

# EFEITO DO MEIO CONTÍNUO NA INCORPORAÇÃO DE MATERIAL MAGNÉTICO EM RESINAS DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO

Vitor S. Marinho<sup>1</sup>; Marcia Angelica F.S. Neves<sup>1\*</sup>; Marcelo Sierpe Pedrosa<sup>1</sup>; Fernando Gomes de Souza Júnior<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), campus Nilópolis, RJ, Brasil. <sup>2</sup>Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ, RJ, Brasil

\*Autor para correspondência: marcia.neves@ifrj.edu.br

Recebido em: 08/12/2017, Aceito em: 03/04/2018, Publicado em: 26/11/2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2018.v10.p.110-125>

## RESUMO

Resinas de estireno-divinilbenzeno magnetizadas são copolímeros magnéticos esféricos constituídos de uma matriz polimérica contendo dois monômeros, e um material com propriedades magnéticas que pode se arranjar no interior do polímero ou na sua superfície. Há um grande desafio envolvido na distribuição uniforme do material magnético em matrizes poliméricas de estireno-divinilbenzeno. Estudos mostram que a quantidade de material magnético incorporado na matriz polimérica ao término da polimerização é inferior à quantidade adicionada no início da reação. Este fato pode ser atribuído às características hidrofílicas das nanopartículas. Resinas de estireno-divinilbenzeno vêm sendo sintetizadas por polimerização em suspensão em meio aquoso, na qual uma fase orgânica é dispersa no meio contínuo. A interação entre a água e as partículas magnéticas pode ser um dos motivos que dificultam a incorporação do material magnético na matriz polimérica, resultando na perda do material magnético para o meio contínuo. O uso da glicerina ou mistura de água/glicerina, como meio contínuo, foi proposto neste trabalho a fim de avaliar se a substituição de água por um solvente menos polar e mais viscoso teria influência na incorporação das partículas magnéticas nessas matrizes de estireno-divinilbenzeno. A morfologia das esferas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. As resinas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, força magnética e difração de raios X. O aumento do teor de glicerina no meio dispersante ocasionou um aumento na força magnética das resinas, porém alterou a morfologia das mesmas.

**Palavras-chave:** resinas estireno-divinilbenzeno, meio contínuo, material magnético

## ABSTRACT

Poly (styrene-co-divinylbenzene) resins are magnetizable copolymers consisting of a polymer matrix containing the two monomers, and a metal that can be arranged inside the polymer or on its surface. There is a great challenge involved in the uniform distribution of the magnetic material in

styrene-divinylbenzene polymer matrices. Studies show that the amount of magnetic material incorporated into the polymer matrix at the end of the polymerization is less than the amount added at the start of the reaction. This fact can be attributed to the hydrophilic characteristics of the nanoparticles. Styrene-divinylbenzene resins have been synthesized by suspension polymerization in aqueous medium in which an organic phase is dispersed in the continuous medium. The interactions between water and magnetic particles may be one of the reasons that hinder the incorporation of the magnetic material into the polymer matrix, resulting in loss of the magnetic material to the continuous medium. The use of glycerol or water / glycerol mixture as a continuous medium was proposed in this work to evaluate whether the substitution of the continuous medium by a less polar and more viscous solvent would influence the incorporation of the magnetic particles into these styrene-divinylbenzene matrices. The morphology of the spheres obtained was evaluated by scanning electron microscopy. The resins were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, magnetic force and X-ray diffraction. The increase of the glycerin content in the dispersing medium caused an increase in the magnetic force of the resins, but altered the morphology of the resins.

**Keywords:** resins styrene-divinylbenzene, continuous medium, magnetic material

## INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos magnéticos esféricos são constituídos de uma matriz polimérica contendo um ou mais monômeros, e um material ferromagnético que pode se localizar no interior ou na superfície do polímero. Esses materiais magnéticos porosos estão sendo estudados com uma grande funcionalidade nos últimos anos, sendo aplicados principalmente nos campos da biotecnologia e da medicina, já que podem ser facilmente separadas do meio com a aplicação de um campo magnético. (LEE, 2002; LU, 2006; CONCEIÇÃO, 2007; LU *et al.*, 2007; BESTETI, 2009; COSTA, 2012; ZHANG *et al.*, 2015; BING *et al.*, 2016).

A incorporação de nanopartículas magnéticas em matrizes poliméricas pode ser realizada via polimerização em suspensão. Nesta técnica ocorre a dispersão do material magnético na fase orgânica. Há um grande desafio envolvido na distribuição uniforme do material magnético na matriz polimérica segundo a literatura. A porcentagem de ferro incorporado na matriz polimérica no término da reação vem sendo inferior à quantidade de ferro adicionado no início da reação. Como a polimerização em suspensão é realizada tendo como meio contínuo água (MACHADO, 2007), esse material magnético tende a migrar para fase aquosa na polimerização em suspensão. Este fato aponta para uma perda de ferro para o meio contínuo e uma ineficiente incorporação do material magnético na matriz polimérica (ANDRADE, 2005; Kong, 2008; BOUÇAS, 2009; LAN, 2011; CASTANHARO *et al.*, 2012). Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo a polimerização de copolímeros de estireno-divinilbenzeno na presença das nanopartículas de maghemita, estudando o efeito do meio contínuo (água e/ou glicerina) na incorporação desse material por meio da polimerização em suspensão.

## MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, inicialmente se preparou a maghemita por co-precipitação homogênea, seguindo o procedimento descrito por Lopes (2010) e adaptado por Cerruti & Souza (2014) e em seguida incorporada nas resinas de estireno-divinilbenzeno.

### Síntese da maghemita

Foram misturados 30 mL de solução de  $\text{FeCl}_3$  ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) com 20 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação magnética. Após a mudança de cor da solução, a mesma foi precipitada, sob uma forte agitação mecânica (2000 rpm) em uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou de  $\text{NaOH}$ , ambas em torno de  $1,0 \text{ mol/L}$ , formando um precipitado de coloração escura que foi lavado com água deionizada, descartando o sobrenadante. Esse procedimento de lavagem foi repetido várias vezes até alcançar pH aproximadamente 7. Foi feita uma lavagem com isopropanol e por último com metanol. O precipitado submetido a um processo de liofilização por 24h. A fim de converter magnetita em maghemita, este foi submetido a um tratamento térmico a  $180^\circ\text{C}$  por 1 hora (CERRUTI; SOUZA, 2014).

### Preparo do meio dispersante e da fase orgânica

Foi utilizado como meio dispersante água deionizada, glicerina ou mistura água deionizada/glicerina. Como agente de suspensão foi usado poli(álcool vinílico) (PVA) na concentração de 0,5% m/m de meio dispersante. O agente de suspensão foi dissolvido no meio dispersante a  $60^\circ\text{C}$  sob forte agitação magnética, por aproximadamente 1 hora. A razão entre o meio dispersante e a fase orgânica foi 4:1.

A fase orgânica contém os monômeros, o agente formador de poros e o iniciador. A razão entre os monômeros foi 80% molar de estireno (S) e 20% molar de divinilbenzeno (DVB). Como iniciador foi utilizado peróxido de benzoíla (1% molar) e como agente porogênico usou-se heptano (quantidade igual a 100% v/v dos monômeros). Os monômeros foram misturados e então acrescentou-se o iniciador que foi rapidamente solubilizado. Em seguida acrescentou-se o heptano e a solução foi homogeneizada.

### Síntese das esferas magnetizadas

As microesferas foram sintetizadas por meio da técnica de polimerização em suspensão. Todas as reações foram realizadas em balão de 500 mL, acoplado a um sistema automático, modelo Atlas da Syrris com banho seco, agitação mecânica e controle de temperatura automático. Inicialmente, foi adicionado a maghemita (5% m/m em relação aos monômeros) e a fase orgânica ao balão. A temperatura foi ajustada para  $50^\circ\text{C}$  e agitação mantida em 100 rpm por 30 minutos, sendo considerado uma etapa de pré polimerização. Após esse período foi adicionado o meio dispersante e a temperatura elevada para  $70^\circ\text{C}$ , aumentando também a agitação conforme a tabela 1. Essas condições de temperatura e agitação mecânica foram mantidas por 24h durante a polimerização. O sistema foi resfriado e as esferas foram filtradas a vácuo. Foram feitas lavagens com água deionizada quente para eliminação do agente de suspensão e em seguida lavagem com

etanol para eliminação de monômeros residuais. Por fim, passou-se metanol e as esferas foram levadas a estufa a 60°C por 48h. As condições de síntese são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Condições gerais de polimerização.

Polimerização	Agitação (rpm)	Tipo de pá	Glicerina (%)	Água (%)
Ped1	400	pequena	-	100
Ped4	700	pequena	100	-
Ped5	200	grande	50	50
Ped7	200	grande	-	100
Ped8	200	grande	100	-
Ped9	200	grande	100	-
Ped025	200	grande	25	75
Ped075	200	grande	75	25

A Ped1 foi sintetizada sem a incorporação de maghemita.

### Caracterização dos Materiais

Após o processo de secagem, as resinas foram separadas em um peneirador automático contendo peneiras com diversas tamanhos de abertura: 42 (420 µm), 80 (177 µm), 100 (149 µm), 150 (105 µm) e 200 (74 µm) mesh. A maghemita foi caracterizada pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho e por análise de difração de raios X (DRX). Os espectros das amostras foram obtidos em um equipamento FTIR (marca Nicolet iN10), com preparo de pastilha de KBr. As resinas foram caracterizadas também por análise termogravimétrica (TGA) no equipamento TA Q500 usando velocidade de aquecimento de 20 °C/min, no intervalo de 30 °C até 700 °C sob atmosfera de nitrogênio com *fluxo* de 150 cm<sup>3</sup>/min (CONCEIÇÃO, 2007). As análises de difração de raios X foram feitas em um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Miniflex. A maghemita e as resinas foram também submetidas a um ensaio de força magnética de acordo com o método descrito por Qu e colaboradores (1999). A análise consiste em um sistema simples composto por um eletroímã; uma balança analítica SHIMADZU AY22; um porta amostra em teflon, com volume de amostragem igual a 1,76 cm<sup>3</sup>; uma fonte de tensão (ICEL PS4100), um amperímetro (ICEL MD-6450) e um gaussímetro (TEMPHALL-02). É feita a medição da massa de material na ausência do campo magnético e na presença do campo magnético. A variação de massa, obtida por subtração da massa da amostra na ausência e na presença do campo magnético, é relacionada com a força magnética considerando a distância da amostra até a metade do imã. A força magnética é calculada de acordo com a Equação 1, onde  $F_m$  é a força magnética normalizada;  $\Delta m$  é a variação de massa na presença do campo magnético e  $g$  é a aceleração da gravidade.

$$F_m = \Delta m \times g \quad \text{Equação 1}$$

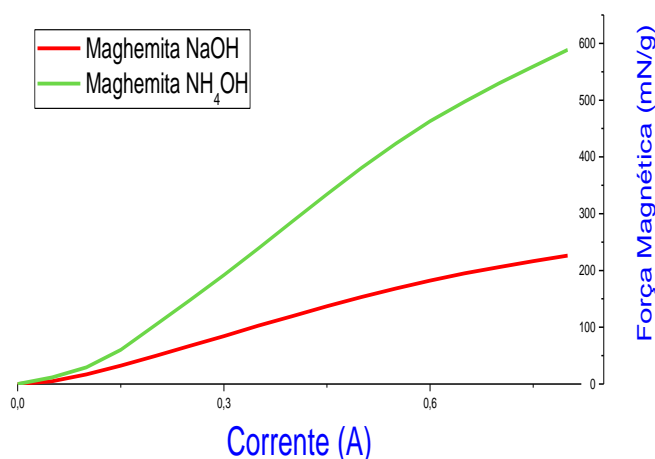
A morfologia das resinas magnetizadas foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura, da marca Phenon Pro X acoplado a um EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Nanopartículas de magnetita e maghemita

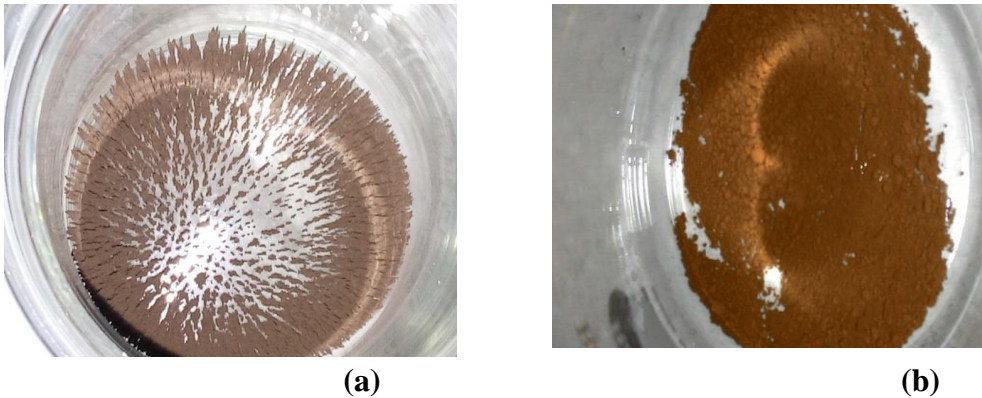
As nanopartículas de maghemita foram preparadas separadamente, sendo em seguida incorporadas nas resinas de estireno-divinilbenzeno, durante o processo de síntese.

Segundo Formiga (2013), as propriedades magnéticas das nanopartículas podem ser alteradas por diversos motivos, tais como diferença de pH dos reagentes, método de síntese e até mesmo a natureza da base utilizada para precipitação do material magnético. Neste trabalho foram utilizados hidróxido de amônio e hidróxido de sódio para precipitação da magnetita: A Figura 1 apresenta o gráfico de força magnética (FM) em função da corrente elétrica aplicada, possibilitando a avaliação de como o tipo de base influencia na força magnética. Conforme pode ser observado, após a conversão da magnetita em maghemita, as nanopartículas precipitadas na presença de hidróxido de amônio apresentaram uma força magnética maior que a obtida na presença de hidróxido de sódio. Esses resultados coincidem com os estudos de GRIBANOV et al. (1990).



**Figura 1:** Comparação da força magnética da maghemita sintetizada com hidróxido de amônio e hidróxido de sódio

Pelos estudos de Gribanov et al. (1990), as bases fortes levam a mistura a um pH em torno de 14, criando complexos de ferro hidratados que não são capazes de formar magnetita. Pode-se considerar que a faixa de pH ideal para se obter uma boa força magnética em óxidos de ferro está entre 8,5 e 10. A Figura 2a apresenta as nanopartículas de maghemita precipitada em NH<sub>4</sub>OH na presença de um campo magnético mostrando o alinhamento dos polos, evidenciando que a presença de um ímã provocou um alinhamento do material. Esse alinhamento foi facilmente desfeito após a remoção do campo magnético conforme pode ser observado na Figura 2b. Desta maneira, é possível visualizar que essas nanopartículas de maghemita apresentaram um comportamento magnético.



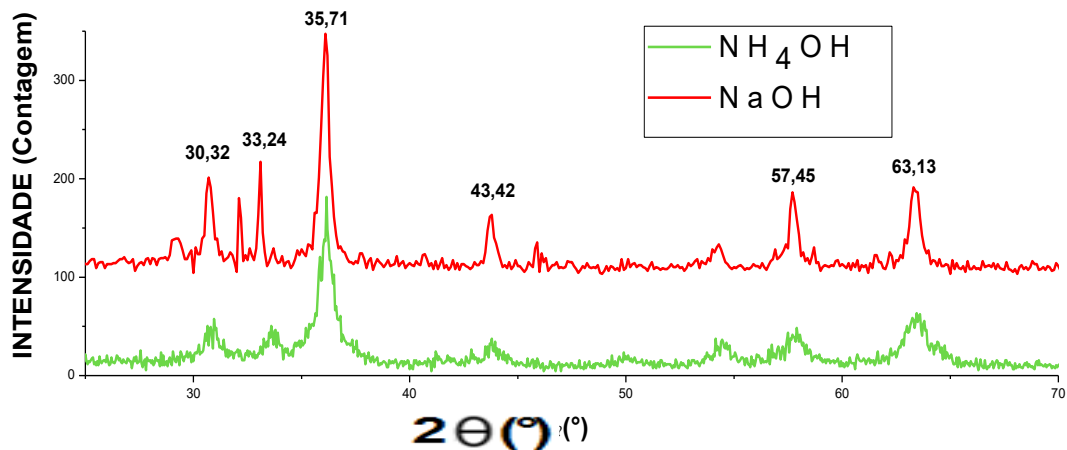
**Figura 2:** Nanopartículas de maghemita (a) na presença e (b) fora da ação do campo magnético

Através de análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é possível a identificação da maghemita. Pode-se observar no espectro da Figura 3 uma banda de absorvância com alta intensidade em  $3420\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento do O-H que se encontra no FeOH, e em  $645\text{ cm}^{-1}$  e em  $568\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento Fe-O das fases  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente.



**Figura 3:** Espectro FTIR da maghemita

A Figura 4 apresenta o difratograma de raio X da maghemita precipitada em NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Foram analisados os picos apresentados nos ângulos correspondentes  $30,32^\circ$ ,  $33,24^\circ$ ,  $35,71^\circ$ ,  $43,42^\circ$ ,  $57,45^\circ$  e  $63,13^\circ$  e é possível confirmar que a síntese da maghemita foi bem-sucedida.



**Figura 4:** Difratogramas da maghemita precipitada com NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$

Os difratogramas de raios-X apresentaram picos alargados, o que é característico de materiais nanoestruturados. Devido a essa característica, alguns picos tiveram sua intensidade minimizada a ponto de não ser perceptível no difratograma. Deste modo, fica difícil a distinção entre as fases maghemita e magnetita através da análise de difração de raios-X. As duas fases de óxido de ferro possuem padrões de difração muito semelhantes, diferindo apenas de picos adicionais para a maghemita, em ângulos menores de  $20^\circ$ , que no caso destas análises não foram observados. A amostra precipitada em NaOH gerou um difratograma com alguns picos não concordantes com o padrão da maghemita o que indica a presença de impurezas na amostra. Provavelmente essas impurezas são oriundas da contaminação pelo sódio do agente precursor ou da falha do controle de pH durante a coprecipitação, o que gerou outros compostos contendo ferro, tais como outras fases de óxido de ferro, hidróxidos ou oxohidróxido.

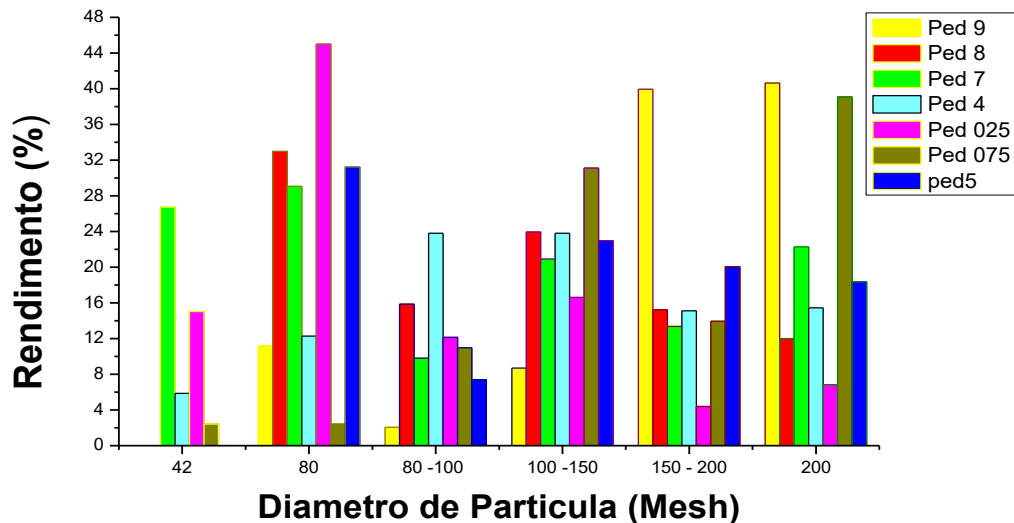
A maghemita foi também analisada quanto ao tamanho de partícula. Os materiais analisados apresentaram tamanhos de granulitos diferentes para as amostras, sendo encontrados valores de 12 nm e 25 nm, para as amostras precipitadas em  $\text{NH}_4\text{OH}$  e NaOH, respectivamente, tendo erro aproximado de  $\pm 1$  nm.

Após avaliação dos resultados obtidos na caracterização do material magnético utilizando duas bases diferentes, se conclui que a melhor maghemita foi obtida na precipitação com uma base fraca. Logo, todo material magnético utilizado neste trabalho foi feito precipitando em hidróxido de amônio.

### Síntese das resinas de estireno-divinilbenzeno magnetizadas

Neste trabalho, na etapa de síntese das resinas magnetizadas, o primeiro componente a ser adicionado ao balão, devidamente seco, foi a maghemita a ser incorporada, seguida da adição da fase orgânica e feita uma pré-polymerização. Por último, adicionou-se o meio dispersante. Estas resinas foram preparadas variando o meio dispersante conforme foi apresentado na Tabela 1. O rendimento obtido nas polymerizações foi acima de 80%, com exceção da resina sintetizada com água (Ped1 e Ped7) como meio dispersante, nesta o rendimento ficou abaixo de 70%.

A variação do meio dispersante pode ter efeito na distribuição de tamanhos de partícula. A Figura 5 apresenta a distribuição de tamanho de partícula para cada meio dispersante utilizado.

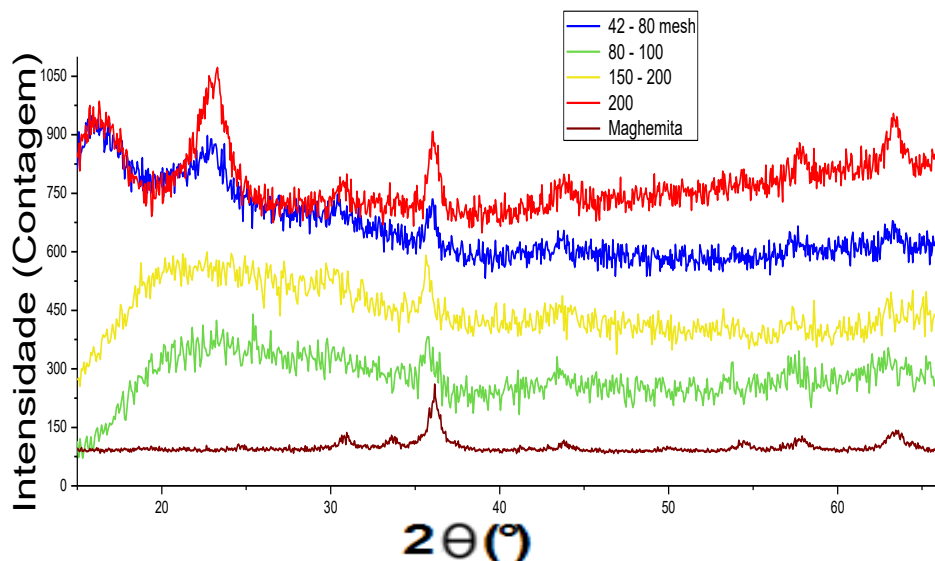


**Figura 5:** Distribuição de tamanho de partículas das resinas de estireno-divinilbenzeno magnetizados.

O aumento da glicerina deslocou para a formação de partículas menores, conforme pode ser visualizado pelo aumento dos picos nas faixas de 150-200 mesh e acima de 200 mesh. Já as resinas obtidas com maior teor água no meio dispersante apresentaram picos menores em todas as faixas granulométricas, mostrando que houve uma distribuição de tamanhos de partícula mais larga.

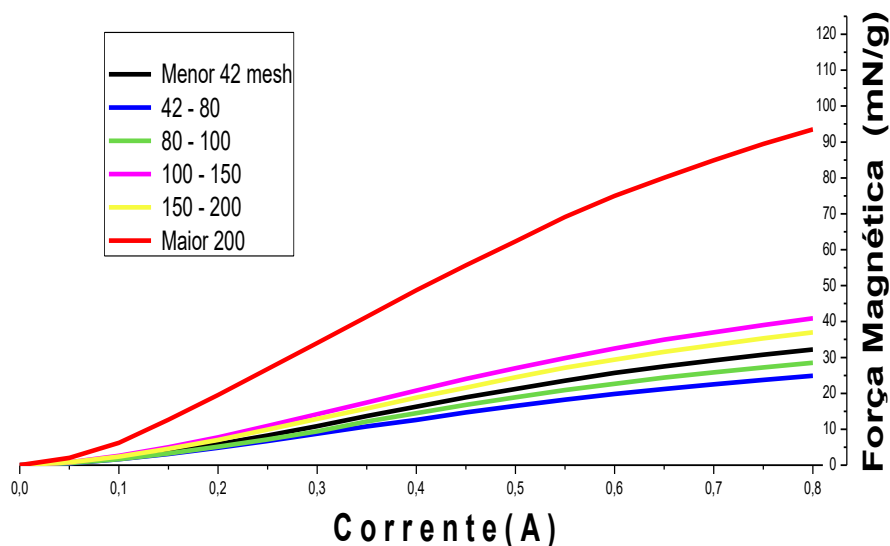
A técnica de DRX foi utilizada para verificar a incorporação de ferro nas microesferas de estireno-divinilbenzeno, observando a presença dos picos referentes a maghemita. Os picos com os valores de  $2\theta$  em:  $30,32^\circ$ ,  $33,24^\circ$ ,  $36,05^\circ$ ,  $43,82^\circ$ ,  $57,68^\circ$  e  $63,30^\circ$  são característicos da maghemita, conforme foi apresentado na sua caracterização. Em todos os difratogramas das resinas foi possível observar a presença dos picos a  $36,05^\circ$  e  $63,30^\circ$  confirmando a presença do material magnético nas mesmas. A Figura 6 ilustra o difratograma da resina sintetizada num meio dispersante onde foi utilizado 50% de glicerina e 50% de água como meio.





**Figura 6:** Difratograma da resina de estireno-divinilbenzeno sintetizado num meio dispersante contendo 50% glicerina e 50% de água

Uma vez confirmada a presença de ferro em todas as resinas, foi feita análise de força magnética em todas as faixas granulométricas. Os valores de força magnética foram normalizados pela massa de amostra. A Figura 7 apresenta os valores de força magnética da resina em que se utilizou somente água como meio dispersante.

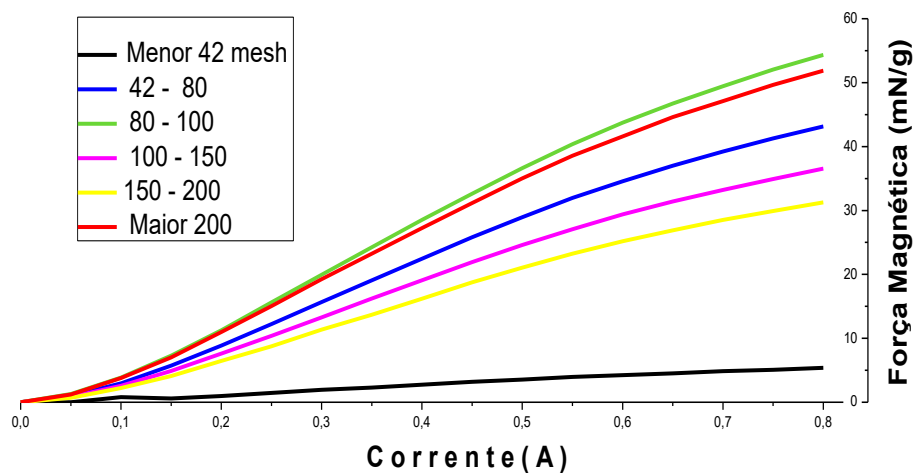


**Figura 7:** Força magnética da resina sintetizada com 100% água como meio dispersante

Avaliando a força magnética da resina apresentada na figura 7, ou seja, com 100% de água (Ped 7) como meio dispersante, pode-se observar que a fração maior que 200 mesh apresentou o maior valor de força magnética. Todas as demais frações granulométricas apresentaram valores próximos. Um dos fatores para este resultado atribui-se as partículas menores, que apresentam uma

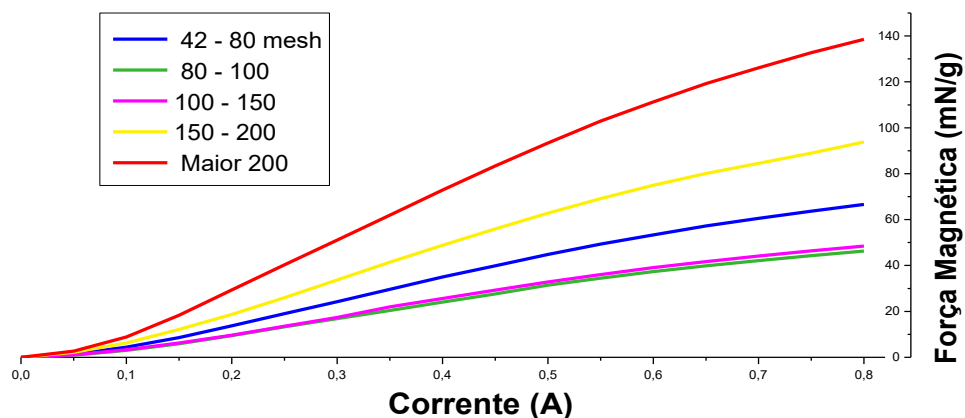
maior área superficial. Por outro lado, esse resultado pode ser influenciado por partículas de ferro que não aderiram a matriz polimérica.

A Figura 8 apresenta a força magnética da resina (Ped 025) com 25% de glicerina e 75% de água. Com este acréscimo de glicerina a fase contínua, os valores de força magnética foram ligeiramente maiores que com 100% de água como meio dispersante, com exceção das frações de 42 mesh e 200 mesh. Esta resina deve apresentar uma melhor distribuição da maghemita nas faixas granulométricas analisadas.



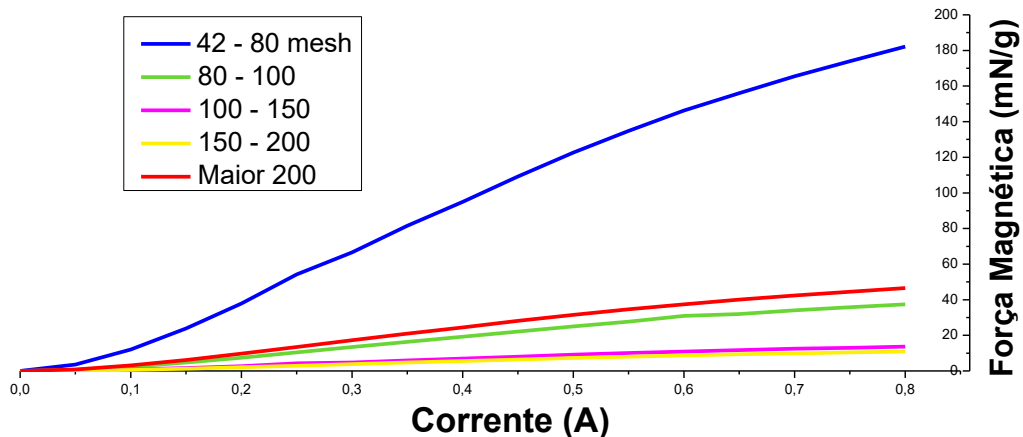
**Figura 8:** Força magnética da resina sintetizada com 25% de glicerina e 75% água como meio dispersante

A Figura 9 apresenta o gráfico da força magnética da resina Ped 5 obtida na presença de 50/50 de glicerina/água. A fração maior que 200 mesh apresentou uma força magnética normalizada ainda maior que a resina sintetiza num meio com 100% de água como fase contínua. A fração 150-200 mesh também apresentou um valor bastante expressivo da força magnética normalizada.



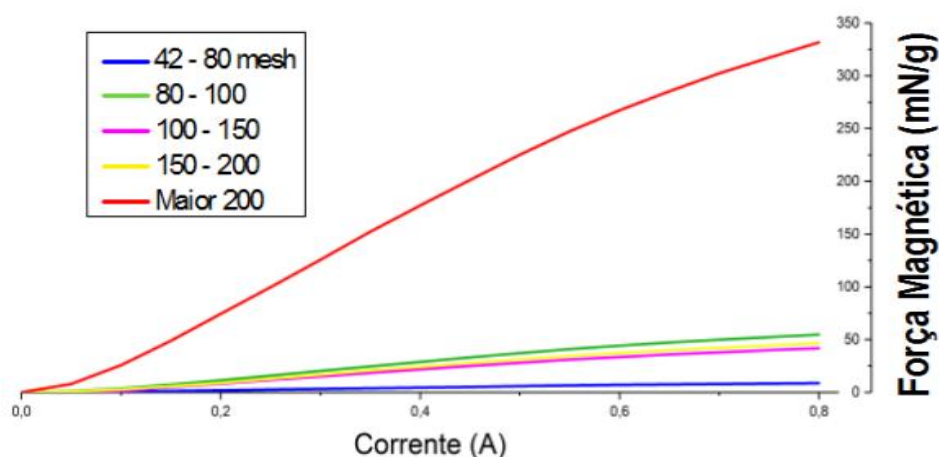
**Figura 9:** Força magnética da resina sintetizada com 50% de glicerina e 50% água como meio dispersante

Um fato diferente ocorreu com a resina obtida na presença de 75% de glicerina, as partículas maiores que apresentaram a maior força magnética, chegando a 182 mN/g (Figura 10). Provavelmente a formação de grumos, pode levar a uma aglomeração de ferro aumentando a força magnética.



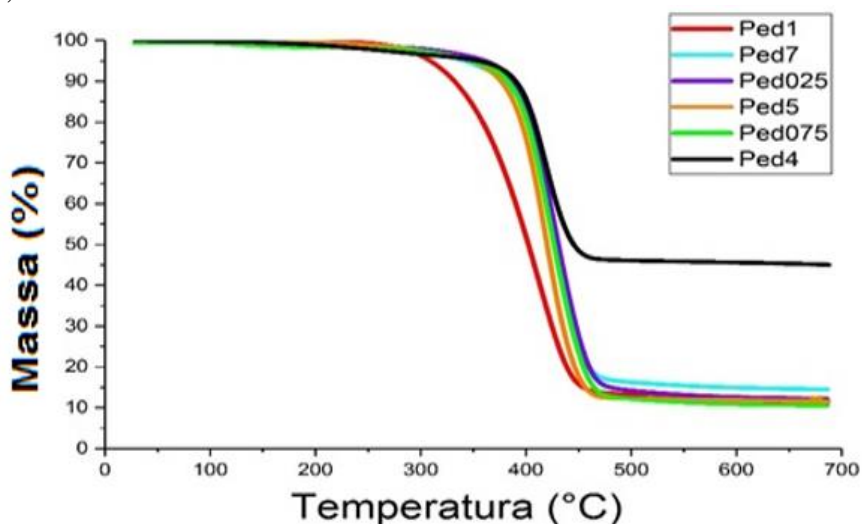
**Figura 10:** Força magnética da resina sintetizada com 75% de glicerina e 25% água como meio dispersante

A resina apresentada na Figura 11 apresentou a maior força magnética, chegando a 338 mN/g para as partículas menores (maior que 200 mesh). Esta resina de estireno-divinilbenzeno (Ped 4) foi sintetizada com uma pá de agitação pequena e a uma velocidade de agitação bastante elevada, 700 rpm. Este resultado de força é muito superior as demais faixas granulométricas da mesma amostra.

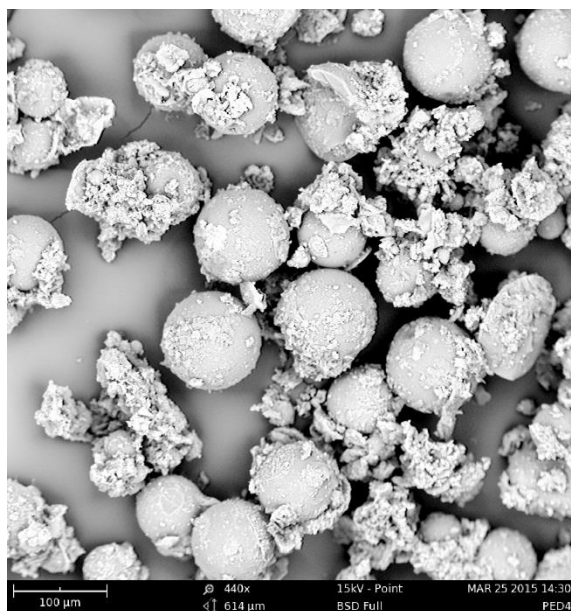


**Figura 11:** Força magnética da resina sintetizada com 100% de glicerina como meio dispersante, porém com uma velocidade agitação maior e uma menor pá de agitação

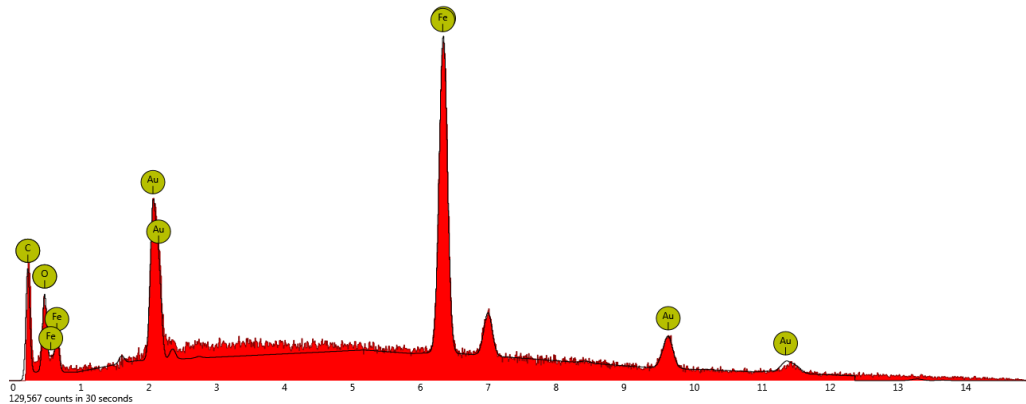
Pode observar através de análise termogravimétrica que a resina sintetizada sem a adição de maghemita (Ped 1) (Figura 12) apresentou a menor estabilidade térmica em relação as demais amostras (400 °C). Esse fator pode ser atribuído a falta de ferro a matriz polimérica. As demais resinas, sintetizadas na presença de maghemita, apresentaram estabilidade térmica com intervalo de temperatura muito próximos, entre 430 a 450 °C. A quantidade de resíduo após tratamento térmico variou entre 10 a 15 %, exceto a resina obtida com pá pequena e a uma alta velocidade de agitação (700 rpm), que apresentou um resíduo de 45%. Esse resultado está coerente com os resultados de força magnética (Figura 11), podendo ainda se observar na micrografia de microscopia eletrônica de varredura (Figura 13) que o uso de um meio dispersante utilizando 100% de glicerina, ocorre a formação de estruturas irregulares entre as esferas. A análise de EDS dessa resina mostra que no ponto analisado a composição corresponde a carbono, oxigênio e ferro (Figura 14), com um teor de ferro de  $44,3 \pm 0,9 \%$ .



**Figura 12:** Curvas de TGA para as resinas com granulometria maior de 200 mesh

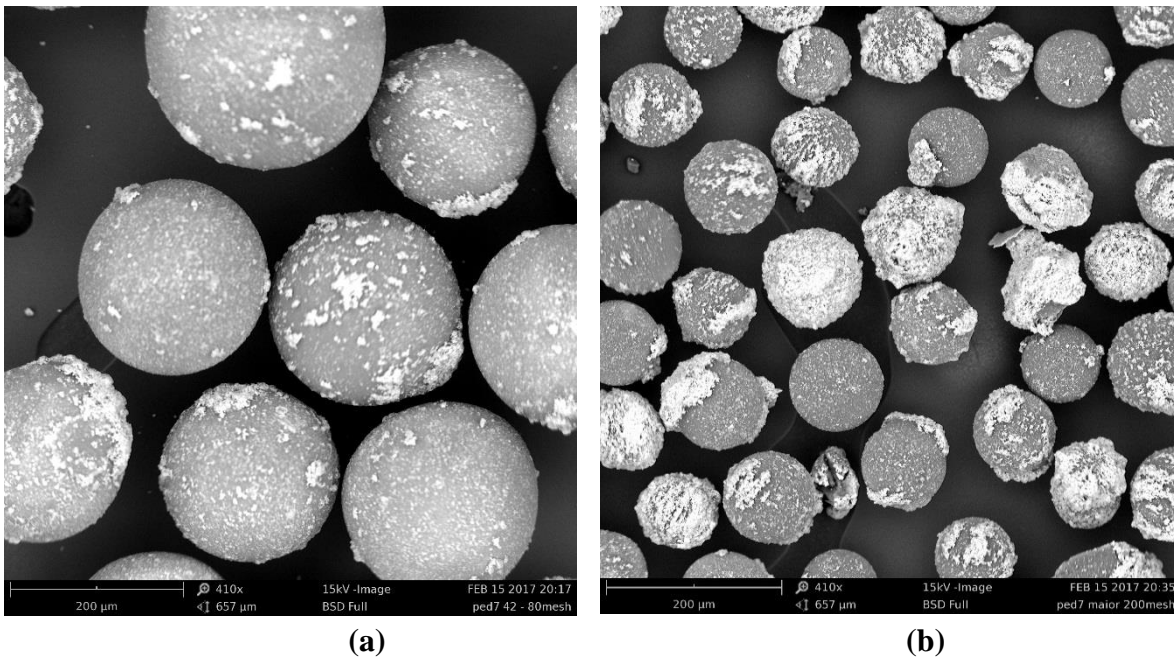


**Figura 13:** (a) Micrografia de MEV da resina Ped 4 (>200 mesh -aumento de 440X)

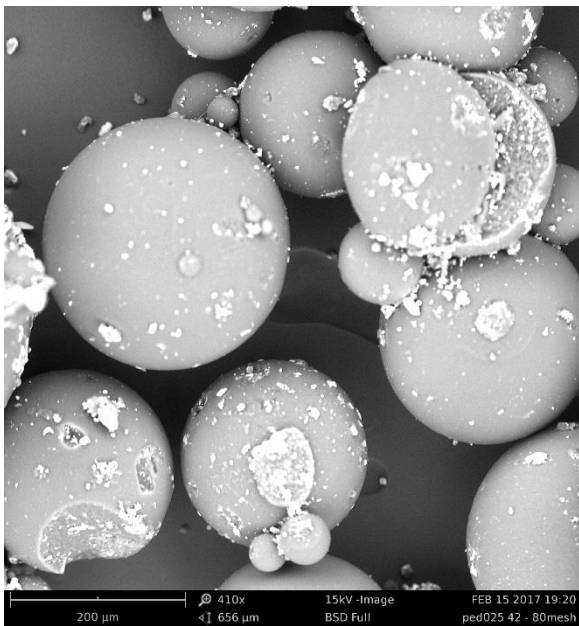
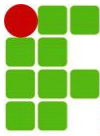


**Figura 14:** EDS da amostra Ped 4

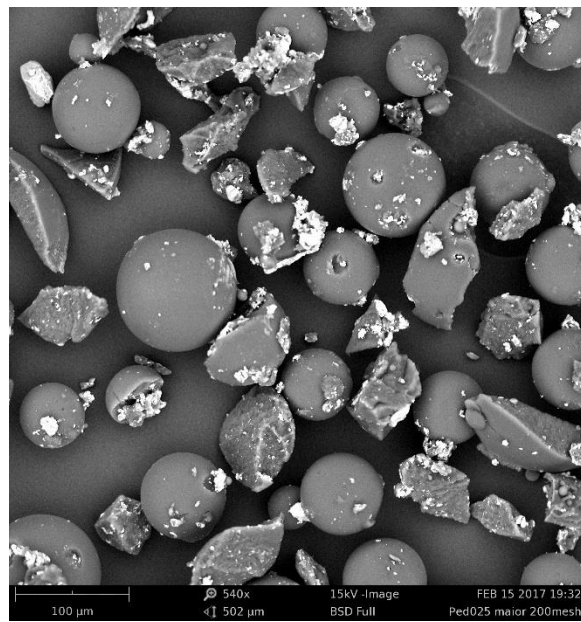
As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura das resinas sintetizadas com 100% de água, ou seja, com 0 % glicerina (Ped 7), com 25% de glicerina (Ped 025), com 50% de glicerina (Ped 5) e com 75 % de glicerina (Ped 075), respectivamente. Pode se observar que a adição de glicerina ao meio dispersante levou a formação de partículas diferentes a forma esférica.



**Figura 15:** (a) Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ped7 42 -80 mesh aumento de 420X – 15 KV e (b) maior que 200 mesh – aumento de 410X – 15KV.

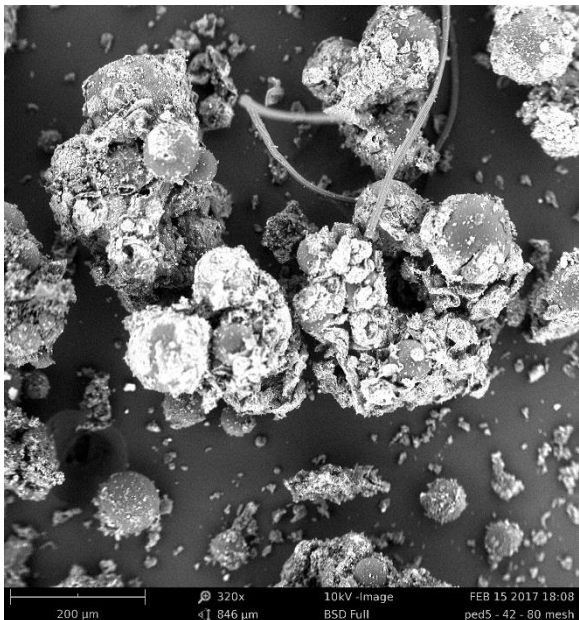


(a)

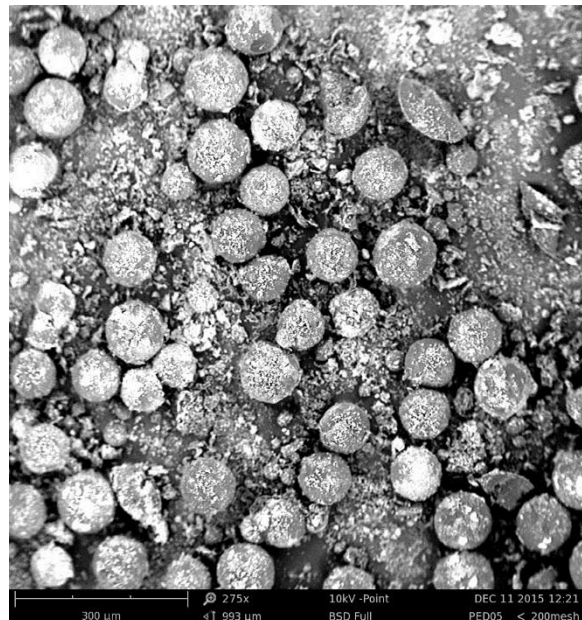


(b)

**Figura 16:** (a) Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ped025 42 -80 mesh aumento de 410X – 15 KV e (b) maior que 200 mesh – aumento de 540X – 15KV

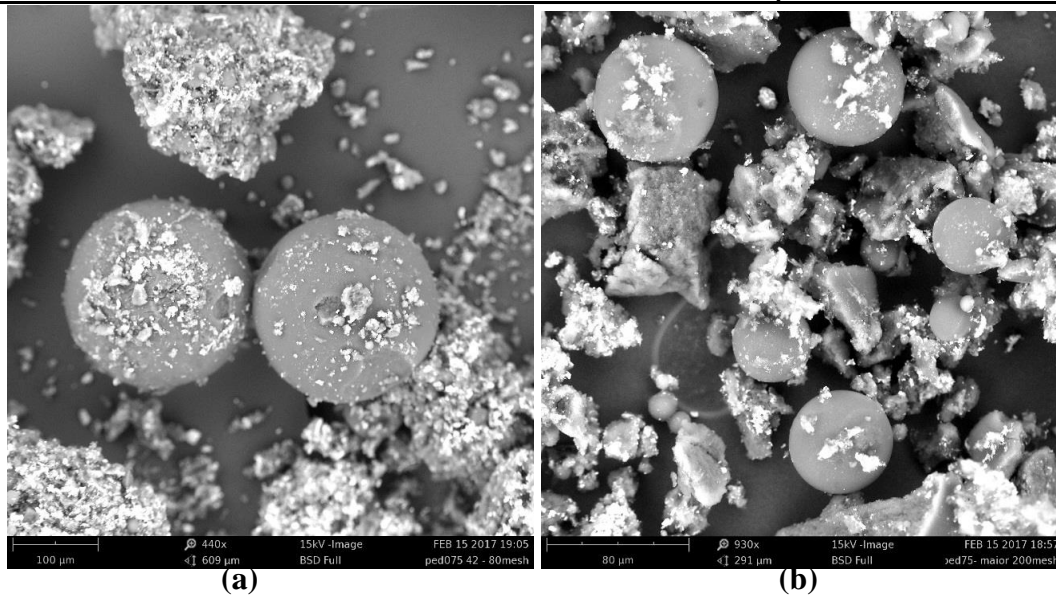


(a)



(b)

**Figura 17:** (a) Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ped 5 42 -80 mesh aumento de 320X – 10 KV e (b) maior que 200 mesh – aumento de 660X – 15KV



**Figura 18:** (a) Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ped 075 42 -80 mesh aumento de 440X – 15 KV. (b) maior que 200 mesh – aumento de 930X – 15KV

A Figura 17 b mostra que pode ter ocorrido aglomerados de ferro levando a um aumento da força magnética conforme foi apresentado no gráfico da figura 9 para a fração maior de 200 mesh. Por outro lado, a Ped 075, com 75 % de glicerina teve a maior força magnética na fração 42-80 mesh, que pode ser atribuído aos grumos (Figura 18a).

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível sintetizar nanopartículas de maghemita através da técnica de coprecipitação, identificando que a melhor base para precipitação das nanopartículas foi hidróxido de amônio. A escolha da base influenciou o tamanho das nanopartículas, assim como a sua força magnética.

Os resultados de difração de raio X confirmaram que houve a incorporação de material magnético nas resinas de estireno-divinilbenzeno, visto que apresentaram os picos característicos de maghemita.

As resinas sintetizadas na presença de glicerina, como meio dispersante, apresentaram rendimentos maiores que as resinas preparadas em água como meio dispersante.

Os resultados de força magnética indicaram que as amostra sintetizadas num meio contendo maior teor de glicerina apresentaram um aumento na incorporação de nanopartículas de ferro nas resinas de estireno-divinilbenzeno. Por outro lado, o aumento do teor de glicerina levou a formação de partículas com maior irregularidade. Ou seja, o aumento da incorporação de ferro na matriz polimérica acarretou uma deformação na morfologia das resinas de estireno-divinilbenzeno.

## AGRADECIMENTOS

Ao IFRJ, *campus* Nilópolis e ao CNPq pelo financiamento. Ao Laboratório de Microscopia pelo uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com EDS acoplado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, 25-27, 2005.
- BESTETI, M.D. **Produção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e emulsão**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.
- BING Y, CHAO T., HAILIN C., & TAO X. Synthesis of monodisperse poly(styrene-codivinylbenzene) microspheres with binary porous structures and application in high-performance liquid chromatography, **Journal of Materials Science**, 51(11), 5240-525, 2016.
- BOUÇAS T.A.O.; MARCOS A S. COSTA; SANTA-MARIA, L.C, SILVA, M.R.. Síntese de copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno com propriedades magnéticas. **Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro**, Anais do 10 o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.
- CASTANHARO, J.A., FERREIRA, I.L.D. M., COSTA, M.A.D.S., SILVA, M.R.D., COSTA, G. M. D., & OLIVEIRA, M.G.D. Preparação e caracterização de microesferas poliméricas magnéticas à base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila. **Polímeros**, 22(3), 303-309, 2012.
- CERRUTI, R.; SOUZA JR., F.G. Preparo de nanocompósitos maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros** (São Carlos. Online), 24, 243-249, 2014.
- CONCEIÇÃO. B. M. Preparação e caracterização de microesferas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno. Dissertação (Mestrado em Química, Área de Concentração: Polímeros). Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.
- COSTA, C. N., COSTA, M. A., SANTA-MARIA, L. C., SOUZA JR, F. G., & MICHEL, R. Síntese e caracterização de copolímeros à base de metacrilato de metila e divinilbenzeno com propriedades magnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 22(3), 260-266, 2012.
- FORMIGA, W. J., MELLO, I. L., COSTA, M. A., SILVA, M. R., & OLIVEIRA, M. G. Microesferas Poliméricas Magnéticas à Base de Estireno e Divinilbenzeno com Morfologia Casca e Núcleo. **Polímeros**, 23(2), 262-269, 2013.
- GRIBANOV, N. M., BIBIK, E. E., BUZUNOV, O. V., & NAUMOV, V. N. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 85(1-3), 7-10. 1990.
- KONG SIFANG; WEN XIUFANG; PI PIHUI; CHENG JIANG and YANG ZHUORU. Sifang et al. Preparation and Characterization of Magnetic Porous gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P (St-DVB-MAA) Polymer Microspheres. **Acta Polymerica Sinica**, 2,168, 2008.
- LAN, F., LIU, K.X., JIANG, W., ZENG, X.B., WU, Y., & GU, Z.W. Facile synthesis of monodisperse superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMMA composite nanospheres with high magnetization. **Nanotechnology**, 22(22), 225604, 2011.
- LEE, Y.; RHO, J.; JUNG, B. Preparation of Magnetic Ion-Exchange Resins by the Suspension Polymerization of Styrene with Magnetite. **J. Appl. Polym.Sci.**, 89, 2058–2067, 2002.
- LOPES, M.C.; SOUZA JUNIOR, F.G.; OLIVEIRA, G.E. Espumados magnetizáveis úteis em processos de recuperação ambiental. **Polímeros**, 2095, 359-365, 2010.
- LU, A. H.; SALABAS, E.L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie. International Edition**, 46 (8), 1222-1244, 2007.
- LU, L. I., CHENG, J., XIUFANG, W. E. N., PIHUI, P. I., & ZHUORU, Y. A. N. G. "Synthesis and Characterization of Suspension Polymerized Styrene-Divinylbenzene Porous Microsphere Using as Slow-Release-Active Carrier" Supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 05006556)." **Chinese Journal of Chemical Engineering** 14(4), 471-477, 2006.
- MACHADO F.; LIMA E.L.; PINTO J.C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, 17(2),166-179. 2007.
- QU, S.; YANG, H.; REN D.; KAN S.; ZOU G.; LI D. & Li M.AAA - **J. Colloid Interface Sci.**, 215, 190, 1999.
- ZHANG, NING, et al. "Facile preparation of magnetic poly (styrene-divinylbenzene) foam and its application as an oil absorbent." **Industrial & Engineering Chemistry Research** 54(44), 2015.