

## Efeito da adição de magnetita em processo de polimerização de poli(estireno-co-divinilbenzeno) quanto à distribuição do tamanho de partículas

### Effect of magnetite addition in poly(styrene-co-divinylbenzene) polymerization process on the particle size distribution

DOI:10.34117/bjdv7n10-160

Recebimento dos originais: 07/09/2021

Aceitação para publicação: 14/10/2021

#### **Mariana de Oliveira Reis**

Universidade Federal de Minas Gerais  
Departamento de Engenharia Nuclear  
E-mail: mor\_reis@hotmail.com

#### **Ricardo Geraldo de Sousa**

Universidade Federal de Minas Gerais  
Departamento de Engenharia Química  
E-mail: sousarg@ufmg.br

#### **Adriana de Souza Medeiros Batista**

Universidade Federal de Minas Gerais  
Departamento de Anatomia e Imagem  
E-mail: adriananuclear@yahoo.com.br

#### **RESUMO**

Os materiais poliméricos magnéticos possuem um vasto campo de aplicação devido às suas características, combinando as propriedades adsorptivas com a facilidade de manipulação de suas partículas por meio de campos magnéticos externos. Neste trabalho, estudou-se o efeito da adição de magnetita [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] para composição de poli(estireno-co-divinilbenzeno)/magnetita [Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] na homogeneidade obtida em termos de tamanho de partículas em comparação com o mesmo material sem o óxido de ferro. Para as polimerizações foram mantidas a relação de 4 % de DVB em volume de estireno utilizado, formando uma resina do tipo gel. As amostras foram caracterizadas por difração de laser e microscopia óptica. Foi realizado teste de intercâmbio iônico com as amostras após sulfonação utilizando NaOH 0,1 N, determinada por titulação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N (fenolftaleína como indicador), para se determinar a quantidade de íons trocados. Os resultados mostraram que o copolímero sem magnetita apresentou partículas mais uniformes e de maior diâmetro médio se comparado ao copolímero com magnetita. As imagens de microscopia óptica evidenciaram impacto na homogeneidade das partículas com a adição de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com formação de pequenos agregados, presença de gotículas laterais e esfericidade prejudicada. Teste de intercâmbio iônico evidenciou maior capacidade de adsorção pela amostra de Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os resultados contribuem para os esforços de composição de uma resina adsorvente com propriedades magnéticas, justificando a busca pela otimização do processo de síntese.

**Palavras-chave:** Estireno, divinilbenzeno, magnetita, resinas magnéticas.

## ABSTRACT

Magnetic polymeric materials have a wide field of application due to their characteristics, combining adsorptive properties with the ease of handling their particles through external magnetic fields. In this work, the effect of adding magnetite [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] to poly(styrene-co-divinylbenzene)/magnetite [Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] composition on the homogeneity obtained in terms of particle size compared with the same material without the iron oxide was studied. For the polymerizations, the ratio of 4 % of DVB in volume of styrene used was maintained, forming a gel-like resin. The samples were characterized by laser diffraction and optical microscopy. Ion exchange test was performed with samples after sulfonation using 0.1 N NaOH, determined by titration with 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (phenolphthalein as indicator), to determine the amount of exchanged ions. The results showed that the copolymer without magnetite had more uniform particles and a larger average diameter compared to the copolymer with magnetite. Optical microscopy images showed impact on particle homogeneity with the addition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, with formation of small aggregates, presence of lateral droplets and impaired sphericity. Ion exchange test showed greater adsorption capacity by the Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sample. The results contribute to the efforts to compose an adsorbent resin with magnetic properties, justifying the search for the optimization of the synthesis process.

**Key-words:** Styrene, divinylbenzene, magnetite, magnetic resins.

## 1 INTRODUÇÃO

A busca pela síntese de micropartículas adsorventes poliméricas com propriedades magnéticas leva ao estudo da incorporação de materiais magnéticos durante o processo de polimerização. A polimerização de monômeros na presença de nanopartículas magnéticas apresenta como vantagem a possibilidade de variar amplamente o tamanho das microesferas poliméricas e o conteúdo de nanopartículas magnéticas nelas, variando também sua morfologia (Gervald, Gritskova, Prokopov, 2010).

Materiais adsorventes possuem um amplo campo de aplicação, podendo ser usados para fins biomédicos ou no campo ambiental para remoção de poluentes (De Azevedo, Valverde, Da Luz Mesquita, 2020). Entre pesquisas voltadas a esta finalidade temos estudos com materiais naturais e sintéticos, na busca de maior eficiência de adsorção e reaproveitamento de resíduos (Da Silva Paniagua, Dos Santos Costa, Coelho, 2021; Pires, Watzko, Vásquez, 2019). No caso de possuírem, adicionalmente, propriedades magnéticas, sua manipulação pode se tornar viável pela aplicação de um campo magnético externo, o que possibilita substituir formas tradicionais de separação do meio (Costa et al., 2019).

A escolha de um material nanoparticulado magnético para composição de resinas adsorventes poliméricas vem da sua alta razão entre área superficial e volume. Por isso a síntese e utilização de óxidos de ferro nanoparticulados têm sido amplamente estudadas. Como vantagens têm-se a facilidade de síntese e a opção de usá-los em conjunto com outros materiais (recobrimento com polímeros, por exemplo), além de serem quimicamente inertes e

biocompatíveis (Silva, Pineda, Bergamasco, 2015; Leal, 2006). Além disso, a magnetita é conhecidamente um material adsorvente e sua combinação com material polimérico pode privilegiar também essa propriedade.

Existem diversos fatores que influenciam na adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Já que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, é esperado que quanto maior for essa superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção, o que justifica inclusive o fato de geralmente os adsorventes serem porosos. Além da área superficial específica e da porosidade, os grupos funcionais presentes na superfície também exercem grande influência no processo (Nascimento et al., 2014).

O presente trabalho analisa o efeito da adição de magnetita durante o processo de polimerização do poli(estireno-co-divinilbenzeno) [Sty-DVB], para composição de poli(estireno-co-divinilbenzeno)/magnetita [Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] e na homogeneidade obtida em termos de tamanho de partículas em comparação com o mesmo material sem magnetita. Avalia-se a conformação dessas micropartículas, considerando a possibilidade da magnetita estar, ao final, recoberta pelo polímero ou se apresentar distribuída na superfície, contribuindo, assim, com as propriedades adsorventes finais do compósito.

## 2 METODOLOGIA

Foram preparadas micropartículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) [Sty-DVB] pelo método de polimerização por suspensão, com e sem adição de magnetita nanoestruturada. Utilizou-se uma proporção de 4% de DVB em volume de estireno e peróxido de benzofila (BPO) como iniciador, constituindo a fase orgânica. Outros reagentes (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CaCl<sub>2</sub>) formaram a fase aquosa quando solubilizados em água destilada separadamente e depois unidos para se processar a reação de precipitação, sendo o dodecil sulfato de sódio (SDS) utilizado como surfactante (Rodrigo, Toro, Cuellar, 2013).

O processo de polimerização, realizado em reator automatizado OptiMax™ 1001 Thermostat da Mettler Toledo, gerou uma resina do tipo gel. Para a síntese das resinas Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilizou-se 10 % m m<sup>-1</sup> da fase orgânica de nanopartículas de magnetita (Sigma-Aldrich®: 97 %, 50-100 nm) diretamente no meio reacional, realizando unicamente a dispersão das nanopartículas em banho ultrassônico durante 3 min. As amostras foram caracterizadas por difração de laser em equipamento CILAS 1190 Líquido, que possui faixa de 0,04 µm – 2500,00 µm por 100 Classes. Para as determinações utilizou-se água como líquido e ultrassom para realizar a dispersão. Imagens de microscopia óptica das resinas foram obtidas por meio de câmera

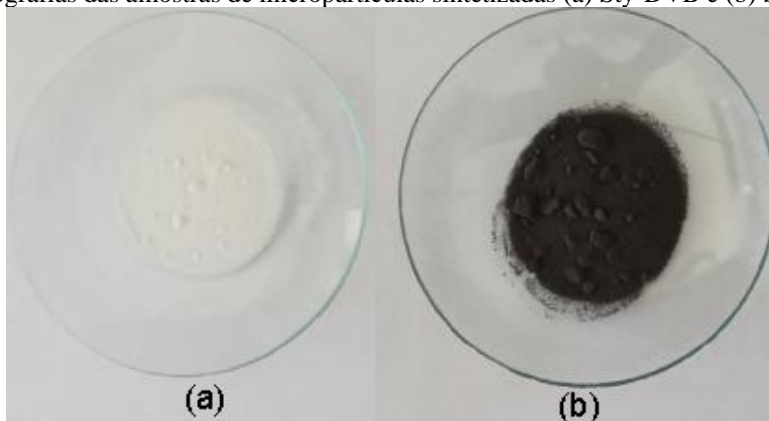
de captura de imagens acoplada em microscópio óptico Leica Microsystems para estudo da morfologia das micropartículas, esfericidade e formação de agregados.

Para uma avaliação da capacidade de troca iônica das amostras essas foram sulfonadas utilizando 100 mL de ácido sulfúrico concentrado (Nox Lab Solutions – 95-97 %), 0,02 g de sulfato de prata (Sigma-Aldrich® >=99,5 %) aquecidos até a temperatura de reação (90 °C). O teste de troca iônica foi realizado colocando as amostras em contato com NaOH 0,1 N durante 24 h e titulando a solução que estava em contato com a resina com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N (fenolftaleína como indicador), para se determinar a quantidade de íons trocados (Toro, Rodrigo, Cuellar, 2009).

### 3 RESULTADOS

Fotografias dos polímeros sintetizados são mostradas na Figura 1, onde pode ser observado o aspecto comum a ambas como um pó fino, sendo (a) correspondente ao polímero Sty-DVB e (b) correspondendo à síntese utilizando magnetita, Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Figura 1 – Fotografias das amostras de micropartículas sintetizadas (a) Sty-DVB e (b) Sty-DVB/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Na Tabela 1 são apresentados os valores de tamanho médio de partícula obtido para as amostras. Por meio dos dados apresentados, nota-se que para as micropartículas polimerizadas na ausência de magnetita os valores são superiores aos das micropartículas em que a magnetita foi usada durante a polimerização.

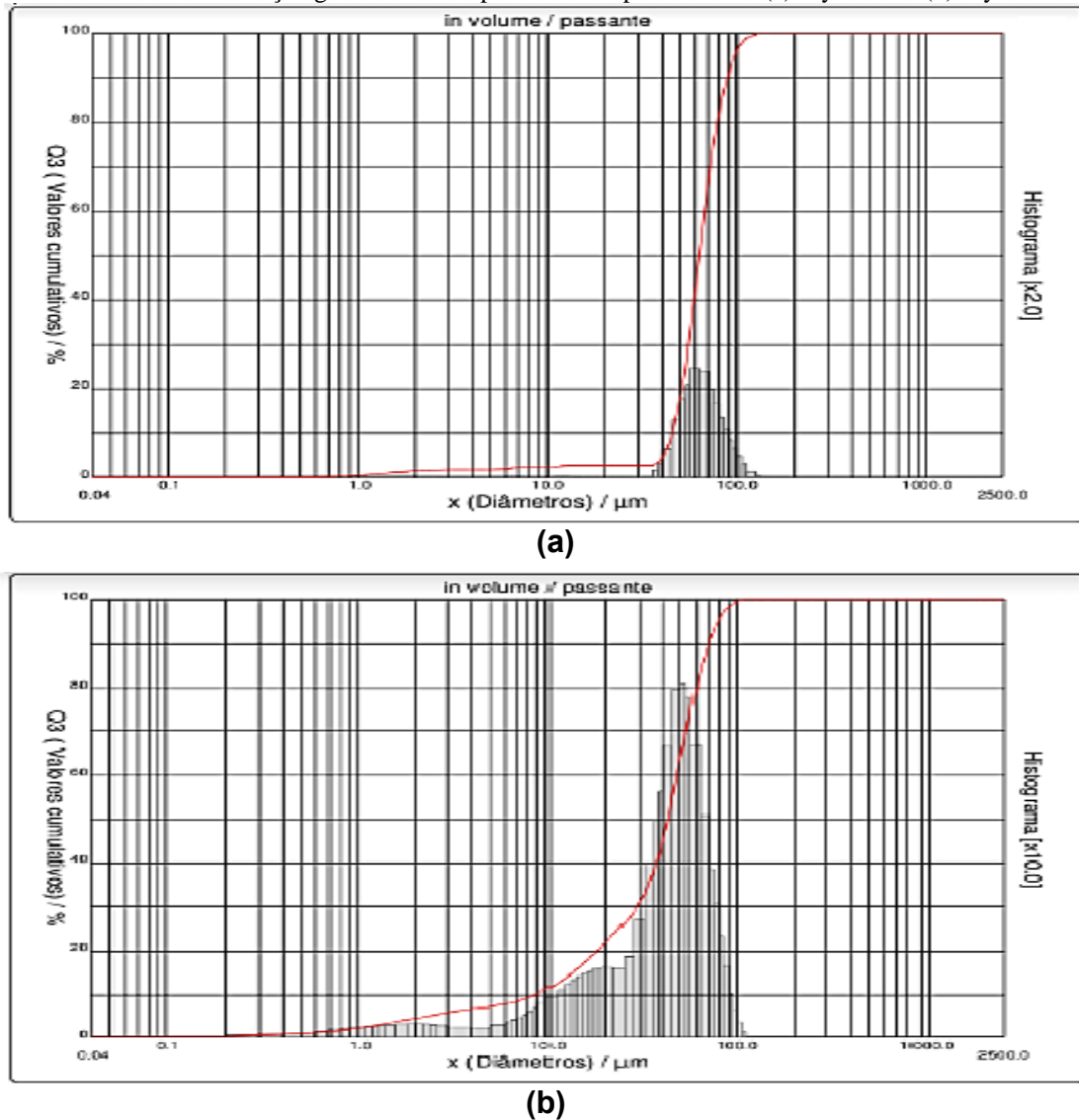
Tabela 1 – Diâmetro médio de partícula determinado para os polímeros sintetizados e incerteza associada.

Amostras	Diâmetro médio de partícula ± 3 % (µm)
Sty-DVB	64 ± 2
Sty-DVB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	41 ± 1

Na Figura 2 é possível visualizar a distribuição do tamanho de partículas para as amostras de (a) Sty-DVB e (b) Sty-DVB/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A faixa estreita de distribuição para as amostras de

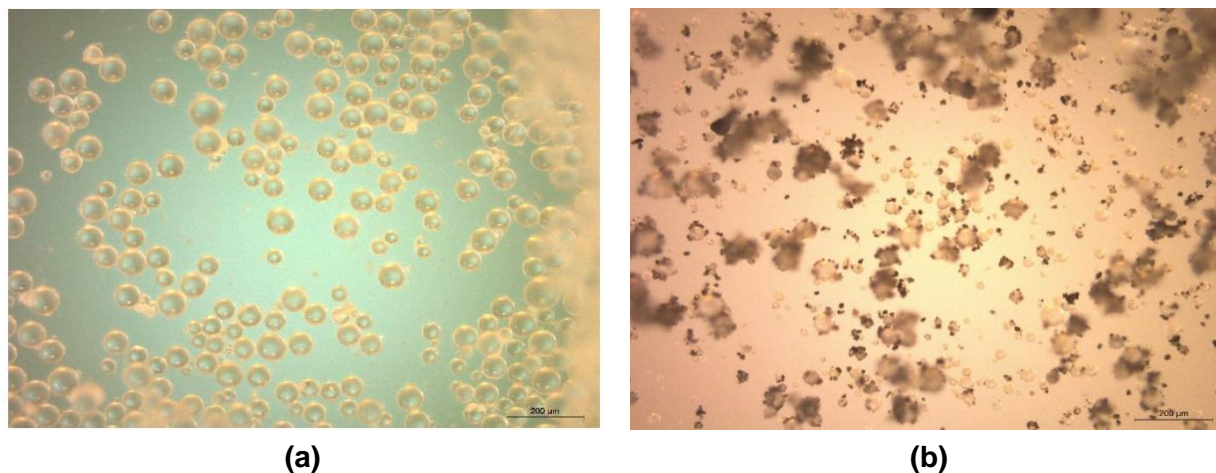
polímero sem magnetita evidencia a uniformidade das partículas. Para as amostras com magnetita nota-se uma assimetria negativa nas curvas de distribuição granulométrica.

Figura 2 – Gráfico da distribuição granulométrica para as micropartículas de (a) Sty-DVB e (b) Sty-DVB/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Assim, observa-se a presença de até três picos na distribuição por tamanho de partícula para a amostra de Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, uma vez que a curva inclui um pico principal, correspondendo a micropartículas dentro de um intervalo de tamanho de 30–100  $\mu\text{m}$ , acompanhado por pequenos picos secundários devido à existência de partículas com tamanhos inferiores. Os picos secundários provavelmente são devidos à contribuição de gotículas do tipo satélite, formadas a partir da quebra das micropartículas principais, e pela eventual presença de magnetita aderida na superfície delas. Esses resultados foram também avaliados em comparação com os obtidos por meio da microscopia óptica, conforme pode-se ver na Figura 3.

Figura 3 – Imagens obtidas por microscópio óptico para (a) amostra polimerizada sem magnetita Sty-DVB (aumento de 10x) e (b) amostra polimerizada com magnetita Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (aumento de 10x).



As imagens obtidas por meio de microscópio óptico evidenciam que as resinas sintetizadas são compostas por partículas esféricas. A presença de óxido de ferro em pequenas partículas aderidas às esferas (gotículas do tipo satélite) nas amostras com magnetita em sua composição também foi observada, corroborando os resultados observados na curva de distribuição por tamanho de partícula para a amostra de Sty-DVB/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Na Figura 3 (a) é possível observar na imagem obtida pelo microscópio óptico para a amostra Sty-DVB, correspondente ao polímero sem magnetita, que as micropartículas individuais não são opacas e, portanto, pode-se confirmar que as micropartículas são do tipo gel (Rodrigo, Toro, Cuellar, 2013). Nota-se que são satisfatórias quanto ao baixo nível de aglomeração, à esfericidade elevada e sem variação significativa no tamanho. A adição de magnetita durante a síntese do estireno-co-divinilbenzeno resultou em micropartículas menos homogêneas, tanto em formato quanto em tamanho, e com uma ligeira tendência de aglomeração, se comparado ao copolímero sem magnetita.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos por meio dos testes de troca iônica utilizando resina em solução de NaOH 0,1 N com posterior titulação ácido-base do sobrenadante. Os dados apresentados foram calculados em consideração a massa de resina seca, uma vez que parte da resina é colocada para secar na estufa, para um resultado em miliequivalente por grama (Toro, Rodrigo, Cuellar, 2009).

Tabela 2 – Valores obtidos para capacidade de troca iônica das resinas Sty-DVB e Sty-DVB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Amostras	Capacidade de intercâmbio iônico (meq g <sup>-1</sup> )
Sty-DVB	4,28
Sty-DVB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,02



O resultado de intercâmbio iônico obtido com a amostra de Sty-DVB é compatível com a capacidade prevista para resinas comerciais de composição semelhante. A partir das especificações fornecidas pelo fabricante, a capacidade de troca iônica mínima esperada para a resina comercial Dowex® MSC-1 é de  $1,6 \text{ eq L}^{-1}$  (Dow®), sendo o valor de capacidade de intercâmbio iônico obtido experimentalmente para essa resina igual a  $4,0 \text{ meq g}^{-1}$ , seguindo o mesmo procedimento experimental utilizado para as determinações das resinas sintetizadas neste trabalho. Como observado, para a amostra de Sty-DVB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o resultado foi superior, indicando que a magnetita aderida superficialmente pode estar contribuindo com processo de intercâmbio, atuando como adsorvedor de íons, elevando o valor da capacidade de troca iônica da resina.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Micropartículas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) do tipo gel, sem e com adição de magnetita nanoestruturada, foram sintetizadas pela técnica de polimerização em suspensão. A presença de magnetita provocou efeito nas características morfológicas das micropartículas obtidas, observadas pela curva de distribuição de tamanho das partículas e microscopia óptica. Obteve-se maior uniformidade do tamanho de partículas e maior diâmetro médio para a amostra sem magnetita. Pela microscopia óptica foi possível observar o impacto na morfologia das partículas pela magnetita adicionada: esfericidade prejudicada e formação de pequenos aglomerados. Além disso, por meio de teste de intercâmbio iônico foi possível verificar maior eficiência de adsorção para amostra com magnetita, estando os resultados da resina pura compatível com amostras comerciais de composição similar. Os resultados do teste de intercâmbio iônico encorajam a continuidade dos estudos para síntese da micropartícula com propriedades magnéticas.

#### AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao apoio financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), bem como à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de pesquisa que possibilitaram a realização desse trabalho.

## REFERÊNCIAS

COSTA, Fábio T. et al. Highly magnetizable crosslinked chloromethylated polystyrene-based nanocomposite beads for selective molecular separation of 4-aminobenzoic acid. *ACS omega*, v. 4, n. 3, p. 5640-5649, 2019.

DA SILVA PANIAGUA, Cleiseano Emanuel; DOS SANTOS COSTA, Bruno Elias; COELHO, Nivia Maria Melo. Investigação da potencialidade adsorptiva da farinha da casca de banana in-natura e modificada com tiosemicarbazida para remediação de Sb (III) e Se (IV) em águas naturais. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 3, p. 25162-25181, 2021.

DE AZEVEDO, Jessica Carolaine Vieira; VALVERDE, Sarah Araújo; DA LUZ MESQUITA, Patrícia. Avaliação preliminar da remoção de boro em efluente sintético por adsorção em carvão de ossos bovinos. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 3, p. 14394-14401, 2020.

DOWEX™ MARATHON™ MSC. A Uniform Particle Size, High Capacity Macroporous Cation Exchange Resin for Industrial Softening and Water Demineralization Applications. DOW®, 2p. Disponível em: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-Marathon-MSC-L.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2021.

GERVALD, A. Y.; GRITSKOVA, I. A.; PROKOPOV, N. I. Synthesis of Magnetic Polymeric Microspheres. *Russian Chemical Reviews*, United Kingdom, v. 79, n. 3, p. 219-229, 2010.

LEAL, Roberto. Estudo da Magnetita como Material Adsorvedor de Íons Uranilo. 2006. 72f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo/SP, 2006. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15052012-132433/en.php>. Acesso em: 13 fev. 2021.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza/CE, Brazil: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Coleção de Estudos da Pós-Graduação, 2014, 256 p. Disponível em: [http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014\\_liv\\_rfdnascimento.pdf](http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf). Acesso em: 12 fev. 2021.

PIRES, Verônica Pereira; WATZKO, Elise Sommer; VÁSQUEZ, Tatiana Gisset Pineda. Adsorção de índigo carmim em geopolímeros conformados a partir de resíduos industriais: revisão bibliográfica. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 12, p. 29704-29713, 2019.

RODRIGO, Raúl; TORO, Claudio A.; CUELLAR, Jorge. Morphological characteristics of poly (styrene-co-divinylbenzene) microparticles synthesized by suspension polymerization. *Powder technology*, v. 247, p. 279-288, 2013.

SILVA, Marcela Fernandes; PINEDA, Edgardo Alfonso Gómez; BERGAMASCO, Rosangela. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Química Nova*, v. 38, p. 393-398, 2015.

TORO, Claudio Andrés; RODRIGO, Raúl; CUELLAR, Jorge. Kinetics of the Sulfonation of Macroporous Poly (styrene-co-divinylbenzene) microparticles. *Chem Eng Trans*, v. 17, p. 49-54, 2009.