkin Elmer, modelo Spectrum One) e as seguintes condições de análise: célula de KBr, resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ , acumulação 4 e feixe normal.

As propriedades magnéticas foram determinadas em magnetômetro de amostra vibrante (VSM AGGPAR 4500) calibrado com um cilindro padrão de níquel a temperatura ambiente (tempo de ciclo = 1 segundo e tempo de ciclo de histerese = 10 minutos).

O teor de ferro incorporado foi determinado por colorimetria, utilizando-se um Espectrofômetro Fentom, modelo 600S. O método espectrofotométrico para determinação de ferro se baseia na sua reação com a *ortho*-fenantrolina formando um complexo de cor laranja-avermelhado que depende do pH e só é quantitativa em pH de 2 a 9. Foram confeccionadas 5 soluções padrão de ferro de 1 a 5 ppm, a partir da retirada de alíquotas de 1, 2, 3, 4, 5 mL de uma solução padrão de 50 ppm de ferro (Merck S.A.). Cada alíquota foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e, em seguida, adicionou-se, a cada balão, 5 mL de acetato de sódio 2 M (Vetec Química) até o pH desejado, 5 mL de cloridrato de hidroxilamina (Merck S.A.) para manter o ferro na forma divalente e 5 mL de *ortho*-fenantrolina (Merck S.A.) para formação do complexo vermelho alaranjado. Avolumou-se os balões, e preparou-se uma amostra de branco, que continha todos os reagentes utilizados para análise da amostra. Em seguida, transferiu-se cada padrão para uma cubeta de análise, e efetuou-se a leitura no espectrofômetro. Para análise das amostras, pesou-se cerca de 0,01 g, e transferiu-se para um balão de 100 mL acoplado a um condensador de refluxo e, em seguida, adicionou-se 20 mL de água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 1:3 em volume). A mistura foi aquecida durante 24 horas e resfriada à temperatura ambiente. Após o resfriamento, a mistura foi filtrada em funil de vidro, e o líquido filtrado transferido para um balão volumétrico de 100 mL, avolumado posteriormente com água destilada. Retirou-se uma alíquota de 10 mL, e seguiu-se os procedimentos de tratamento das amostras conforme descrito na confecção dos padrões da curva de calibração para formação do complexo do ferro com a *o*-fenantrolina. O valor da leitura de absorbância da amostra foi plotado na curva de calibração e o resultado do teor de ferro obtido.

## **Resultados e Discussão**

### *Variações nas concentrações do monômero acrílico e do agente reticulador*

Primeiramente, foram sintetizados oito copolímeros (FP01 a FP08) com teor do agente de reticulação (DVB) constante em 10%, nos quatro primeiros copolímeros, e 20% nos quatro últimos, além de variar o teor de MMA entre 0 a 30%, mantendo-se o grau de diluição constante (100% v/v) (Tabela 1).

Quanto à densidade aparente dos copolímeros, foi observado que os valores obtidos não apresentaram diferença significativa mesmo para maiores teores de MMA adicionados e maior grau de reticulação (DVB), exceto para o copolímero FP08 que apresentou o maior valor de densidade aparente (Tabela 1). Tal comportamento observado para o copolímero FP08 está de acordo com o descrito na literatura, onde Layane et al.<sup>[22]</sup> concluíram em seu trabalho que, em terpolímeros de STY/DVB/MMA (sem propriedades magnéticas), o aumento na concentração de MMA gera uma redução nos valores

**Tabela 1.** Características dos copolímeros sintetizados.

Copolímero	Composição dos monômeros (% molar)			Grau de diluição (% v/v)	[Fe] adicionado (% m/v)	Densidade aparente (g/cm³)	Teor de Fe incorporado (%)	$M_s$ (A.m²/g)	$H_c$ (kA/m)
	STY	DVB	MMA						
FP01	80		10			0,21	7,1	10,610	22,353
FP02	70		20			0,23	9,9	19,069	23,195
FP03	60	10	30	100	10	0,19	7,4	16,839	22,614
FP04	90		-			0,22	13,9	21,768	22,679
FP05	70		10			0,24	11,2	14,084	22,755
FP06	60		20			0,19	9,4	16,389	22,737
FP07	50	20	30	100	10	0,19	8,2	17,887	24,437
FP08	80		-			0,38	15,0	18,034	22,988
FP09	80		10			0,23	11,2	18,288	22,974
FP10	70	10	20	50	10	0,19	6,2	14,637	23,658
FP11	60		30			0,23	8,3	18,681	22,763
FP12	90		-			0,39	4,5	6,858	22,582
FP13	70		10			0,21	7,6	16,576	22,896
FP14	60	20	20	50	10	0,21	8,1	14,106	23,841
FP16	80		-			0,35	5,3	14,766	23,311
FP17	80		10			0,65	-	-	-
FP18	90	10	-	50	10	0,54	8,2	-	-
FP19	90		-			nd	-	-	-

Condições de polimerização: T = 80 °C; tempo de polimerização = 24 horas; velocidade de agitação = 480 rpm; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = 1/4; agente de suspensão = gelatina (2% p/v); razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; STY – estireno; DVB – divinilbenzeno; MMA – metacrilato de metila;  $M_s$  – Magnetização de saturação;  $H_c$  – Força coerciva; nd – Não determinado; Características magnéticas do ferro utilizado =  $M_s$  = 181,975 A.m²/g;  $H_c$  = 22,891 kA/m.

de densidade aparente e um aumento no volume dos poros. Para os demais copolímeros sintetizados neste trabalho, tal comportamento em relação à densidade aparente não foi observado.

Outra explicação para a maior densidade aparente do copolímero FP08 seria a sua morfologia esférica em relação a todos os demais copolímeros, inclusive aqueles que contêm 10% MMA incorporados (Figura 1). A morfologia esférica favorece o empacotamento das partículas e diminui os interstícios entre elas, caracterizando assim, um maior valor de densidade aparente para a resina FP08.

A análise da morfologia dos copolímeros mostrou que, de uma forma geral, a adição do ferro na concentração de 10% (m/v), em relação ao volume total de monômeros no sistema reacional, tendeu a perturbar a morfologia dos copolímeros obtidos, uma vez que as partículas apresentaram formas indefinidas.

Para avaliar se a incorporação do monômero acrílico estava sendo efetiva durante a síntese do copolímero, foram feitas algumas análises qualitativas pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A presença da absorção característica do grupo carbonila ( $C=O$ ) no comprimento de onda de 1729 cm<sup>-1</sup>, conforme pode ser observado na Figura 2a, b, confirma a incorporação do metacrilato de metila no copolímero. Como era de se esperar, o copolímero FP04 sintetizado sem MMA (Figura 2c) não apresentou absorção característica nessa região.

Quanto às propriedades magnéticas, a Figura 3 mostra que todos os copolímeros apresentaram histerese (fenômeno que causa o atraso entre a densidade de fluxo magnético e o campo magnético), característica típica de materiais ferromagnéticos.

A coercividade ou força coerciva ( $H_c$ ) é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização de saturação para zero. A magnitude de  $H_c$  pode ser afetada pelo tamanho de partícula e pela homogeneidade de cada material<sup>[20]</sup>.  $H_c$  é um parâmetro usado para determinar o comportamento de uma material magnético duro ou mole. Quando o valor de  $H_c$  é menor do que 10 kA/m, o material é dito magnético mole, ou seja, material que é facilmente magnetizado

e desmagnetizado. Por outro lado, se  $H_c$  é maior ou igual a 10 kA/m, o material é considerado magnético duro (material que retém seu magnetismo após ser magnetizado)<sup>[20]</sup>.

Neste Trabalho, os valores de  $H_c$  foram superiores a 10 kA/m para todos os copolímeros (Tabela 1), caracterizando-os como materiais magnéticos duros. Além disso, pode-se verificar que a variação na composição dos monômeros não exerceu influência sobre a força coerciva.

Nos copolímeros que não contêm MMA, a magnetização de saturação ( $M_s$ ) foi ligeiramente maior no copolímero FP04 (10% DVB) do que no FP08 (20% DVB). Entretanto, o teor de ferro não apresentou diferença significativa mostrando que o teor de DVB, neste caso, não influenciou na incorporação de ferro (Tabela 1).

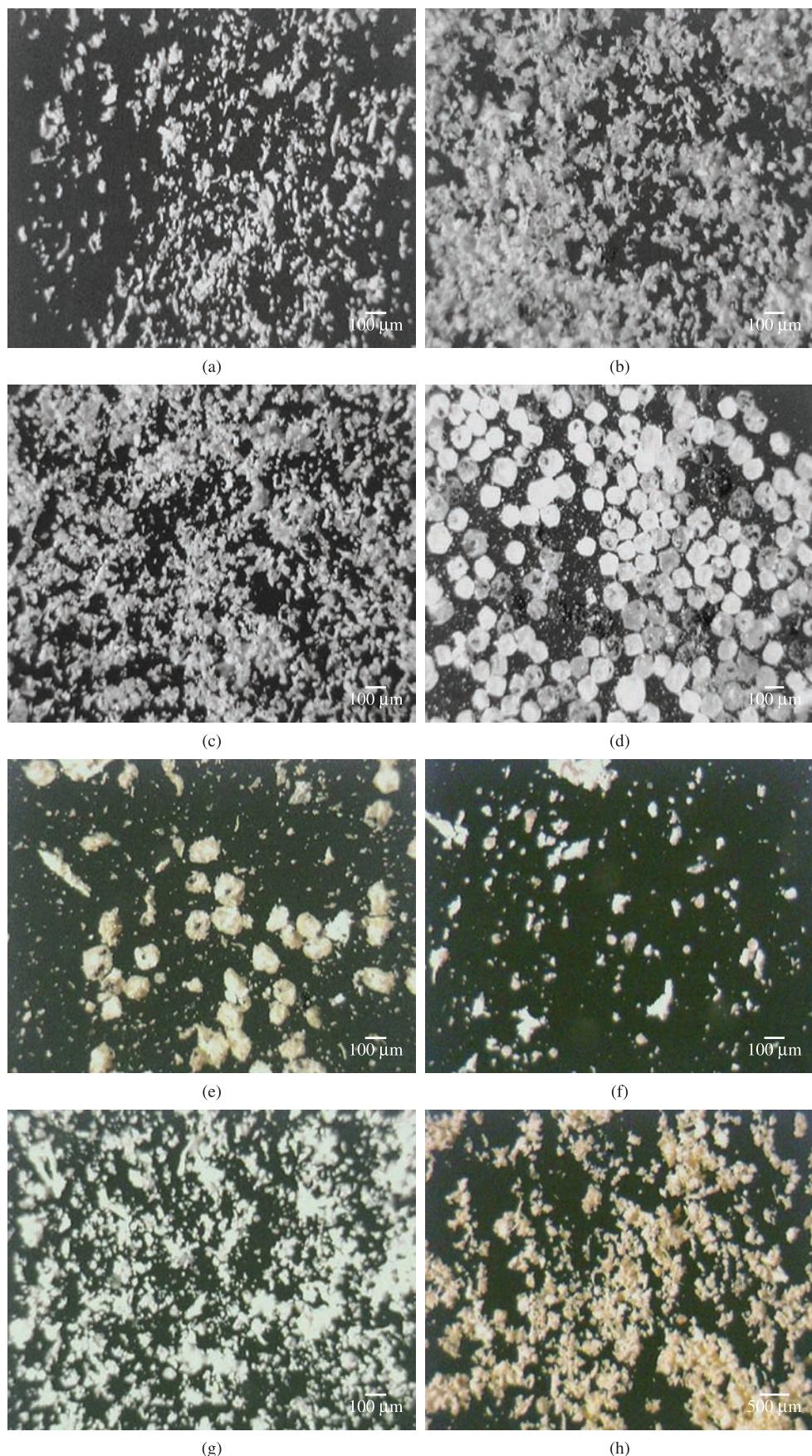
Nos copolímeros sintetizados com 10% de MMA, a magnetização de saturação ( $M_s$ ) foi maior na resina FP05 (20% DVB) do que na FP01 (10% DVB). Este resultado pode ser justificado pela maior incorporação de ferro na matriz polimérica. Neste caso, o aumento no teor de DVB pode ter favorecido a incorporação do material magnético (Tabela 1).

#### Variação no grau de diluição dos monômeros

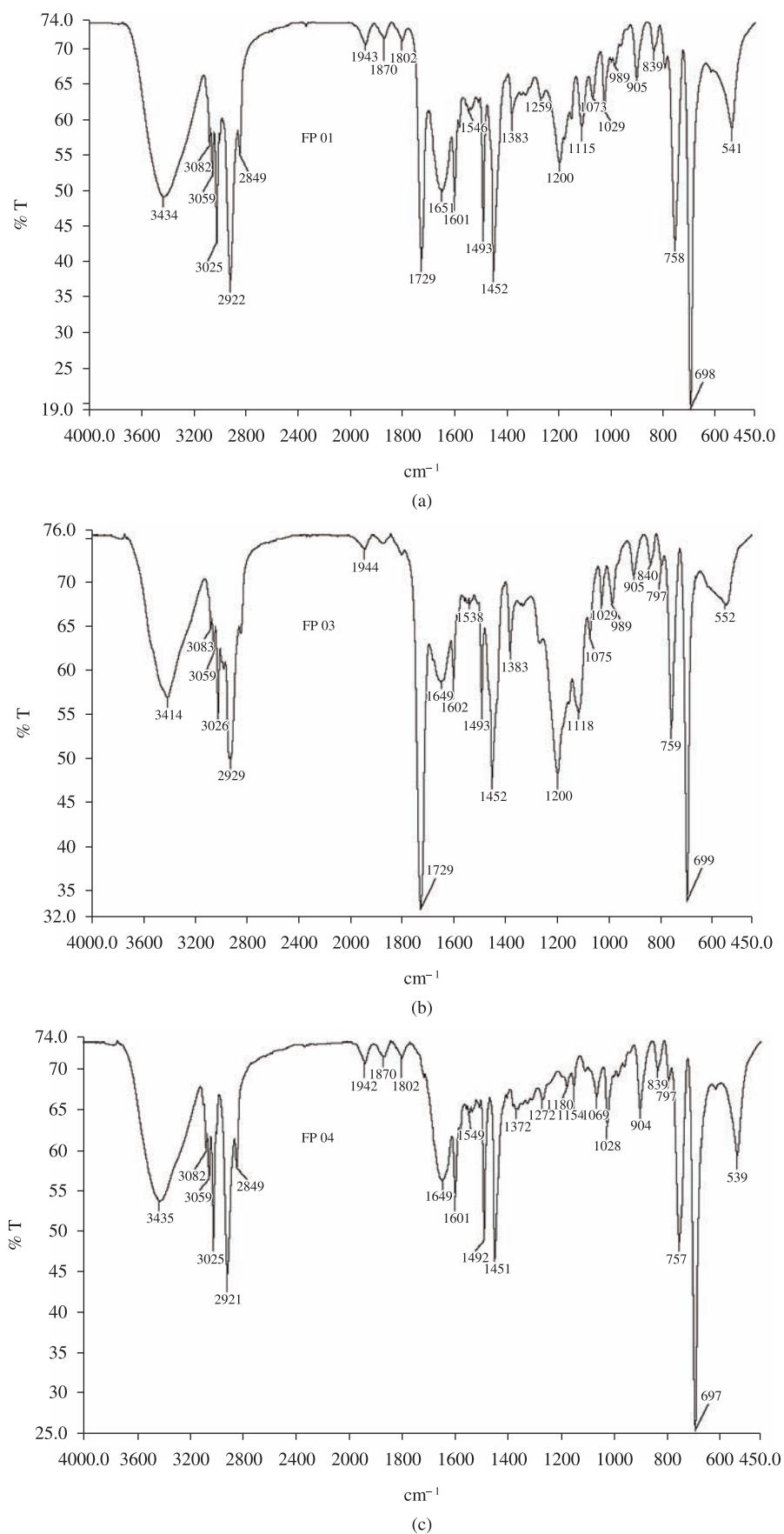
A próxima etapa do estudo foi avaliar o efeito da diluição na síntese dos copolímeros de STY/DVB/MMA com propriedades magnéticas.

De um modo geral, a redução no grau de diluição dos monômeros tendeu a reduzir o teor de ferro incorporado no copolímero (Tabela 1).

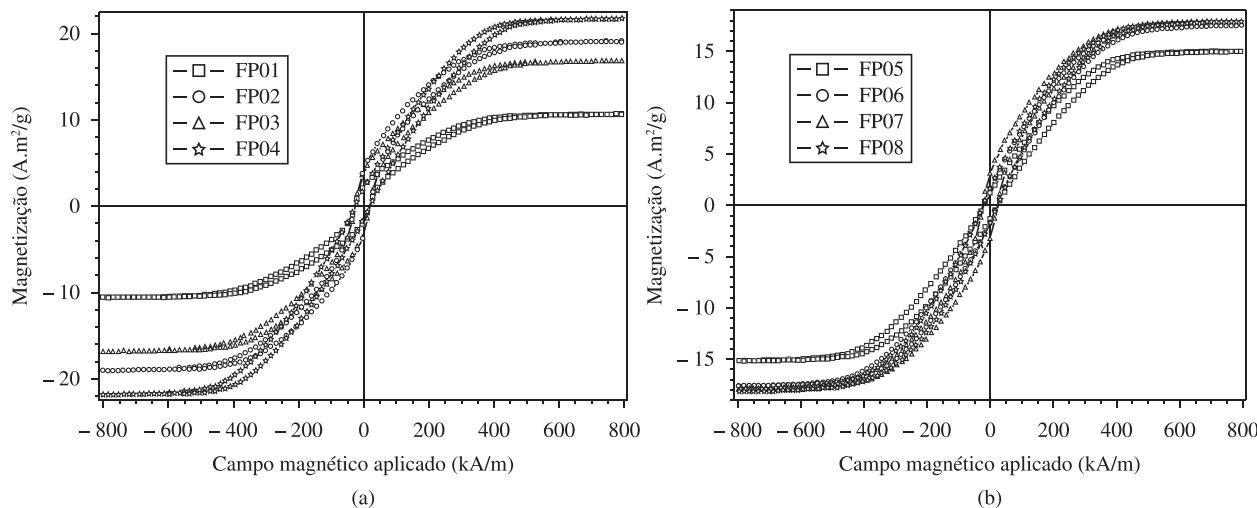
No copolímero FP13, a redução no grau de diluição dos monômeros tendeu a aumentar a magnetização de saturação ( $M_s$ ) em comparação ao copolímero FP05, sintetizado da mesma forma, porém com grau de diluição de 100% (Tabela 1). O teor de ferro incorporado foi maior no copolímero FP05 do que no FP13, apesar da magnetização de saturação do copolímero FP13 ter sido,



**Figura 1.** Micrografia de microscopia óptica dos copolímeros: a) FP01; b) FP04; c) FP05; d) FP08 e) FP09; f) FP12; g) FP13 e h) FP16.



**Figura 2.** Espectros de FTIR dos copolímeros: a) FP01; b) FP03 e c) FP04.



**Figura 3.** Curvas de histerese dos copolímeros a) FP01 a FP04 e b) FP05 a FP08.

ligeiramente, maior. Normalmente, quanto maior a incorporação de ferro maior é o valor de magnetização de saturação. Entretanto, Santa Maria et al.<sup>[20]</sup> relataram em seu trabalho, que a magnitude de  $H_c$  e  $M_s$  são afetadas pelo tamanho da partícula e pela homogeneidade de sua distribuição no material. Isso explica os resultados de incorporação de ferro e  $M_s$  obtidos para os copolímeros FP05 e FP13. Como os materiais sintetizados são heterogêneos, a distribuição de ferro no copolímero não é uniforme, podendo ser encontrados pontos com diferentes quantidades de ferro.

A redução no grau de diluição dos monômeros foi responsável pela redução na magnetização de saturação do copolímero FP16, sintetizado sem MMA. O copolímero FP08, também sintetizado sem MMA, porém com grau de diluição de 100%, apresentou incorporação metálica mais significativa que o FP16 (Tabela 1).

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

Os copolímeros sintetizados com 50% de diluição, de uma forma geral, não apresentaram melhoria significativa no aspecto morfológico quando comparados aos seus equivalentes (sintetizados com 100% de diluição) (Figura 1). As irregularidades morfológicas encontradas, provavelmente, foram ocasionadas pela presença de ferro.

#### Efeito da adição de ferro na síntese dos copolímeros

O efeito da adição de ferro na síntese dos copolímeros foi estudado a fim de se melhorar o controle morfológico das partículas obtidas anteriormente.

A resina FP17 foi sintetizada na ausência de ferro, enquanto que na síntese da resina FP09 foram adicionados 10% m/v de Fe (Tabela 1). A Figura 4a mostra que o copolímero FP09 apresentou morfologia irregular, enquanto que o copolímero FP17 apresentou morfologia esférica (Figura 4b). Dessa forma, pode-se concluir que o ferro é um agente perturbador do sistema reacional, visto que na sua ausência, o copolímero formado apresentou morfologia satisfatória. Tal resultado está de acordo com o descrito na literatura<sup>[20]</sup>.

O ferro, mesmo em ausência de MMA, continua perturbando a morfologia das partículas obtidas, apesar de o efeito ser menos pronunciado do que quando se utilizam MMA e Fe.

O copolímero FP18 apresentou morfologia esférica visivelmente perturbada pela adição de ferro (Figura 4c), enquanto que o

copolímero FP19, sem adição de Fe e MMA durante a sua síntese, apresentou morfologia esférica (Figura 4d).

#### Efeito da temperatura e da velocidade de agitação

A relação entre a estrutura porosa e a temperatura é consequência do aumento da velocidade de decomposição do iniciador devido ao aumento da temperatura. Quanto maior for a temperatura reacional, maior será o número de radicais livres gerados por unidade de tempo e maior o número de núcleos e microesferas formadas. Aumentando o número de núcleos e microesferas, necessariamente diminuirá o seu tamanho, de modo que pequenos vazios aparecerão no copolímero final. Microesferas menores poderiam assim se compactar melhor levando a diminuição da partícula do copolímero final. Elevações na temperatura também podem ocasionar um aumento no poder solvatante do diluente e contribuir para a formação de poros pequenos na estrutura<sup>[23]</sup>. Segundo a literatura, embora o volume total de poros não sofra alteração expressiva entre 60 e 90 °C, a distribuição de tamanhos dos poros varia significativamente. Um aumento na temperatura leva à formação de poros pequenos. Já que a área específica é determinada, principalmente, pelo número de poros pequenos, um aumento na temperatura de polimerização ocasionará um aumento na área específica.

A velocidade de agitação está intimamente relacionada com o tamanho das pérolas que serão formadas. Velocidades elevadas formarão preferencialmente pérolas pequenas enquanto que baixas velocidades levarão à formação de pérolas maiores<sup>[24]</sup>.

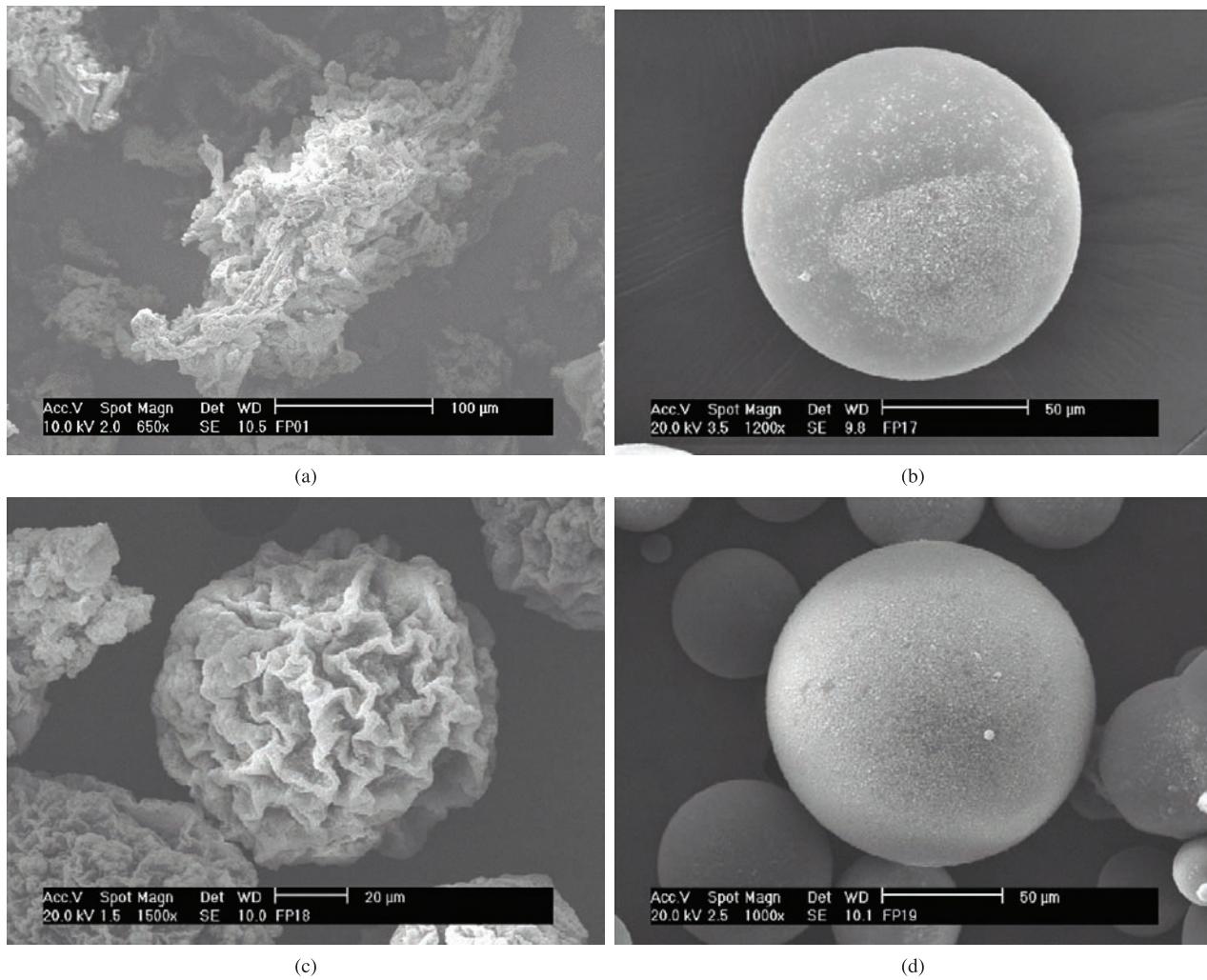
A fim de melhorar o controle morfológico dos copolímeros e aumentar a incorporação de ferro na matriz polimérica, foram sintetizados novos copolímeros variando-se a temperatura e a velocidade de agitação. O copolímero FP24 foi obtido a 80 °C e 480 rpm enquanto que o FP26 foi sintetizado a 70 °C e 360 rpm, ambos com 30% de MMA (Tabela 2).

Como já era esperado, a redução na temperatura e velocidade de agitação favoreceu a obtenção de partículas maiores. O copolímero FP24 apresentou predominância de partículas menores do que 0,075 mm, enquanto que os copolímeros FP25 e FP26 apresentaram partículas na faixa entre 0,088 e 0,150 mm, e o copolímero FP27 apresentou maior proporção de partículas com tamanhos entre 0,180 e 0,250 mm (Figura 5). Avaliando-se os resultados mostrados na Figura 5, pode-se ainda concluir que o monômero acrílico MMA favoreceu a formação de partículas de menor tamanho.

A Figura 6 mostra que o controle morfológico foi pouco melhorado com a alteração da velocidade de agitação e temperatura reacional. Apesar de o aspecto morfológico do copolímero FP26 ter apresentado tendência a ser esférico, a introdução do material magnético perturbou a morfologia resultante. A morfologia do FP24 apresentou também formas irregulares. Em adição, os copolímeros FP25 e FP27 não apresentaram melhora quanto a seu aspecto, já que continuaram apresentando morfologia irregular.

Quanto à incorporação de ferro na matriz polimérica, a redução da temperatura e da velocidade de agitação acarretou um aumento significativo na incorporação de ferro no copolímero FP26 em relação ao FP24 (Tabela 2). A magnetização de saturação do copolímero FP26 foi maior do que no copolímero FP24 (Tabela 2 e Figura 7), o que está de acordo com o maior teor de ferro incorporado no FP26.

Nos copolímeros FP25 e FP27, a incorporação de ferro foi praticamente a mesma, apesar de o copolímero FP27 ter apresentado maior magnetização de saturação (Tabela 2 e Figura 7).

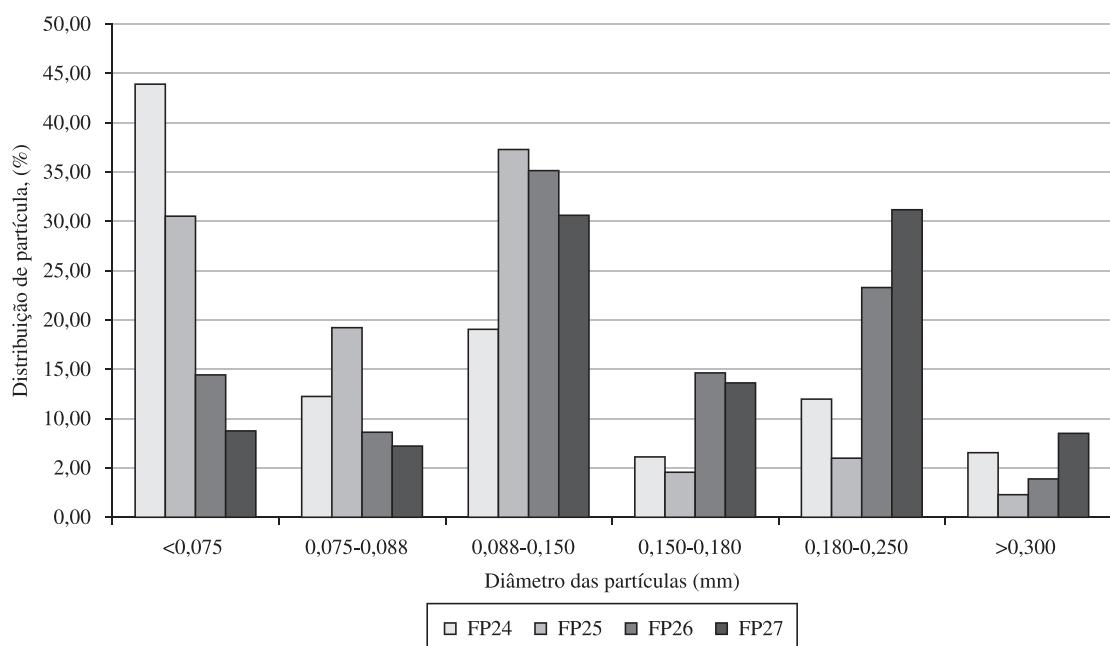


**Figura 4.** Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos copolímeros: a) FP09; b) FP17; c) FP18 e d) FP19.

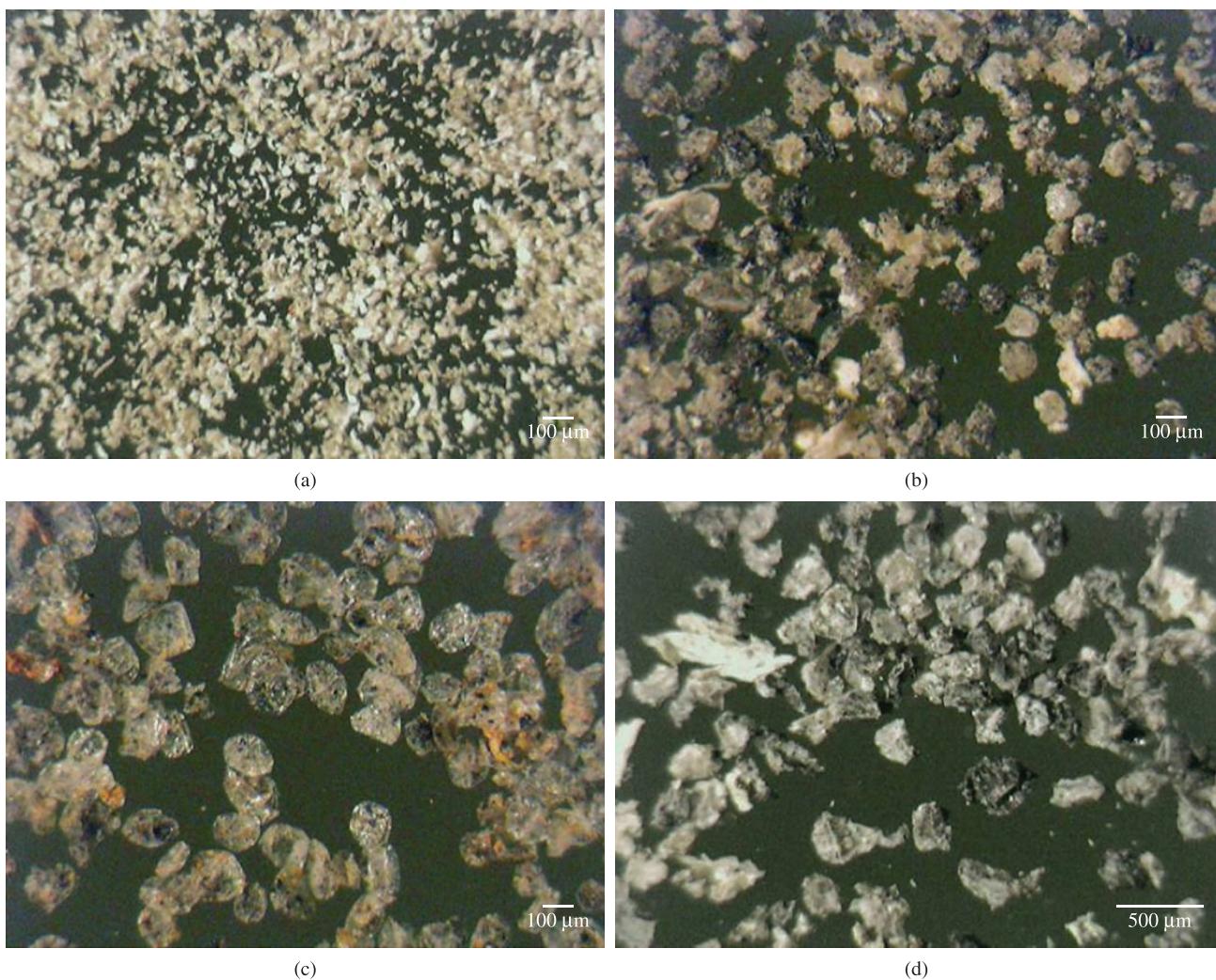
**Tabela 2.** Avaliação do efeito da temperatura e da velocidade de agitação sobre a densidade aparente e as propriedades magnéticas dos copolímeros.

Copolímero	Composição dos monômeros (% molar)			T (°C)	Velocidade de agitação (rpm)	[Fe] incorporado (m/v%)	Densidade aparente (g/cm³)	M <sub>s</sub> (A.m <sup>2</sup> /g)	H <sub>c</sub> (kA/m)
	STY	DVB	MMA						
FP 24	60	10	30	80	480	11,7	0,18	22,566	34,845
FP 25	90	10	0	80	480	14,4	nd	32,844	22,468
FP 26	60	10	30	70	360	14,3	0,21	40,966	23,054
FP 27	90	10	0	70	360	13,9	0,27	36,494	22,416

Condições de polimerização: grau de diluição = 100%; tempo de polimerização = 24 horas; razão volumétrica fase orgânica/fase aquosa = 1/4; agente de suspensão = gelatina (2% p/v); razão volumétrica dos diluentes tolueno/heptano = 70/30; [Fe] adicionado = 10% m/v; STY – estireno; DVB – divinilbenzeno; MMA – metacrilato de metila; T – Temperatura; M<sub>s</sub> – magnetização de saturação; H<sub>c</sub> – força coerciva; nd – Não determinado; Características magnéticas do ferro utilizado = M<sub>s</sub> – 181,975 A.m<sup>2</sup>/g; H<sub>c</sub> – 22,891 kA/m.



**Figura 5.** Distribuição do tamanho de partículas dos copolímeros FP24 a FP27.



**Figura 6.** Micrografia de microscopia óptica dos copolímeros: a) FP24; b) FP25; c) FP26 e d) FP27.

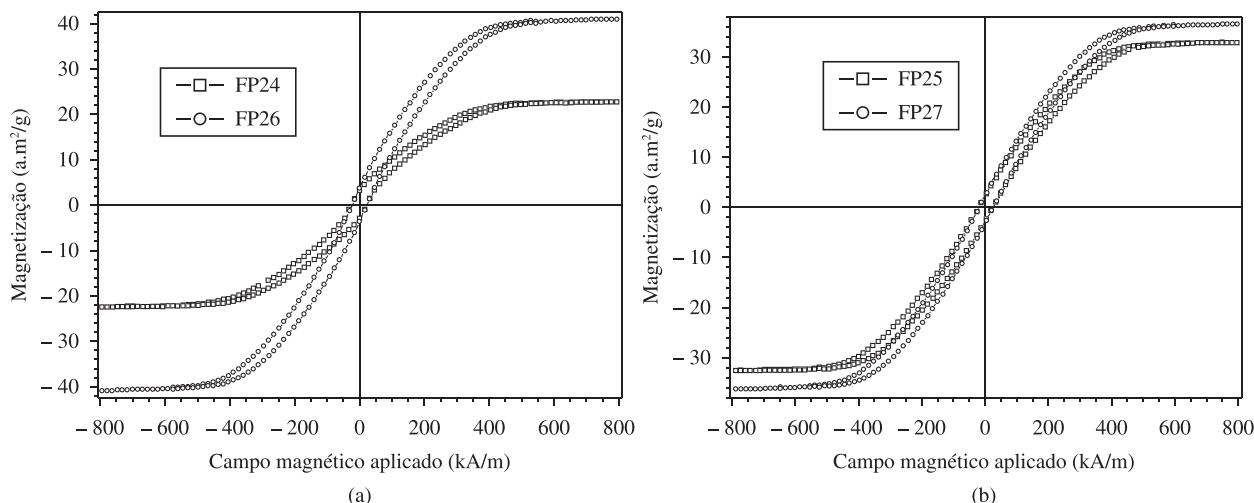


Figura 7. Curvas de histerese dos copolímeros: a) FP24 e FP26; b) FP25 e FP27.

## Conclusões

Observou-se que as maiores incorporações de material magnético foram obtidas, em geral, nos copolímeros que foram sintetizados sem a utilização de MMA. O único copolímero sintetizado nessas condições que não apresentou maior incorporação de ferro sem o uso de MMA foi o FP16, sintetizado com 20% de DVB e grau de diluição de 50%. Ou seja, de um modo geral, a adição de metacrilato de metila não favoreceu a incorporação de ferro nas partículas poliméricas. Todos os copolímeros sintetizados apresentaram histerese, característica de materiais ferromagnéticos. A adição de ferro no sistema reacional foi um fator perturbador importante da morfologia dos copolímeros obtidos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro e à Petroflex (atual Lanxess) e Nitriflex pela doação de estireno e divinilbenzeno, respectivamente.

## Referências Bibliográficas

1. Oh, J. K. & Park, J. M. - Prog. Polym. Sci., **36**, p.168 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.08.005>
2. Wang, C.; Yan, J.; Cui, X.; Cong, D. & Wang, H. - Colloid Surf. A, **363**, p.71 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.016>
3. Conceição, B. M.; Costa, M. A. S.; Santa-Maria, L. C.; Silva, M. R. & Hui, W. S. - Polímeros, **21**, p.409 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000070>
4. Costa, C. N.; Costa, M. A. S.; Santa Maria L. C.; Silva, M. R.; Souza Júnior, F. G. & Michel, R. - Polímeros, **22**, p.260 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000042>
5. Castanharo, J. A.; Mello, I. L.; Santa Maria L. C.; Costa, M. A. S.; Silva, M. R. & Oliveira, M. G. - Polímeros, **22**, p.303 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000038>
6. Zhang, X.; Jiang, W.; Li, F.; Sun, Z. & Ou'yang, Z. - Mater. Lett., **64**, p.119 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.002>
7. Philippova, O.; Barabanova, A.; Molchanov, V. & Khokhlov, A. - Eur. Polym. J., **47**, p.542 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.006>
8. Santa Maria, L. C., Aguiar, A. P.; Aguiar, M. R. M. P.; Jandrey, A. C.; Guimarães, P. I. C. & Nascimento, L. G. - Mater. Lett., **58**, p.563 (2004).
9. Santa Maria, L. C.; Leite, M. C. A. M.; Costa, M. A. S.; Ribeiro, J. M. S.; Senna, L. F. & Silva, M. R. - Mater. Lett., **58**, p.3001 (2004).
10. Ma, Z. Y.; Guan, Y. P.; Liu, X. Q. & Liu, H. Z. - J. Appl. Polym. Sci., **96**, p.2174 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/app.21688>
11. Ma, Z. Y.; Liu, X. Q.; Guan, Y. P. & Liu, H. Z. - Colloid Surf. A, **275**, p.87 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.04.045>
12. Lee, Y.; Rho, J. & Jung, B. - J. Appl. Polym. Sci., **89**, p.2058 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/app.12365>
13. Ding, X. B.; Sun, Z. H.; Wan, G. X. & Jiang, Y. Y. - React. Funct. Polym., **38** (1998).
14. Pich, A.; Bhattacharya, S.; Ghosh, A. & Adler, H. J. P. - Polymer, **46**, p.4596 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.017>
15. Shulte, D. M. & Brunner, H. - J. Chrom. A, **711**, p.53 (1995).
16. Liu, Z.; Liu, C.; Yao, K.; Liu, P. & Ning, Q. - J. Appl. Polym. Sci., **105**, p.1331 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/app.26180>
17. Tudorachi, N. & Chiriac, A. P. - J. Appl. Polym. Sci., **108**, p.3690 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.28046>
18. Wang, Y. & Pan, C. - Eur. Polym. J., **37**, p.699 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00171-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00171-3)
19. Yang, C.; Liu, H.; Guan, Y.; Xing, J.; Liu, J. & Shan, G. - J. Magn. Magn. Mat., **293**, p.187 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.060>
20. Santa Maria, L. C.; Costa, M. A. S.; Santos, F. A. M. & Silva, M. R. - Mater. Lett., **60**, p.270 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.033>
21. Souza, F. S. - “Síntese e Caracterização de copolímeros à base de estireno, divinilbenzeno e metacrilato de metila com propriedades magnéticas”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil (2006).
22. Iayadene, F.; Guettaf, H.; Bencheikh, Z.; Saggou, A. & Rabia, I. - Eur. Polym. J., **34**, p.219 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00099-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00099-2)
23. Okay, O. - Prog. Polym. Sci., **25**, p.711 (2000).
24. Kiatkamjornwong, S.; Chientachakul, P.; Prasassarakich, P. & Damronglerd, S. - J. Appl. Polym. Sci., **82**, p.1521 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1991>

Enviado: 06/01/2012

Reenviado: 28/02/2012

Aceito: 29/02/2012