



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Curso de Pós-Graduação em Química



Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos Empregando Polimerização Radicalar em Meios Homogêneo (*Bulk*) e Heterogêneo (Miniemulsão)

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação
do Instituto de Química da Universidade de Brasília,
como requisito à obtenção do título de Doutor.

Anderson Mateus Mendonça e Silva
Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim
Co-Orientador: Prof. Dr. Fabricio M. Silva

Brasília – 2016

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos
Empregando Polimerização Radicalar em Meios
Homogêneo (*Bulk*) e Heterogêneo (Miniemulsão)**

Anderson Mateus Mendonça e Silva Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Joel Camargo Rubim

Co-Orientador: Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

Brasília – 2016

Dedicatória

“Se eu vi mais longe, foi por estar apoiado nos ombros de gigantes”

Isaac Newton

**Dedico esta Tese à minha família
e, em especial, à minha esposa, Giovana,
gigantes na minha vida**

Agradecimentos

À minha mãe, meu pai e irmãos, pelo companheirismo, suporte, carinho e amor incondicional;

À minha esposa Giovana, pela cumplicidade, amizade, companheirismo, dedicação e por estar comigo em todos os momentos seja na alegria ou na tristeza;

Ao Professor Joel, pelos ensinamentos desde a minha iniciação científica, disponibilidade, presença e orientação em todos os momentos;

Ao Professor Fabrício, pela co-orientação, auxílio em discussões, conselhos que tanto me engrandeceram e pelo suporte profissional e pessoal que prestou ao longo da minha caminhada;

Ao pesquisador Dr. Timothy McKenna, pela supervisão prestada no LCCP-Lyon, França, discussões e tranquilidade que me orientou;

À pesquisadora Dra. Elodie Bourgeat-Lami, pela imensa ajuda e apoio no trabalho;

Ao Professor Marcelo Sousa (Fraldinha), por estar sempre solícito em ajudar e contribuir;

Ao Professor Pedro H. H. de Araújo e a Professora Cláudia Sayer, pela gentileza em me receber no LCP-UFSC e enriquecer meu trabalho com discussões e sugestões no período em que estive neste laboratório;

Aos amigos Thiago, Bárbara, Thaíssa, pelo imensurável apoio, companheirismo e amizade, e, simplesmente, por serem especiais;

Aos estudantes e pesquisadores do C2P2/LCCP, Sam, Bastian, Laura, Jennifer, Keran, Ming, Leila, André, Rodolfo, Rita, Duarte, com os quais pude ter a excelente convivência durante um ano;

Ao meu camarada Alan Jensen, pelas ricas discussões, ideias e parceria;

Aos amigos Michelle e Ernandes, pelas discussões e amizade;

Ao Alexandre Parize, pelas conversas e incentivo;

Aos colegas e amigos do LMC e outros laboratórios: Betânia, Fábio (Tchê), Jeffão, Eduardo, Bia, Gaúcho, Renata, Myagui, Marcelão, Mateus Montenegro, Hugo (Punk), Vinicius, David, Karol, Mateus Pimenta, Pedro Pimenta e Thyago, pelo convívio diário;

À Júlia da Central Analítica da UnB, pela prontidão em realizar as medidas de RMN^1H ;

Aos meus amigos irmãos: Renato, Wagner, Murilo e Leandro, pela amizade;

À Capes, pela bolsa de Doutorado e pela bolsa de PDSE concedida durante o doutoramento.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de nanocompósitos magnéticos a partir de polímeros derivados de óleos vegetais empregando processos de polimerização em meio homogêneo e heterogêneo. Os nanocompósitos magnéticos sintetizados apresentaram características magnéticas significativas, assim como são potencialmente biodegradáveis em razão da presença de monômeros derivados de fontes renováveis. O desenvolvimento do estudo ocorreu em duas etapas. Na polimerização em massa, a primeira parte do trabalho, nanopartículas magnéticas (NPMs) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diâmetro médio de *ca.* 10 nm calculado por DRX e confirmado por imagens de MET foram sintetizadas via oxidação térmica da Fe_3O_4 . Medidas termogravimétricas e análises de FTIR-ATR comprovaram a efetividade do tratamento superficial das NPMs com ácido ricinoleico acrilado derivado do óleo de mamona (AFACO). Paralelamente, medidas de RMN¹H e FTIR-ATR determinaram a obtenção do ácido ricinoleico derivado do óleo de mamona e sua modificação estrutural por meio de uma reação de epoxidação com conversão final de 84%. As segunda etapa, a abertura do anel oxirânico com ácido acrílico apresentou conversão final de 94%, calculada por RMN¹H. A copolimerização em massa ocorreu entre o AFACO e o acrilato de etila (AE) na presença de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, produzindo o poli(AE-*co*-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuja obtenção foi constatada por análises de FTIR-ATR, espectroscopia Raman e medidas de magnetização. Medidas termogravimétricas clássicas mostraram a presença de 2% (m/m) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na estrutura do copolímero. A segunda etapa do estudo envolveu o encapsulamento das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo copolímero poli(*est-co*-AFAME) formando o poli(*est-co*-AFAME)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ empregando miniemulsão. A polimerização radicalar, em miniemulsão, do estireno com o éster metílico derivado do óleo de soja (AFAME) foi realizada empregando 5%, 25% e 50% de AFAME (m/m) resultando no poli(*est-co*-AFAME) e teve sua estrutura caracterizada na presença e na ausência das NPMs. Estudos de FTIR-ATR e RMN¹H atestaram a formação do éster metílico, assim como sua modificação estrutural. Medidas de DLS mostraram a formação de partículas poliméricas com diâmetro médio entre 100 a 150 nm. Perfis de conversão entre 60% e 95% modelaram o comportamento do sistema. Imagens de MET, cryo-MET e medidas térmicas (DSC e DTG) mostraram a morfologia, estrutura, bem como a diminuição das temperaturas de transição vítrea com o aumento de AFAME incorporado. Além disso, medidas de magnetização indicaram o comportamento superparamagnético dos copolímeros magnéticos (poli(*est-co*-AFAME)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Abstract

This study aims the obtaintion of magnetic nanocomposites based on vegetable oils magnetic nanocomposites. For this purpose, two processes were employed, bulk and miniemulsion polymerization. In the homogeneous process (bulk polymeization) the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles (MNPs) were incorporated in the bio-based polymeric matrix as obtained from castor oil. In the second process a hybrid material was generated that consisted of magnetic- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ encapsulated copolymer from soybean oil. In the bulk polymerization process, the MNPs were synthesized and their surface were functionalized with ricinoleic acid derived from castor oil (AFACO). In addition, ricinoleic acid was obtained from castor oil and modified employing an epoxidation reaction followed by oxirane ring-opening with acrylic acid. Bulk polymerization occurred between AFACO and ethyl acrylate (EA) in the presence of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AFACO$ producing $\text{Poly}(\text{EA-co-}AFACO)/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The second process involved the encapsulation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ into the copolymer $\text{Poly}(\text{Styrene-co-}AFAME)$. This bio-based copolymer was obtained through miniemulsion polymerization of styrene and acrylated-methyl ester derived from soybean oil (AFAME). The idea of employing the co-monomer derived from bioresources was based in the fact that this bio-monomer confer biodegradability as well as the possibility of biocompatibility, since this monomer is derived from renewable sources. In the first part, the bio-based monomer can replace ethyl acrylate without significant changes on material properties, as the glass transition temperature are quite similar. In case of material obtained by miniemulstion, AFAME can act as a modifier agent of polystyrene properties making it more versatile and increasing its application range, depending on the AFAME content present into the copolymer. The results obtained by Raman spectroscopy, FTIR, thermal measurements, classical gravimetric, NMR- ^1H , gel contente, DLS and kinetic accompaniment of the reaction provided experimental evidences for the formation of the copolymers as well the evaluation of their properties in comparison with those of the corresponding homopolymers.

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Principais ácidos graxos presentes na composição dos óleos vegetais. ¹⁴ | 28 |
| Tabela 2. Composição de ácidos graxos no óleo de mamona. ¹³ | 29 |
| Tabela 3. Processos de polimerização e algumas de suas variáveis. ⁴⁹ | 37 |
| Tabela 4. Características dos processos de polimerização radicalar em massa, emulsão e miniemulsão..... | 37 |
| Tabela 5. Atribuição tentativa dos principais modos vibracionais de acordo com a Figura 33. | 86 |
| Tabela 6. Fônons Raman ativos de Fe_3O_4 e $\gamma-Fe_2O_3$ | 88 |
| Tabela 7. Atribuição tentativa dos modos vibracionais observados nos espectros da Fig. 50. | 91 |
| Tabela 8. Resultados obtidos a partir de medidas gravimétricas clássicas. | 97 |
| Tabela 9. Dados retirados das curvas de histerese da Figura 41..... | 98 |
| Tabela 10. Diâmetro médio final e dispersividade das partículas poliméricas obtidas por DLS. | 102 |
| Tabela 11. Atribuição Tentativa dos modos vibracionais observados nos espectros da Fig. 61. | 104 |
| Tabela 12. Resultados da composição dos copolímeros obtidos por RMN ¹ H..... | 106 |
| Tabela 13. Dados retirados dos termogramas apresentados na Figura 63..... | 108 |
| Tabela 14. Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir da Figura 54..... | 109 |
| Tabela 15. Diâmetro médio e índice de polidispersividade determinados por medidas de DLS. | 111 |

Tabela 16. *Dados extraídos das curvas de DSC dos copolímeros magnéticos e não-magnéticos.* 113

Tabela 17. *Magnetização de Saturação (M_s), Magnetização Remanescente (M_r) e Coercividade (H_c).*..... 116

Lista de Figuras

- Figura 1.** a) Número de trabalhos publicados envolvendo polimerização de óleos vegetais em função do tempo e b) Número de citações envolvendo o mesmo tema em função de tempo. (Fonte: Web of Science, acessado em 02/02/2016 e as palavras chaves utilizadas para a pesquisa foram “polymerization of vegetable oil”)......20
- Figura 2.** Produção global de óleo vegetais em 2014/2015 (Fonte: USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América).20
- Figura 3.** Esquema representativo da reação química de obtenção do triacilglicerídeo.....26
- Figura 4.** Esquema representando estrutura de um ácido graxo.27
- Figura 5.** Estrutura do ácido oleico (Ácido-(9Z)-Octadec-9-enóico).....27
- Figura 6.** Representação da cadeia da triricinoleína.29
- Figura 7.** Representação do mecanismo cinético da polimerização radicalar.³⁷32
- Figura 8.** Mecanismo de formação das nanogotas em um sistema de miniemulsão.³⁹34
- Figura 9.** Representação esquemática dos efeitos de Degradação difusional e Coalescência.....35
- Figura 10.** Representação dos elementos de uma miniemulsão (com iniciador hidrossolúvel). adaptado da referência⁴⁸36
- Figura 11.** Modelo de propagação Último (adaptado da referência).⁵²39
- Figura 12.** Representação das possíveis organizações estruturais dos copolímeros.40
- Figura 13.** Representação esquemática de (a) Cadeia polimérica linear, (b) Cadeia polimérica ramificada e (c) Cadeia polimérica reticulada.41
- Figura 14.** Grau de reticulação com base na presença de ligações cruzadas.41

| | |
|---|----|
| Figura 15. Estrutura cristalina do tipo espinélio. As esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as figuras geométricas marrons e azuis são os interstícios tetraédricos e octaédricos. (a) visão de topo e (b) visão lateral. ⁶³ | 43 |
| Figura 16. Representação esquemática dos arranjos cristalinos espinélio normal e inverso. Adaptado da referência ⁶⁴ | 44 |
| Figura 17. Alinhamento dos spins para as diversas ordens de magnetismos. ⁶⁹ | 46 |
| Figura 18. Ciclos de histerese para materiais (a) ferromagnéticos e (b) superparamagnéticos. ⁷¹ | 47 |
| Figura 19. Relação entre Curvas de histerese e diâmetro das partículas. (Em vermelho) Partícula superparamagnética e (em verde) ferromagnética. (Em azul) é apresentado a transição entre o single-domain e multidomain. ⁷² | 49 |
| Figura 20. Representação do modelo de EDL para (a) pH < 7 e (b) pH > 7. | 51 |
| Figura 21. Representação do modelo de surfactação para (i) NPM com moléculas orgânicas neutras e (ii) interação entre partícula/surfactada-partícula/surfactada. | 52 |
| Figura 22. Ilustração do método de surfactação das NPM com moléculas orgânicas carregadas (i) negativamente e (ii) positivamente..... | 52 |
| Figura 23. Representação de um nanocompósito do tipo (a) núcleo magnético e casca polimérica e (b) nanopartículas magnéticas incorporadas em uma matriz polimérica..... | 54 |
| Figura 24. Fluxograma da obtenção do AFACO | 59 |
| Figura 25. Reação de saponificação do óleo de mamona. | 60 |
| Figura 26. Reação de acidificação do ricinoleato de sódio. | 60 |
| Figura 27. Representação reacional de formação do ácido perfórmico. | 61 |
| Figura 28. Montagem experimental da reação de epoxidação do ácido ricinoleico e representação química reacional. ¹²⁹ | 62 |
| Figura 29. Reação de abertura do anel oxirânico com ácido acrílico..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 30. Fluxograma representacional das etapas da síntese do AFAME..... | 63 |
| Figura 31. Esquema reacional da transesterificação do óleo de soja..... | 64 |
| Figura 32. Representação das reações químicas: (a) Epoxidação do FAME, (b) Abertura do anel oxirânico catalisada por ácido acrílico. | 65 |
| Figura 33. Ilustração de (a) monômeros AFAME e estireno antes da polimerização e (b) partículas de Poli(Est-co-AFAME) com organização aleatória. | 69 |
| Figura 34. Esquema representativo da polimerização em miniemulsão..... | 73 |
| Figura 35. Espectros FTIR-ATR: (em preto) FACO, (em vermelho) EFACO e (em azul) AFACO..... | 76 |
| Figura 36. Espectros RMN ¹ H em CDCl ₃ de (a) FACO, (b) EFACO e (c) AFACO. | 78 |
| Figura 37. Espectros FTIR-ATR de (a) óleo de soja, (b) FAME, (c) EFAME e (d) AFAME..... | 79 |
| Figura 38. Espectros de RMN ¹ H de (a) óleo de soja, (b) FAME, (c) EFAME e (d) AFAME.... | 80 |
| Figura 39. Difractogramas de (a) γ -Fe ₂ O ₃ e (b) Fe ₃ O ₄ | 81 |
| Figura 40. Imagens de MET de (a) γ -Fe ₂ O ₃ e (b) Fe ₃ O ₄ | 82 |
| Figura 41. Espectros Raman de (a) γ -Fe ₂ O ₃ e (b) Fe ₃ O ₄ . Excitação em 632,8 nm. | 83 |
| Figura 42. Imagem de MET de γ -Fe ₂ O ₃ @AFACO e (b) curva de distribuição do diâmetro médio..... | 84 |
| Figura 43. Espectros de FTIR de (a) γ -Fe ₂ O ₃ , (b) AFACO e (c) γ -Fe ₂ O ₃ @AFACO. | 85 |
| Figura 44. Representação esquemática dos tipos de coordenação entre metal-carboxilato. | 86 |
| Figura 45. Termogramas de (a) γ -Fe ₂ O ₃ , (b) γ -Fe ₂ O ₃ @AFACO e (c) AFACO..... | 87 |
| Figura 46. Espectros Raman de (a) Fe ₃ O ₄ e (b) γ -Fe ₂ O ₃ | 88 |

| | |
|--|-----|
| Figura 47. Imagem de MET de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) Curva de distribuição do diâmetro médio. | 89 |
| Figura 48. Imagens de MET de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AO$ (b) Curva de distribuição do diâmetro médio. | 89 |
| Figura 49. Difratomogramas de DRX em pó de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AO$. | 90 |
| Figura 50. Espectros de FTIR-ATR de (a) Ácido oleico, (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AO$. | 91 |
| Figura 51. Termogramas de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AO$. | 92 |
| Figura 52. Curva de Histerese à temperatura de 300 K de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. | 93 |
| Figura 53. Espectros FTIR-ATR de (a) Poli(Acrilato de etila) e (b) Poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. | 94 |
| Figura 54. Espectros Raman de (a) Poli(AE-co-AFACO), Poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. | 95 |
| Figura 55. Curvas de DSC para (a) Poli(Acrilato de etila) e (b) Poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. | 96 |
| Figura 56. Curvas de Histerese à temperatura de 300 K de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (c) poli(AE-co-AFACO). | 98 |
| Figura 57. Curva de homopolimerização em massa do AFAME. | 99 |
| Figura 58. Curvas cinéticas para Poli(Est-co-AFAME) com proporção de Estireno:AFAME de (a) -■- 100:0, (b) -◆- 95:5, (c) -▲- 75:25 e (d) - - 50:50. | 100 |
| Figura 59. Evolução do diâmetro médio das partículas no sistema de Estireno/AFAME em função do tempo e conversão dos sistemas contendo razões de Estireno:AFAME de (a) -■- 100:0, (b) -◆- 95:5, (c) -▲- 75:25, (d) -•- 50:50. | 101 |
| Figura 60. Imagens de MET do (a) poliestireno, (b) poli(est95-co-AFAME5), Imagens de cryo-MET do (c) poli(est75-co-AFAME25) e (d) poli(est50-co-AFAME50). | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 61. Espectros FTIR-ATR dos copolímeros Poli(Est-co-AFAME): (a)100/0, (b) 95/5, (c) 75/25, (d) 50/50. A região destacada representa modos de absorção presentes no poliestireno..... | 104 |
| Figura 62. Espectros de RMN ¹ H de poli(Est-co-AFAME) com proporções de Estireno:AFAME de: (a) 100:0, (b) 95:5, (c) 75/25 e (d) 50:50..... | 106 |
| Figura 63. Termogramas do poli(est-co-AFAME) com proporções de 100/0, 95/5, 75/25 e 50/50. | 107 |
| Figura 64. Curvas de DSC do poli(est-co-AFAME): (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 75/25 e (d) 50/50. | 109 |
| Figura 65. Fotos do poli(est-co-AFAME) seco com teores de (a) 100/0, (b)95/5, (c) 75/25 e (d) 50/50..... | 110 |
| Figura 66. Distribuição do diâmetro médio das partículas dos copolímeros poli(Est-co-AFAME)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 110 |
| Figura 67. Termogramas de (a) poliestireno/ γ -Fe ₂ O ₃ , (b) poli(est95-co-AFAME5)/ γ -Fe ₂ O ₃ , (c) poli(est75-co-AFAME25)/ γ -Fe ₂ O ₃ , (d) poli(est50-co-AFAME50)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 112 |
| Figura 68. Curvas de DSC de (a) poliestireno/ γ -Fe ₂ O ₃ , (b) poli(Est95-co-AFAME5)/ γ -Fe ₂ O ₃ , (c) poli(Est75-co-AFAME25)/ γ -Fe ₂ O ₃ e (d) poli(Est50-co-AFAME50)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 113 |
| Figura 69. Imagens de MET de (a) poliestireno/ γ -Fe ₂ O ₃ , (b) poli(est95-co-AFAME5)/ γ -Fe ₂ O ₃ e imagens de cryo-MET de (c) poli(est75-co-AFAME25)/ γ -Fe ₂ O ₃ e (d) poli(est50-co-AFAME50)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 114 |
| Figura 70. Curvas de Histerese à 300 K do poliestireno (verde) e poli(est-co-AFAME) (marrom). | 115 |
| Figura 71. Curva de Histerese à 300 K de, poli(est50-co-AFAME50)/ γ -Fe ₂ O ₃ (em preto), poli(est75-co-AFAME25)/ γ -Fe ₂ O ₃ (em vermelho) e poli(est95-co-AFAME5)/ γ -Fe ₂ O ₃ (em azul)..... | 116 |

Lista de Abreviaturas e Notações

| <i>Notação</i> | <i>Significado</i> |
|-------------------|---|
| <i>AFACO</i> | Ácidos graxos acrilados derivados do óleo de mamona |
| <i>AFAME</i> | Éster metílico acrilado derivado dos ácidos graxos de soja |
| <i>AIBN</i> | 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila) |
| <i>AR</i> | Ácido Ricinoleico |
| <i>CMC</i> | Concentração Micelar Crítica |
| <i>DLS</i> | Espalhamento de Luz Dinâmico |
| <i>DLS</i> | Espalhamento de Luz Dinâmico |
| <i>DSC</i> | Calorimetria exploratória diferencial |
| <i>DTG</i> | Termogravimetria Diferencial |
| <i>DRX</i> | Difração de Raios X |
| <i>EDL</i> | Modelo da dupla camada elétrica (<i>Electric Double Layer</i>) |
| <i>EFACO</i> | Ácidos graxos epoxidados derivados do óleo de mamona |
| <i>EFAME</i> | Éster metílico epoxidado derivado dos ácidos graxos de soja |
| <i>FAME</i> | Éster metílico derivado dos ácidos graxos de soja |
| <i>FM</i> | Fluido Magnético |
| <i>FTIR</i> | Espetroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier |
| H_c | Campo Coercitivo ou Coercividade |
| <i>I</i> | Iniciador |
| <i>IONPs</i> | Nanopartículas de óxido de ferro (<i>Iron Oxides Nanoparticles</i>) |
| <i>M</i> | Monômero |
| M_i | Monômero A |
| M_{ii} | Monômero B |
| M_m | Monômero com “m” unidades de repetição |
| M_n | Monômero com “n” unidades de repetição |
| M_n^\bullet | Cadeia polimérica reativa com “n” unidades de repetição |
| M_{n+1}^\bullet | Cadeia polimérica reativa com “n+1” unidades de repetição |
| M_r | Magnetização Remanescente |

| | |
|---------------|--|
| M_s | Magnetização de Saturação |
| <i>MET</i> | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| <i>MNPs</i> | Nanopartículas magnéticas (Magnetic Nanoparticles) |
| <i>PBO</i> | Peróxido de Benzofila |
| R^\bullet | Radical |
| <i>SQUID</i> | Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica |
| <i>SPIONs</i> | Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (<i>Superparamagnetic Iron Oxides Nanoparticles</i>) |
| <i>SPM</i> | Superparamagnetismo |
| T_g | Temperatura de Transição vítrea |

Sumário

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 | 18 |
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA | 19 |
| 1.2 OBJETIVOS GERAIS | 22 |
| 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 22 |
| 1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE | 23 |
| CAPÍTULO 2 | 25 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 26 |
| 2.1 ÓLEOS VEGETAIS | 26 |
| 2.2 ÓLEO DE MAMONA (<i>RICINUM COMMUNIS</i>) | 28 |
| 2.3 MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS | 30 |
| 2.4 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO | 31 |
| 2.4.1 Polimerização em Massa | 33 |
| 2.4.2 Polimerização em Miniemulsão | 33 |
| 2.4.3 Propriedades Poliméricas – Comparação entre os processos | 36 |
| 2.5 COPOLIMERIZAÇÃO | 38 |
| 2.6 LIGAÇÕES CRUZADAS | 41 |
| 2.7 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPM) | 42 |
| 2.7.1 Propriedades Magnéticas | 45 |
| 2.8 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS | 50 |
| 2.9 NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS | 53 |
| 2.10 POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS | 55 |
| CAPÍTULO 3 | 58 |
| 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 59 |
| 3.1 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DOS MONÔMEROS DERIVADOS DOS ÓLEOS VEGETAIS | 59 |
| 3.1.1 Síntese do Ácido Ricinoleico derivado do óleo de mamona Acrilado (AFACO) | 59 |
| 3.1.2 Síntese do Éster Metílico Acrilado derivado do óleo de soja (AFAME) | 63 |
| 3.2 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS NPMS DE γ -Fe ₂ O ₃ | 65 |
| 3.2.1 Síntese das nanopartículas de γ -Fe ₂ O ₃ via oxidação térmica e modificação superficial com AFACO (γ -Fe ₂ O ₃ @AFACO) | 65 |
| 3.2.2 Síntese das nanopartículas de γ -Fe ₂ O ₃ via oxidação química e Modificação superficial com Ácido Oleico (γ -Fe ₂ O ₃ @AO) | 66 |
| 3.3 SÍNTESE DO POLI(AE-co-AFACO)/ γ -Fe ₂ O ₃ VIA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA. | 67 |
| 3.3.1 Técnicas de Caracterização | 67 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 3.4 | POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO - SÍNTESE DO POLI(EST-CO-AFAME) | 68 |
| 3.4.1 | Técnicas de Caracterização | 70 |
| 3.5 | ENCAPSULAMENTO DE γ -Fe ₂ O ₃ EM POLI(ESTIRENO-CO-AFAME) VIA MINIEMULSÃO. | 71 |
| CAPÍTULO 4 | | 75 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 76 |
| 4.1 | SÍNTESE E MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DOS MONÔMEROS DERIVADOS DOS ÓLEOS VEGETAIS | 76 |
| 4.1.1 | Síntese do Ácido Ricinoleico derivado do óleo de mamona Acrilado (AFACO) empregado na polimerização em massa | 76 |
| 4.1.2 | Síntese do Éster Metílico Acrilado derivado do óleo de soja (AFAME) | 79 |
| 4.2 | SÍNTESE E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS NPMS DE γ -Fe ₂ O ₃ | 81 |
| 4.2.1 | Síntese das nanopartículas de γ -Fe ₂ O ₃ via oxidação térmica e modificação superficial com AFACO (γ -Fe ₂ O ₃ @AFACO) | 81 |
| 4.2.2 | Síntese das nanopartículas de γ -Fe ₂ O ₃ via oxidação química e modificação superficial com Ácido Oleico (γ -Fe ₂ O ₃ @AO) | 88 |
| 4.3 | POLI(AE-CO-AFACO)/ γ -Fe ₂ O ₃ VIA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA. | 94 |
| 4.4 | POLI(EST-CO-AFAME) VIA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO. | 99 |
| 4.5 | ENCAPSULAMENTO DE γ -Fe ₂ O ₃ EM POLI(ESTIRENO-CO-AFAME) VIA MINIEMULSÃO. | 110 |
| CAPÍTULO 5 | | 118 |
| 5 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 119 |
| 5.1 | CONCLUSÕES GERAIS | 119 |
| 5.2 | PERSPECTIVAS | 122 |
| CAPÍTULO 6 | | 123 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 124 |
| APÊNDICE | | 136 |

CAPÍTULO 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

O atual cenário político e sócio-econômico exige o emprego de práticas ambientalmente corretas. Observa-se uma tendência na substituição dos materiais derivados do petróleo, em razão dos indícios de exaustão de suas reservas de fácil acesso^{1,2} e instabilidade nos valores de compra e venda em decorrência da tensão estabelecida nas regiões onde se encontram as principais reservas petrolíferas.

Além disso, constata-se o surgimento de novas políticas públicas incentivando a utilização de materiais derivados de fontes renováveis como alternativa viável aos produtos petroquímicos. Dentre esses materiais, os polímeros derivados de fontes renováveis, em especial, os óleos vegetais, se revelam como alternativa concreta na substituição dos materiais poliméricos convencionais visando melhores práticas ambientais.³

Em 2002, estimou-se que aproximadamente 15% da produção mundial de óleos vegetais foi empregado na indústria química como precursor de novos materiais.⁴ A literatura científica (vide Figura 1) mostra um significativo crescimento de interesse em pesquisas envolvendo materiais poliméricos baseados em óleos vegetais, assim como vem despertando interesse em diversos grupos de pesquisa e na indústria.

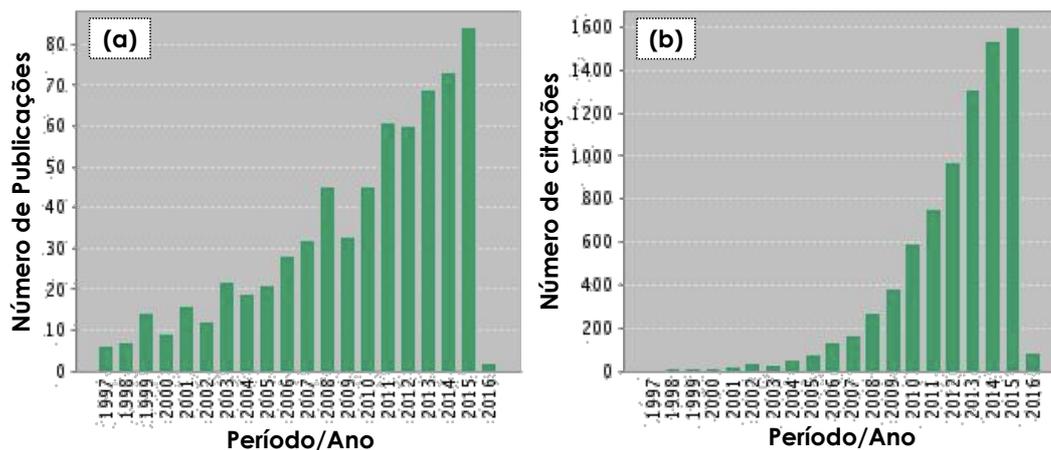


Figura 1. a) Número de trabalhos publicados envolvendo polimerização de óleos vegetais em função do tempo e b) Número de citações envolvendo o mesmo tema em função de tempo. (Fonte: Web of Science, acessado em 02/02/2016 e as palavras chaves utilizadas para a pesquisa foram “polymerization of vegetable oil”.)

O aumento significativo da produção anual de materiais poliméricos baseados em fontes renováveis guarda uma estreita relação com a quantidade elevada de pesquisas envolvendo o uso de óleos vegetais na produção de polímeros, conforme mostra a Figura 2.

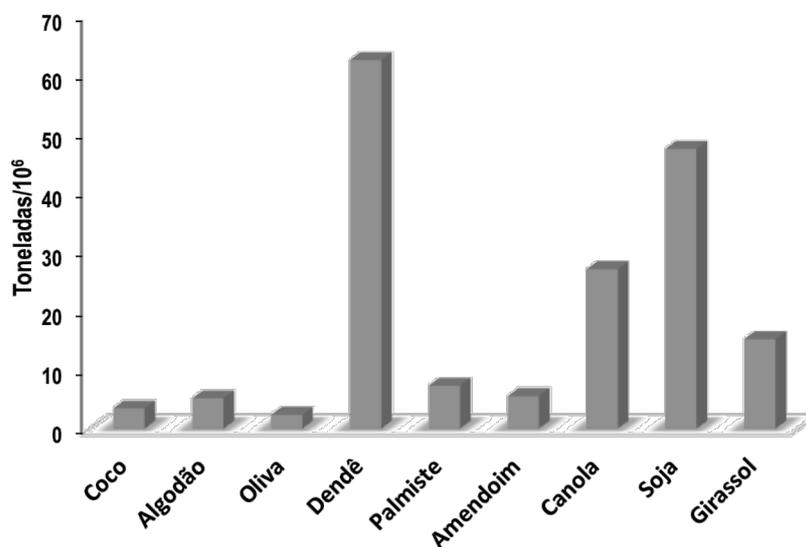


Figura 2. Produção global de óleo vegetais em 2014/2015 (Fonte: USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América).

Em 2009/2010, a produção de óleos vegetais como girassol, soja, coco, algodão aumentou em 62% quando comparado à produção de 1999/2000.⁵ O óleo de soja surge como *commodity* na oleoquímica, uma vez que sua produção global média é 48×10^6 toneladas (vide Figura 2) o que representa aproximadamente 27% da produção mundial total de óleos vegetais.⁶ Além disso, o uso de ácido ricinoleico derivado de óleo de rícino (mamona) tem vantagens em relação a outros ácidos oleicos obtidos a partir de outros óleos vegetais. A mamona tem um alto teor de óleo nas sementes (mais de 480 g/kg), composição de ácidos graxos exclusiva (900 g/kg de ácido ricinoleico), apresenta rendimentos potencialmente elevados de óleo (1250-2500 L/ha). Também apresenta a capacidade de ser cultivada sob condições adversas como seca e salinas, bem como não compete com outras sementes utilizadas na indústria de alimentos.

Neste contexto, os materiais obtidos a partir de óleos vegetais, os quais apresentam elevado interesse para as indústrias de tintas,⁴ cosméticos,⁵ alimentícia⁶ e biomédica, despontam como protagonistas na química de polímeros⁷⁻⁹ por apresentarem características como biocompatibilidade, biodegradabilidade, custo reduzido de produção e baixa toxicidade.

Dessa forma, neste trabalho buscou-se desenvolver materiais poliméricos a partir de óleos vegetais e seus derivados, tais como: ácidos graxos, ésteres metílicos; visando a obtenção de polímeros com características distintas ou aprimoradas em relação aos polímeros comerciais, com potencial de biodegradabilidade e citotoxicidade desprezível. Também, como objetivo deste trabalho, foram produzidos nanocompósitos magnéticos empregando o sistema de polimerização em massa (bulk) e em miniemulsão. O emprego da polimerização em massa se deu pela facilidade da montagem reacional, baixo custo, assim como a possibilidade de avaliação inicial do sistema de polimerização contendo os elementos que serão descritos no trabalho produzindo um nanocompósito magnético baseado em óleo vegetal. Observado o comportamento do sistema de polimerização em massa, outro sistema de polimerização semelhante foi desenvolvido e avaliado em meio heterogêneo (miniemulsão), uma vez que atingindo parâmetros capazes de conferir estabilidade ao sistema, seria mais acessível controlar as propriedades finais do copolímero magnético sintetizado.

A ideia de empregar o co-monômero derivado de fontes renováveis consistiu no fato deste bio-monômero conferir biodegradabilidade assim como elevar a possibilidade de biocompatibilidade, uma vez que este monômero é derivado de fontes renováveis. Além disso, o monômero de origem vegetal pode atuar como substituinte do acrilato de etila sem

que haja perda significativa das propriedades, em razão da temperatura de transição vítrea ser semelhante. Já com o estireno, o AFAME atua como modificador das propriedades convencionais tornando o poliestireno mais versátil bem como ampliando a faixa de aplicação, dependendo do teor de AFAME no copolímero.

Considerando os materiais poliméricos descritos na literatura, é perceptível a ausência de trabalhos os quais abordam a síntese de polímeros via polimerização radicalar baseados em óleos vegetais empregando meio heterogêneo na presença de nanopartículas magnéticas. Cabe destacar que essa nova classe de materiais apresenta elevado potencial tecnológico, tendo em vista que podem ser aplicados na bionanomedicina, na indústria de materiais, na indústria de tintas, etc, uma vez que estes materiais reúnem as características poliméricas, bem como as propriedades oriundas das nanopartículas magnéticas.

Outros conhecimentos desenvolvidos neste trabalho, tais como funcionalizar a superfície das nanopartículas magnéticas com o monômero vegetal acrilado, visou intensificar sua interação com a fase orgânica, bem como minimizar os efeitos de perda das nanopartículas magnéticas incorporadas ao polímero por lixiviação, agrega novos conceitos na química de polímeros híbridos.

1.2 Objetivos Gerais

Tendo em vista o elevado potencial dos óleos vegetais na química de materiais e de polímeros, este trabalho teve por objetivo sintetizar uma nova classe de materiais poliméricos que apresentem grande versatilidade e características singulares, tais como: polímeros com baixas temperaturas de transição vítrea, comportamento magnético, bem como potencialmente biodegradáveis. Além disso, tem-se como alvo de estudo a obtenção de sistemas de polimerização estáveis.

1.3 Objetivos específicos

Considerando o alcance dos objetivos gerais deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- i. Obtenção dos ácidos graxos derivados do óleo de mamona (FACO);
- ii. Modificação dos ácidos graxos derivados do óleo de mamona;
 - a. Reação de epoxidação do ácido graxo (EFACO);
 - b. Reação de acrilação do ácido graxo epoxidado (AFACO);

- iii. Obtenção da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- iv. Modificação superficial da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com AFACO ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AFACO}$);
- v. Dispersão da ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AFACO}$) no AFACO;
- vi. Copolimerização em massa do Acrilato de Etila e Ácido Graxo de mamona acrilado na presença da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AFACO}$;
- vii. Caracterização estrutural dos materiais obtidos.
- viii. Obtenção dos ésteres metílicos derivados do óleo de soja (FAME);
- ix. Modificação dos ésteres metílicos derivados do óleo de soja;
 - c. Reação de epoxidação do éster metílico (EFAME);
 - d. Reação de acilação do éster metílico epoxidado (AFAME);
- x. Copolimerização do estireno e éster metílico acrilado derivado do óleo de soja em miniemulsão;
- xi. Encapsulamento das nanoesferas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo copolímero formado por estireno e AFAME via miniemulsão
- xii. Caracterização estrutural dos materiais obtidos e de suas propriedades.

1.4 Organização da Tese

A presente tese é organizada em capítulos, nos quais estão descritos os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento dos materiais poliméricos bem como os resultados atingidos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos abordados ao longo da tese. No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais das sínteses dos materiais precursores, assim como a obtenção dos copolímeros poli(acrilato de etila-*co*-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, desenvolvidos em massa, e poli(estireno-*co*-AFAME)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, desenvolvido em miniemulsão. Os resultados do desenvolvimento do poli(acrilato de etila-*co*-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ originou um artigo científico publicado em *European Polymer Journal* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.023>). No capítulo 4, além da apresentação do resultados, com mais detalhes, já publicados do poli(acrilato de etila-*co*-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, são apresentados e discutidos os resultados envolvendo a síntese do poli(estireno-*co*-AFAME) e o encapsulamento das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em miniemulsão. Esta parte do estudo foi desenvolvida no C2P2/LCPP (Université Claude Bernard, Lyon – França), sob supervisão do Dr. Timothy F.L. McKenna e da Dra. Elodie Bourgeat-Lami. No capítulo 5, estão resumidas as conclusões do trabalho, bem como as

contribuições e perspectivas para estudos adicionais ao tema. No capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas usadas no desenvolvimento do trabalho. E por fim, a seção “apêndice” ao final do trabalho contém alguns resultados preliminares obtidos na tentativa de otimizar as condições experimentais.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais e gorduras animais são substâncias hidrofóbicas que possuem estruturas químicas semelhantes, embora apresentem estados de agregação distintos. São constituídos pelo produto resultante da reação de esterificação dos ácidos graxos com glicerol (propano-1,2,3-triol) denominado triacilglicerídeos ou simplesmente, triglicerídeos.¹⁰ Em suas composições estão presentes em menor quantidade os ácidos graxos livres, bem como as substâncias não glicerídicas, tais como: fosfatídeos, esteróides e hidrocarbonetos saturados.¹¹ Na Figura 3 é apresentado o esquema da reação de obtenção dos óleos e gorduras.

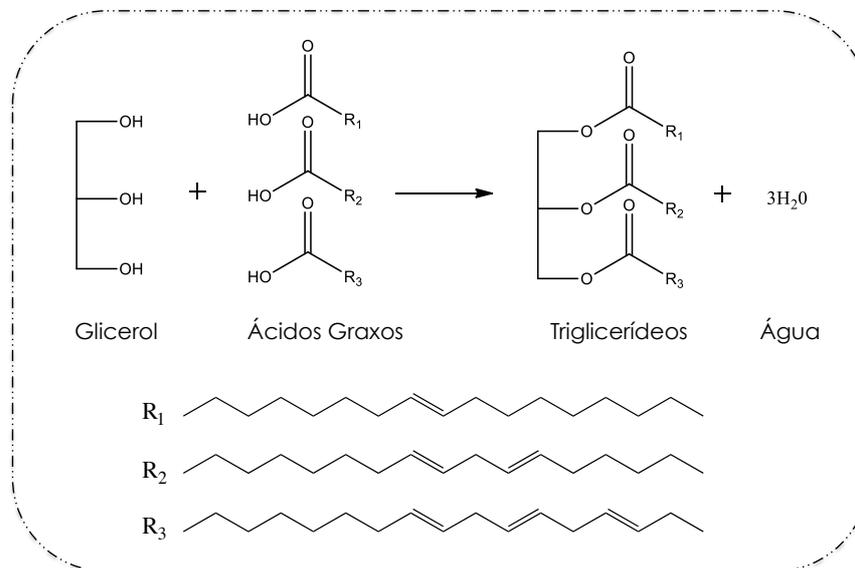
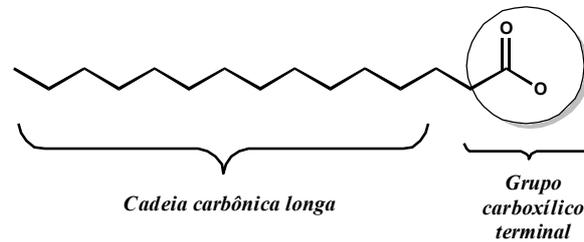


Figura 3. Esquema representativo da reação química de obtenção do triacilglicerídeo.

Os ácidos graxos são as principais espécies presentes na estrutura dos triglicerídeos, os quais definem o comportamento e atribuem grande parte das características físico-químicas dos óleos e gorduras. São moléculas formadas a partir da reação de hidrólise dos

1 triacilglicerídeos e apresentam cadeias carbônicas longas assim como um grupo ácido
 2 carboxílico terminal, de acordo com a ilustração mostrada na Figura 4.

3



4

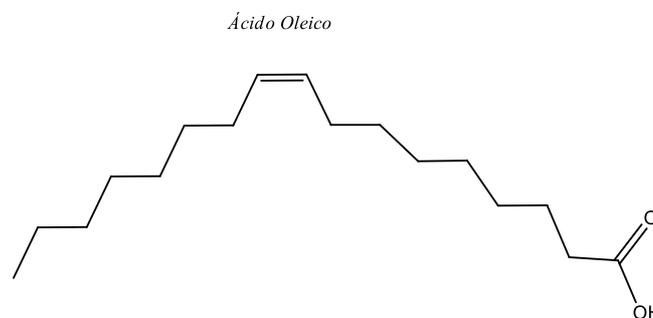
5

Figura 4. Esquema representando estrutura de um ácido graxo.

6

7 No Brasil, a diferenciação entre as espécies é realizada a partir dos seus estados de
 8 agregação apresentados a 20 °C, condição definida pelo Conselho Nacional de Normas e
 9 Padrões para Alimentos (resolução n° 20/77). Enquanto os óleos se apresentam líquidos à
 10 temperatura ambiente – temperatura de fusão inferior às condições propostas pela resolução –
 11 as gorduras apresentam estado de agregação sólido (ponto de fusão superior ao requisito
 12 supracitado).¹² Tal fato é explicado pela presença de ácidos graxos insaturados na composição
 13 dos óleos vegetais. As ligações duplas impossibilitam a livre rotação dos carbonos
 14 envolvidos, e dessa forma, nos casos em que a conformação *cis*- é observada, haverá uma
 15 torção da cadeia carbônica, dificultando o empacotamento das espécies (vide Figura 5). Por
 16 outro lado, os triglicerídeos constituídos por ácidos graxos saturados e insaturados (com
 17 configuração *trans*-), irão dispor de estruturas mais organizadas, conferindo a estas espécies
 18 pontos de fusão mais elevados.¹³ Os principais ácidos graxos contidos nos óleos vegetais
 19 estão representados na Tabela 1.

20



21

22

Figura 5. Estrutura do ácido oleico (Ácido-(9Z)-Octadec-9-enóico)

23

24

1 **Tabela 1.** Principais ácidos graxos presentes na composição dos óleos vegetais.¹⁴

| Ácido | Símbolo* | Ponto de Fusão (°C) |
|--|----------|---------------------|
| Butírico (butanóico) | 4:0 | -4,2 |
| Capríco (hexanóico) | 6:0 | -3,4 |
| Caprílico (octanóico) | 8:0 | 16,7 |
| Cáprico (decanóico) | 10:0 | 31,6 |
| Láurico (dodecanóico) | 12:0 | 44,2 |
| Mirístico (tetradecanóico) | 14:0 | 54,4 |
| Palmítico (hexadecanóico) | 16:0 | 62,9 |
| Palmitoleico | 16:1 | 0,5 |
| α -Eleostearico | 18:3 | 48 |
| Vernólico (cis-12-epóxi octadeca-cis-9-enóico) | 18:1 | 23,5 |
| Licanico | 18:3 | 150,4 |
| Esteárico (octadecanóico) | 18:0 | 69,6 |
| Araquídico (eicosanóico) | 20:0 | 75,4 |
| Behênico (docosanóico) | 22:0 | 80,0 |
| Lignocérico (tetracosanóico) | 24:0 | 84,2 |
| Oléico (9(Z)-octadecenóico), (ω -9) | 18:1 | 16-17 |
| Ricinoleico (9Z,12R)-12-hidroxi-9-cis-octadecenóico), (ω -9) | 18:1 | 5,5 |
| Linoléico (9(Z), 12(Z)-octadecadienóico), (ω -6) | 18:2 | 5,0 |
| Linolênico (9(Z), 12(Z), 15(Z)-octadecatrienóico), (ω -3) | 18:3 | 11,0 |

2 * *Número de carbonos : Quantidade da insaturações*

3

4 Os ácidos graxos apresentam baixa reatividade uma vez que são constituídos por
5 grandes cadeias carbônicas e apenas pontos de reatividade, como por exemplo: duplas
6 ligações, grupos carboxílicos terminais e, em alguns casos, anel oxirânico ou grupo
7 hidroxílico.

8 Embora sejam classificados como pouco reativos, os insumos advindos dos óleos
9 vegetais – ácidos graxos ou ésteres alquílicos – são empregados largamente na indústria de
10 polímeros,^{10,11} haja vista a possibilidade de modificação estrutural nestes pontos, elevando os
11 seus potenciais de reatividade, aplicabilidade bem como o incremento na afinidade entre dois
12 monômeros quaisquer ou monômero-partícula inorgânica.¹²

13

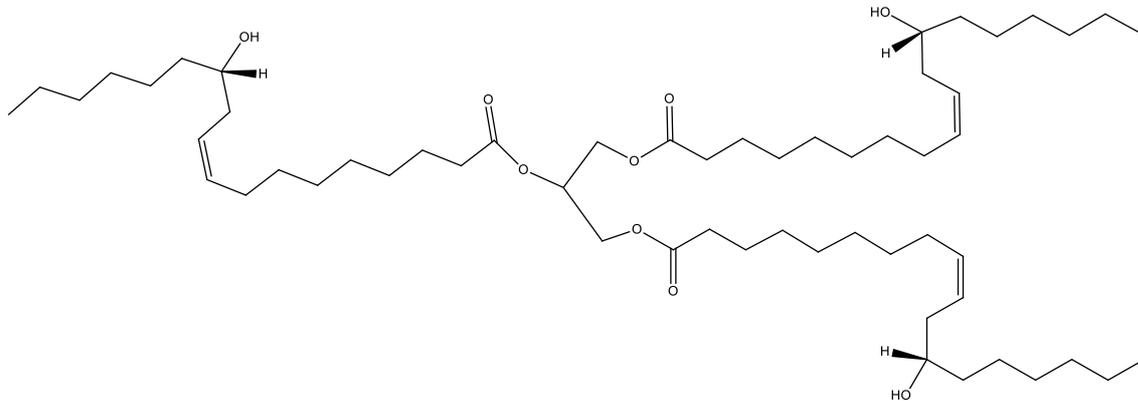
14 2.2 Óleo de Mamona (*Ricinus communis*)

15 O óleo de mamona, também conhecido como óleo de rícino, é extraído da semente de
16 uma oleaginosa que pertence à família das *Euforbiáceas*, subfamília *Crotonoideae*, tribo
17 *Acalypheae*, subtribo *Ricinae*, gênero *Ricinus* e espécie *Communis*.¹³

18 Há relatos na literatura de sua utilização desde a antiga Grécia, como essência para
19 perfumar a pele e, pelos egípcios, na iluminação.¹⁴ Apesar de não ser nativa do Brasil, esta
20 oleaginosa apresentou uma surpreendente adaptação ao país, em virtude da sua tolerância à

1 seca, o que proporcionou a sua disseminação por toda extensão territorial, principalmente, nas
2 regiões semi-áridas.¹⁵

3 O principal componente do óleo é o triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico (cerca
4 de 90% da composição total),¹⁶ cuja estrutura é representada na Figura 6.



6
7 **Figura 6.** Representação da cadeia da triricnoleína.

8
9 Dessa forma, em razão do elevado teor de ácido ricinoléico na sua composição bem como
10 o alto teor de ácidos graxos insaturados (cerca de 97%)¹⁷, como pode ser observado na
11 Tabela 2, o óleo de mamona apresenta propriedades físico-químicas atípicas.

12
13 **Tabela 2.** Composição de ácidos graxos no óleo de mamona.¹³

| Ácidos Graxos | Teor (%) |
|--|----------|
| Ácido Palmítico (C16) | 1,0 |
| Ácido Estearico (C18) | 1,0 |
| Ácido Licosanóico (C20) | 0,3 |
| Ácido Dihidroxiestearico | 0,7 |
| Ácido Oléico (C18:1, n9) | 3,0 |
| Ácido Ricinoléico (C18:1, n9; OH (n2)) | 89,5 |
| Ácido Linolênico (C18:3, n9, 12, 15) | 0,3 |
| Ácido Linoléico (C18:3, 2(n9, 12)) | 4,2 |

14
15 A presença predominante do ácido ricinoléico neste óleo confere propriedades
16 interessantes tais como: relativa solubilidade em álcool, viscosidade elevada, alta capacidade
17 de aderência à superfícies umedecidas (em função do ácido ricinoleico ser naturalmente
18 hidroxilado) estabilidade oxidativa, além de solidificar em baixas temperaturas.¹⁸

19 Devido a estas características marcantes do óleo de rícino, a ricinoquímica – termo
20 utilizado para o campo da ciência que estuda a química do óleo de mamona – vem sendo

1 objeto de investigação de diversos grupos de pesquisa, os quais mostram a elevada aplicação
2 desta matéria-prima na química de polímeros e materiais.¹⁹⁻²¹

3 Alguns trabalhos como o de Barrett *et. al.*²² descrevem a síntese de uma rede
4 interpenetrante de poli(etileno tereftalato)/óleo de mamona, bem como a investigação das
5 propriedades finais do material. Outros trabalhos difundidos na literatura mostram a utilização
6 do óleo de rícino na síntese de poliuretanas,²⁸ adesivos,²⁹ folhas de poliuretanas,³⁰ assim como
7 na indústria de tintas.³¹

8 É importante destacar que embora seja possível encontrar, na literatura, uma elevada
9 quantidade de pesquisas envolvendo a polimerização do óleo de mamona, na grande maioria
10 destes trabalhos, é empregado a polimerização por condensação visando a síntese de
11 poliuretanas, polialcoóis ou poliésteres.²³⁻²⁹

12

13 **2.3 Modificação de Óleos Vegetais**

14 Os óleos vegetais apresentam elevado potencial tecnológico na química de polímeros
15 pelas inúmeras características apresentadas, assim como as vantagens em sua aplicação. No
16 entanto, os triglicerídeos são moléculas com baixa reatividade para processos de
17 polimerização e, por isto, a principal estratégia adotada na síntese de polímeros à base de
18 óleos vegetais envolve a modificação estrutural dos ácidos graxos para torná-los mais
19 reativos.³⁰ O objetivo de funcionalização é aumentar o potencial reativo destes ácidos graxos
20 e sua suscetibilidade a polimerizar seguindo o mecanismo de polimerização por adição, o que
21 em última instância permite o uso de processos de polimerização heterogêneos (suspensão,
22 emulsão, miniemulsão, entre outros), garantido que a polimerização seja conduzida em
23 condições mais brandas e controladas de temperatura e pressão, quando comparadas as
24 condições tradicionalmente observadas em policondensações em fase homogênea.

25 Neste sentido, a reação de epoxidação utilizando ácidos orgânicos como o ácido
26 acético, o ácido fórmico, o ácido sulfúrico, entre outros, é o mecanismo mais comum descrito
27 na literatura para a modificação de óleo vegetal. Normalmente, estes ácidos orgânicos reagem
28 com peróxido de hidrogênio gerando perácidos orgânicos *in situ*. O uso de isocianatos,
29 aminas, hidroxilas e radicais vinil como agentes modificadores, também é descrito.³¹

30 Larock e colaboradores³² relataram a síntese de uma poliuretana derivada de óleo de
31 soja dispersa em água. Para isto, os autores realizaram uma reação de epoxidação seguida pela
32 abertura do anel oxirânico utilizando metanol para produzir óleo de soja metoxilado. Wool e
33 co-autores³³ descreveram a funcionalização de monômeros derivados do óleo de soja

1 empregando pentarritrol, glicerol, anidrido maleico e éter diglicidil bisfenol A. Segundo o
2 trabalho, os autores realizaram a copolimerização destes monômeros com estireno buscando
3 sintetizar materiais termofixos com propriedades distintas.

4 Utilizando reação de epoxidação seguida pela abertura oxirânico catalisada por ácido
5 acrílico, Bunker *et al.*³⁴ realizaram a modificação estrutural de oleato de metila. De acordo
6 com os autores, o copolímero sintetizado por meio de copolimerização em emulsão
7 empregando o oleato de metila modificado com ácido acrílico apresentou morfologia do tipo
8 casca-núcleo.

9 Becchi *et al.*³⁵ descreveram em seu trabalho a obtenção de filmes híbridos orgânico-
10 inorgânico, baseados em óleo de mamona epoxidado, 3-aminopropiltriétoxissilano e
11 tetraetoxissilano (TEOS). Segundo os pesquisadores, a modificação estrutural do óleo de
12 mamona favorece a interação entre o óleo de mamona e o TEOS.

13 Em trabalho desenvolvido por Kolot *et al.*³⁶ é descrito a obtenção de redes poliméricas
14 interpenetrantes por meio da fotopolimerização, utilizando óleo de vernônia acrilado ou
15 metacrilado e resina epóxi.

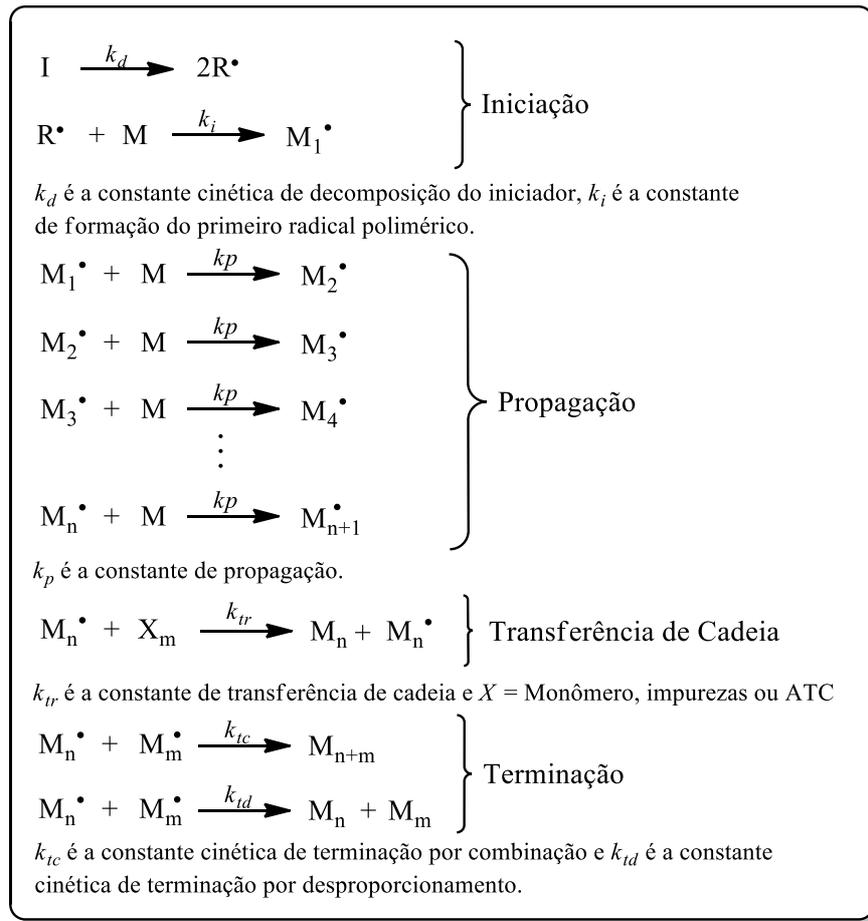
16

17 **2.4 Processos de Polimerização**

18 Os polímeros conhecidos são classificados de acordo com o seu mecanismo de
19 obtenção, podendo ser polímeros de adição ou de condensação. O primeiro deles, o processo
20 de polimerização envolvido é a polimerização de adição (ou polimerização em cadeia) que se
21 dá por meio de uma espécie radicalar ou iônica, a qual é gerada *in situ* pela decomposição de
22 um iniciador (organo ou hidrossolúvel) termossensível ou fotossensível.¹² Os polímeros de
23 condensação são formados a partir de reações de polimerização por condensação (ou
24 polimerização em etapas), as quais ocorrem entre monômeros não-vinílicos homofuncionais
25 ou um monômero bifuncional.¹² Neste processo, ocorre, geralmente, a formação de
26 subprodutos com massas molares baixas, geralmente, água ou ácido clorídrico.

27 O mecanismo do processo de poliadição radicalar é comumente descrito por meio de
28 quatro etapas elementares: iniciação, propagação, transferência de cadeia (podem ocorrer para
29 monômeros, impurezas, polímeros ou agentes de transferência de cadeia (ATC) e terminação
30 (combinação e/ou desproporcionamento), como ilustrado esquematicamente na Figura 7.

31



1

2

Figura 7. Representação do mecanismo cinético da polimerização radicalar.³⁷

3

4

Os processos de poliadição destacam-se por apresentarem algumas vantagens, como a utilização de temperaturas mais brandas, elevadas taxas de reação, maior possibilidade de controle das características macromoleculares do polímero obtido e a não formação de subprodutos com massas molares menores.

8

Estes processos de polimerização podem ser conduzidos em meios homogêneos ou heterogêneos. Os mais conhecidos são a polimerização em massa, a em solução, em lama, em suspensão, em emulsão, polimerização em dispersão bem como suas variantes (miniemulsão, microemulsão, microsuspensão, minidispersão etc.).³⁸

12

Ainda que os processos de polimerização possam ser desenvolvidos em diversos meios homogêneos, tais como: massa e solução, e heterogêneos, como por exemplo: dispersão, suspensão, emulsão, miniemulsão, etc, os processos em massa (meio homogêneo) e miniemulsão (meio heterogêneo) foram abordados com mais ênfase, uma vez que os copolímeros propostos neste trabalho serão obtidos empregando estes meios.

16

2.4.1 Polimerização em Massa

A polimerização em massa é um processo em meio homogêneo sem adição de qualquer solvente ao meio reacional, o que difere do sistema em solução e lama. Dessa forma, um agente físico pode ser empregado para gerar radicais responsáveis pela formação das cadeias poliméricas (radiação eletromagnética, calor etc.) ou agente químico (azocompostos, azobisisobutironitrila, p. ex. ou percompostos, o peróxido de benzoíla, p. ex., bem como os catalisadores iônicos e estereoespecíficos), se encontra solubilizado na fase orgânica.³⁹ Pelo fato do processo ocorrer em uma única fase, algumas desvantagens relacionadas ao aumento da viscosidade do sistema são observadas no decorrer da reação.

O aumento da conversão acarreta na elevação da viscosidade do meio, o que dificulta a difusão das cadeias poliméricas e das espécies monoméricas no sistema, comportamento responsável pelo aparecimento de fenômenos cinéticos conhecidos como efeitos gel e vítreo, que podem conduzir ao descontrole da polimerização. O efeito gel é caracterizado pela auto-aceleração e elevação de temperatura do meio reacional, que pode resultar em distribuições largas de massa molar largas das cadeias poliméricas. Esse efeito, também conhecido como efeito Trommsdorff e é causado pelo aumento da viscosidade reacional gerando como consequência disso menores taxas de terminação, favorecendo a propagação das cadeias poliméricas (o radical apresenta menor taxa de difusão do que as cadeias monoméricas pequenas).

Já o efeito vítreo é caracterizado por uma redução das taxas de propagação, como efeito da diminuição da mobilidade das espécies monoméricas, o que em última instância origina materiais poliméricos com curvas de distribuição de massa molar larga além de limitações na conversão final da reação.⁴⁰

Em contrapartida, a polimerização em massa se mostra um processo de baixo custo, em virtude da facilidade de montagem e a não necessidade de utilizar solventes ou agentes estabilizantes. Além do mais, o polímero resultante apresenta baixo teor de contaminação, uma vez que não é necessário empregar agentes estabilizantes ou surfactantes.⁴¹

2.4.2 Polimerização em Miniemulsão

A miniemulsão vem sendo exaustivamente empregada na síntese dos mais variados tipos de polímeros, em função de apresentar diversas vantagens quando se trata do controle das propriedades poliméricas. Quando empregado iniciadores organossolúveis, seu comportamento cinético reacional se aproxima mais da suspensão do que propriamente da

1 emulsão convencional, uma vez que na miniemulsão, a polimerização ocorre em gotas,
 2 diferentemente da emulsão, no qual a polimerização é micelar.⁴² A técnica de miniemulsão
 3 gera partículas com diâmetro médio de 50 a 500 nm. Cabe destacar que a miniemulsão é dita
 4 um processo compartimentalizado, ou seja, cada gota atua como um nanoreator independente.

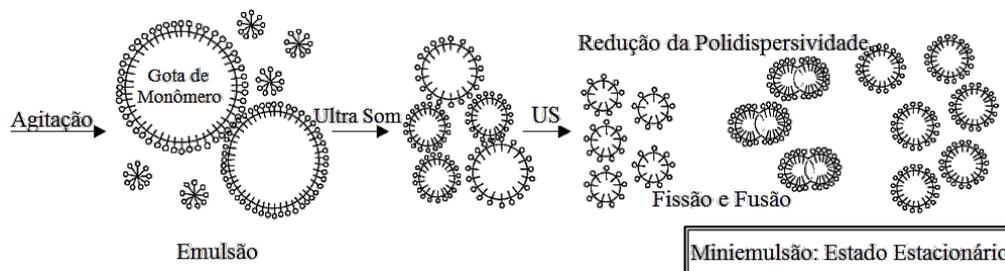
5 A técnica de miniemulsão se mostra muito mais eficaz quando se trata da síntese de
 6 materiais poliméricos com altos teores de cargas inorgânicas, uma vez que a minimemulsão
 7 possibilita uma incorporação maior das cargas inorgânicas em relação a emulsão
 8 convencional.^{43,44}

9 O sistema de miniemulsão é composto por uma fase orgânica (um ou mais
 10 monômeros), fase contínua, surfactante, co-estabilizador (ou hidrófobo) e iniciador, que por
 11 sua vez pode ser organo ou hidrossolúvel (outra vantagem da miniemulsão). Considerando-se
 12 que em sistemas envolvendo miniemulsões a polimerização ocorre nas gotas e não em
 13 micelas, a quantidade de surfactante utilizada deve ser abaixo da concentração micelar crítica
 14 (CMC), pois a utilização de concentrações elevadas do tensoativo proporciona a formação
 15 indesejada, nos casos de miniemulsão, das micelas.⁴⁵

16 A estabilidade da miniemulsão é garantida com base em dois parâmetros
 17 fundamentais: o tamanho das gotas e a quantidade do surfactante utilizada que irá inibir os
 18 efeitos de degradação difusional (*Ostwald Ripening*) e coalescência.⁴⁶

19 A miniaturização das gotas é atingida com a utilização de equipamentos capazes de
 20 oferecer ao sistemas elevadas taxas de cisalhamento, tais como o dispersor ultrassônico (mais
 21 comumente empregado), homogeneizadores de alta pressão ou agitadores mecânicos de alta
 22 potência (alcançam mais de 10000 rpm).⁴⁷ O processo de obtenção das nanogotas é
 23 representado na Figura 8.

24



25

26 **Figura 8.** Mecanismo de formação das nanogotas em um sistema de miniemulsão.³⁹

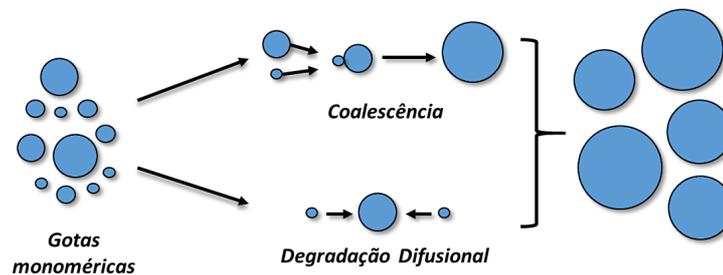
27

28 As gotas monoméricas são obtidas a partir da dispersão do monômero na fase contínua
 29 em presença de um surfactante. As gotas, por sua vez, são submetidas a uma intensa taxa de

1 cisalhamento, oriunda, normalmente, de um desmembrador ultrasônico, que por meio do
 2 fenômeno de cavitação – formação de microrregiões com altas pressões e, no momento, em
 3 que estas regiões são rompidas, haverá a aparição de tensões mecânicas bem como elevação
 4 na temperatura – proporciona a formação de gotas com dimensões nanométricas.

5 A formação de nanogotas exige a utilização de uma quantidade maior de tensoativo,
 6 uma vez que a área superficial a ser recoberta será maior. Além disso, o surfactante tem um
 7 papel fundamental na estabilidade da miniemulsão, em virtude da possibilidade de controle
 8 dos efeitos de coalescência e degradação difusional, ilustrados na Figura 9.³⁹

9



10

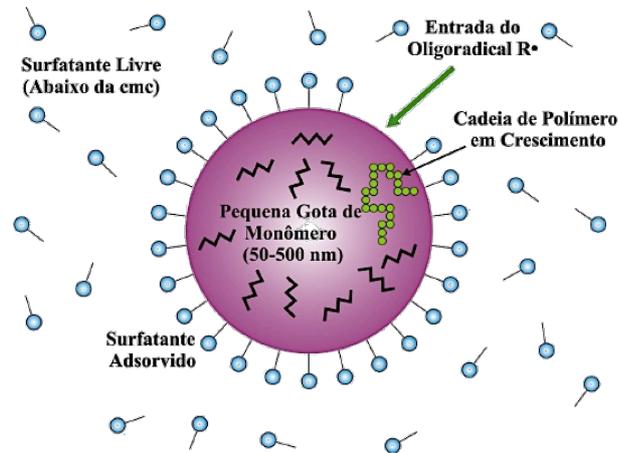
11 **Figura 9.** Representação esquemática dos efeitos de Degradação difusional e Coalescência.

12

13 O efeito conhecido como *Ostwald Ripening* – descrito pela primeira vez por Wilhelm
 14 Ostwald em 1896 – é causado pela heterogeneidade no tamanho das gotas. Geralmente, em
 15 sistemas líquido-líquido, esse fenômeno é observado em misturas de óleo em água, nas quais
 16 a elevada solubilidade das gotas monoméricas menores, nas gotas maiores, acarreta a difusão
 17 em direção às gotas monoméricas maiores. Embora as gotas menores necessitem de menor
 18 energia para serem formadas, as gotas maiores são termodinamicamente favorecidas (efeito
 19 espontâneo), no que diz respeito à estabilidade do sistema, em razão destas gotas necessitarem
 20 de uma menor relação área superficial/volume.⁴⁶ Tal fenômeno é suprimido por meio da
 21 utilização de co-estabilizador ou hidrófobo que atuará na diminuição da solubilidade do
 22 monômero na fase contínua.

23 Outro fenômeno responsável por instabilizar o sistema é conhecido como coalescência
 24 por colisão. Esse efeito é extinto (ou minimizado) mediante a utilização do agente surfactante
 25 adequado, pois assim, haverá o recobrimento das gotas monoméricas, gerando uma repulsão
 26 eletrostática entre as gotas o que impedirá as colisões entre as nanogotas. A Figura 10
 27 representa o papel de cada componente presente no sistema de miniemulsão.

28



1
2 **Figura 10.** Representação dos elementos de uma miniemulsão (com iniciador hidrossolúvel).
3 adaptado da referência⁴⁸

4
5 Como ilustrado na Figura 10, as gotas monoméricas são estabilizadas mediante uso do
6 surfactante – a cauda, cujo comportamento é apolar, interage com a fase orgânica, e a cabeça,
7 predominantemente polar, permanece em contato com o meio contínuo (água) e o tamanho
8 das gotas será delineado por intermédio de um dispersor ultrassônico ou homogeneizadores de
9 alta pressão.

11 2.4.3 Propriedades Poliméricas – Comparação entre os processos

12 Os processos de polimerização empregados na síntese de um material polimérico
13 influenciam diretamente nas propriedades apresentadas pelos polímeros sintetizados.

14 Em um processo de polimerização vários fatores influenciam nas propriedades finais
15 de um polímero, tais como: estado físico, equilíbrios termodinâmicos, mecanismos cinéticos,
16 transições térmicas, natureza da estrutura obtida, massa molar, e de fenômenos de
17 transferência de massa e calor, pelo tipo de iniciador, catalisador (quando aplicável), pelo
18 tamanho das partículas, pelo processo de nucleação, pela viscosidade do meio, entre outros. A
19 Tabela 3 apresenta algumas características dos polímeros obtidos a partir dos diversos
20 processos.

1 **Tabela 3.** Processos de polimerização e algumas de suas variáveis.⁴⁹

| <i>Tipo de processo</i> | <i>Tipo de Meio</i> | <i>Iniciador</i> | <i>Fase Contínua</i> | <i>Fase Dispersa</i> |
|-------------------------|---------------------|--|--------------------------------------|---|
| <i>Massa</i> | <i>Homogêneo</i> | <i>Organossolúvel</i> | <i>Monômero</i> | <i>Ausente</i> |
| <i>Solução</i> | <i>Homogêneo</i> | <i>Organossolúvel</i> | <i>Monômero em solvente orgânico</i> | <i>Ausente</i> |
| <i>Suspensão</i> | <i>Heterogêneo</i> | <i>Organossolúvel</i> | <i>H₂O</i> | <i>Monômero e Partículas poliméricas</i> |
| <i>Emulsão</i> | <i>Heterogêneo</i> | <i>Hidrossolúvel</i> | <i>H₂O</i> | <i>Inicialmente ausentes. Partículas poliméricas em crescimento</i> |
| <i>Miniemulsão</i> | <i>Heterogêneo</i> | <i>Hidrossolúvel ou Organossolúvel</i> | <i>H₂O</i> | <i>Gotas monoméricas/co-surfactante e partículas poliméricas.</i> |

2

3

4

5

6

7

8

Dentre todas as condições reacionais, três delas apresentam relevância maior na influência das propriedades finais dos polímeros. As principais características dos processos de polimerização utilizadas na obtenção dos copolímeros estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Características dos processos de polimerização radicalar em massa, emulsão e miniemulsão.

| Propriedade | Processo de Polimerização | | |
|-----------------------------|----------------------------------|--|--|
| | Massa⁵⁰ | Emulsão | Miniemulsão |
| Tamanho de partícula | <i>Não se aplica</i> | <i>Temperatura, Surfactante, Viscosidade e quantidade de iniciador</i> | <i>Surfactante e Força de cisalhamento no preparo da mistura reacional (50 a 500 nm)</i> |
| Massa Molar | <i>Iniciador</i> | <i>Agente de Transferência de Cadeia</i> | <i>Iniciador</i> |
| Composição | <i>Razão de Reatividade</i> | <i>Razão de Reatividade</i> | <i>Razão de Reatividade</i> |

9

10

11

A primeira propriedade que apresenta influência na estabilidade do sistema bem como nas propriedades macroscópicas do polímero obtido é o tamanho da partícula. No sistema de

1 polimerização em massa, por ser um sistema homogêneo, esta propriedade não é medida. No
2 entanto, no processo heterogêneo (miniemulsão), o tamanho das partículas é essencial para a
3 estabilidade do sistema.

4 Sistemas de polimerização nos quais são empregados a miniemulsão, o tamanho das
5 partículas é modulado por meio de equipamentos que imprimem altas taxas de cisalhamento,
6 buscando diminuir as gotas, em razão das menores dimensões das partículas nestes sistemas,
7 assim como a quantidade de surfactante é um agente direto no controle do tamanho das
8 partículas. A agitação é utilizada apenas para evitar gradientes de temperatura no meio.^{39,45}

9 Outra propriedade importante é a massa molar e a sua distribuição. Nos sistemas de
10 polimerização em massa, normalmente, a massa molar dos polímeros obtidos é reduzida, em
11 virtude das reações de transferência de cadeia e da concentração de iniciador presente nas
12 gotas de monômero micrométricas. Além disso, é preciso considerar a inerente dificuldade de
13 controle da reação com o aumento da taxa de conversão, uma vez que os processos de
14 polimerização são extremamente exotérmicos e a troca de calor é dificultada no decorrer da
15 reação.

16 Por outro lado, nas miniemulsões, a massa molar é facilmente controlada – alterando
17 os parâmetros reacionais – em razão da polimerização ser compartimentalizada e, por ser um
18 sistema heterogêneo, a troca de calor é eficaz, bem como o aumento da viscosidade do meio
19 reacional não é tão impactante. A massa molar é uma propriedade crítica, pois apresenta
20 influência direta nas propriedades finais do polímero sintetizado tais como: resistência ao
21 impacto, viscosidade, resistência à tração e fluidez.⁵¹ Outro parâmetro importante trata-se da
22 composição final do copolímero. Sabendo a composição final do copolímero é possível
23 determinar a reatividade relativa dos monômeros e assim propor um mecanismo.

24

25 **2.5 Copolimerização**

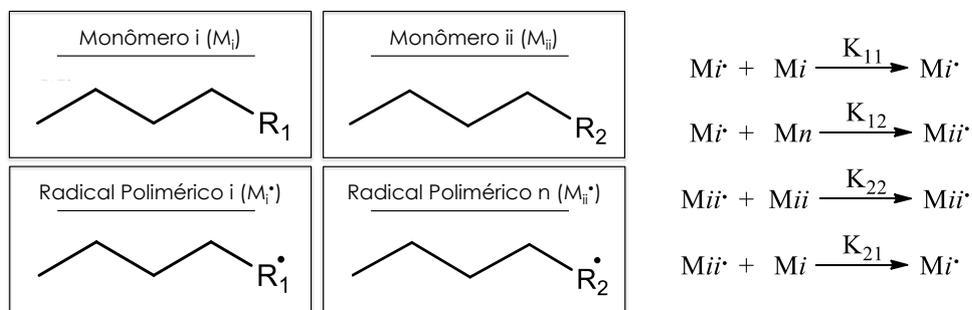
26 Diferentemente de homopolímeros, macromoléculas com unidade de repetição de
27 mesma natureza ao longo da estrutura, os copolímeros são polímeros obtidos através da
28 polimerização envolvendo dois ou mais monômeros com naturezas distintas. Dessa forma, a
29 estrutura do copolímero apresenta algumas particularidades no que diz respeito a forma com
30 que eles se inserem ao longo da estrutura polimérica.

31 A composição do polímero final é determinada com base na reatividade dos
32 monômeros, ou seja, dependendo da reatividade dos monômeros, haverá uma maior ou menor
33 presença, na estrutura da macromolécula, de um determinado monômero em relação ao outro,

1 nos casos em que o processo de polimerização é conduzido em modo batelada. Adotando
 2 processos de polimerização em modo semibatelada (ou semicontínuo ou batelada alimentada),
 3 a composição do copolímero pode ser controlada.

4 De acordo com Warson,⁵² nos casos em que a diferença de reatividade é elevada, será
 5 observada a presença majoritária do monômero mais reativo na estrutura polimérica obtida. A
 6 reatividade dos monômeros pode ser determinada de acordo com as possibilidades de
 7 propagação das cadeias poliméricas em crescimento (proposta conhecida como modelo
 8 Último, modelo terminal ou modelo Mayo-Lewis que parte do pressuposto de que a
 9 reatividade das cadeias poliméricas em crescimento depende fundamentalmente da atividade
 10 da unidade terminal), representado na Figura 11.

11



13

Figura 11. Modelo de propagação Último (adaptado da referência).⁵²

14

15 Conforme a Figura 11, ao atribuir representações de M_i e M_{ii} (monômeros quaisquer) e
 16 M_i^* e M_n^* (radicais poliméricos), cujos grupos terminais são R_1 e R_2 , respectivamente, é
 17 possível descrever um modelo cinético de propagação para um copolímero geral obtido em
 18 função da reatividade dos monômeros. Assim, sob condições do estado estacionário, isto é, a
 19 taxa de formação dos radicais é igual à taxa de consumo radicalar por meio da reação de
 20 propagação, a razão de reatividade dos monômeros pode ser calculada com base na equação
 21 abaixo:³⁷

22

$$23 \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \text{ e } r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad (1)$$

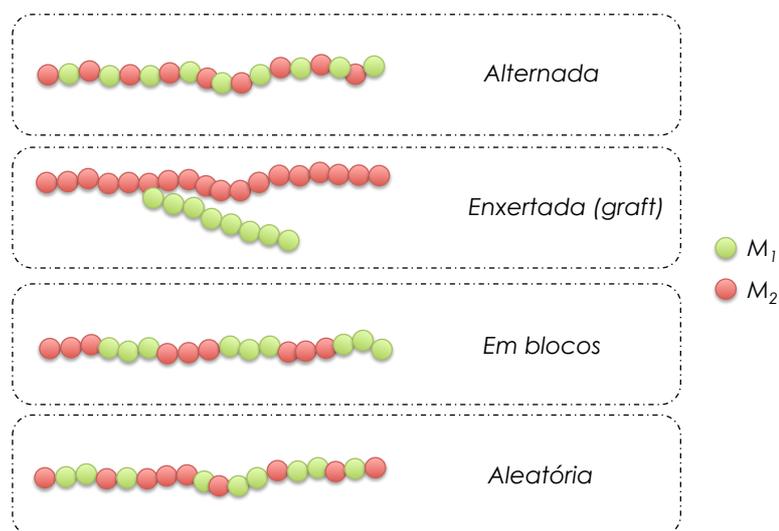
24 onde: r_1 é a tendência de um radical polimérico com terminação M_i combinar-se com outro
 25 monômero M_i em relação ao M_{ii} . Da mesma forma, r_2 é a probabilidade de um radical
 26 polimérico terminado em M_{ii} se agrupar com monômero de mesma natureza ao invés do
 27 monômero M_i .

28

1 O modelo terminal (ou último) é válido para alguns tipos de sistemas (aqueles para os
 2 quais a equação de Mayo-Lewis – relação entre composição do copolímero e a composição
 3 dos monômeros no meio reacional – é seguida). Nos casos em que o modelo último não
 4 explica a cinética de propagação, pode-se aplicar o modelo penúltimo, no qual é considerado
 5 o efeito da penúltima unidade mérica sobre a reatividade da cadeira polimérica.⁵³

6 De acordo com a reatividade dos monômeros, os copolímeros podem assumir várias
 7 organizações estruturais, tais como alternada, aleatória (ou estatístico), em bloco, ou
 8 enxertados (do inglês, *graft*).

9 Considerando uma copolimerização e utilizando os monômeros M_1 e M_2 com
 10 diferença significativa de reatividade, a estrutura dos copolímeros supracitados poderiam ser
 11 ilustrados de acordo com a Figura 12.⁵⁴



13
 14 **Figura 12.** Representação das possíveis organizações estruturais dos copolímeros.

15
 16 Na configuração em blocos, as unidades podem ocorrer em di-blocos, tri-blocos,
 17 tetra-blocos ou multi-blocos, de acordo com o grau de repetição dos blocos presentes na
 18 estrutura polimérica. Além disso, é importante ressaltar que existem diferenças entre as
 19 estruturas classificadas como “estatísticas” e “aleatórias”.^{12,52,55}

20 Os copolímeros com estrutura estatística ou aleatória seguem diferentes leis
 21 estatísticas, tais como: a Bernouliana de zero, primeira ou segunda ordem Markov,
 22 dependendo dos reagentes ou método utilizado para a síntese.^{37,52} Os graftizados ou
 23 enxertados (do inglês *grafts*) são caracterizados pela junção de homopolímeros nos quais um

1 deles é considerado a cadeia principal da macromolécula e o outro está disposto em forma de
 2 ramificação, como pode ser observado na Figura 12.

3

4 2.6 Ligações Cruzadas

5 Considerando a natureza e estrutura dos monômeros, a estrutura polimérica pode ser
 6 linear ou ramificada (com a formação ou não de ligações cruzadas),⁵⁶ como mostrado na
 7 Figura 13.

8

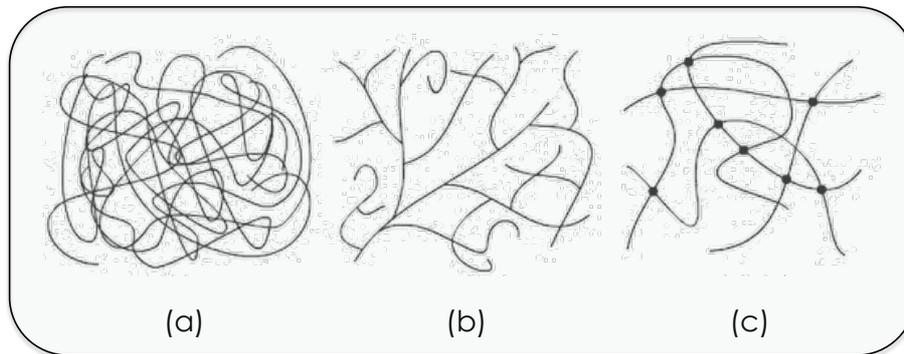


Figura 13. Representação esquemática de (a) Cadeia polimérica linear, (b) Cadeia polimérica ramificada e (c) Cadeia polimérica reticulada.

13 Nos casos em que há a presença de ramificações, a estrutura dos polímeros pode se
 14 tornar extremamente complexa em virtude da formação de ligações cruzadas entre as cadeias
 15 poliméricas. O termo ligação cruzada, do inglês *crosslinking*, se refere às ligações laterais
 16 entre as cadeias poliméricas, e a presença de ligações cruzadas resulta em estruturas com
 17 teores maiores ou menores de material reticulado.

18

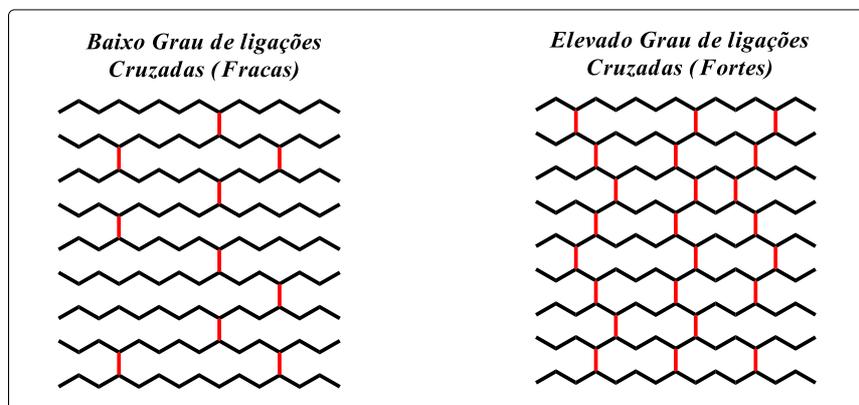


Figura 14. Grau de reticulação com base na presença de ligações cruzadas.

1 De acordo com a Figura 14, a densidade das ligações cruzadas interfere no grau de
2 reticulação bem como no nível organizacional das cadeias poliméricas, uma vez que quanto
3 maior a quantidade de ligações cruzadas, mais forte será a interação entre as cadeias
4 poliméricas, resultando em polímeros mais reticulados.

5 Quando há uma elevada densidade de ligações cruzadas, diz-se que houve a formação
6 de redes poliméricas. Nos casos em que duas ou mais redes poliméricas se entrelaçam sem
7 ligação química entre as redes, observa-se a formação de redes interpenetrantes, *do inglês*
8 *interpenetrating polymers networks (IPNs)*. Outros sistemas chamados de polímeros semi-
9 interpenetrantes (SIPNs) são conhecidos. Os SIPNs podem ser distinguidos dos IPNs uma vez
10 que as cadeias poliméricas ramificadas e/ou lineares presentes podem ser separados, em
11 princípio, das redes poliméricas sem que haja a quebra de ligações.⁵⁷

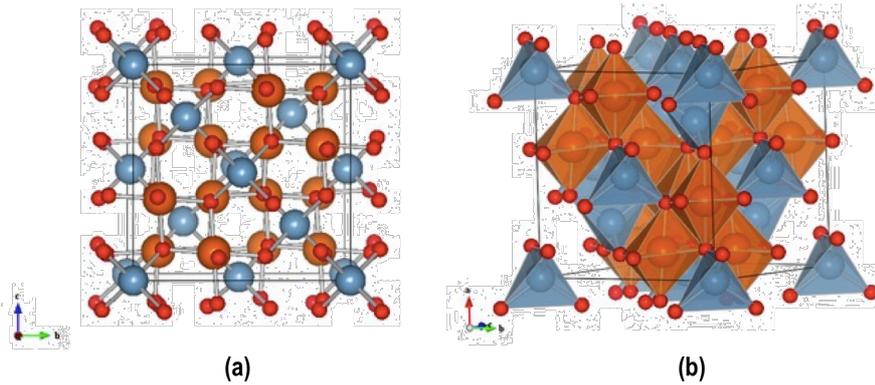
13 **2.7 Nanopartículas Magnéticas (NPM)**

14 As ferritas do tipo espinélio, cujo metal trivalente presente na estrutura é o Fe^{3+} , são
15 classificados como ferritas. Por apresentarem conformação cristalina semelhantes ao mineral
16 MgAl_2O_4 (espinélio), sua fórmula representacional é MFe_2O_4 , sendo M o metal divalente
17 (M^{2+}) que compõe o óxido (M pode ser Ni^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Sn^{+2} , etc.).

18 Estas partículas despertaram elevado interesse em diversos grupos de pesquisa, em
19 virtude de suas propriedades singulares, que lhes conferem enorme potencial de aplicação em
20 diversas áreas de alta tecnologia como fluidos magnéticos,⁵⁸ dispositivos aeroespaciais,⁵⁹
21 biomedicina,⁶⁰ selos de vedação para sistemas de ultra-alto vácuo,⁶¹ entre outras.

22 ***Estrutura Cristalina das Ferritas***

23 Em suas estruturas cristalinas, com empacotamento cúbico de face centrada resultado
24 do arranjo dos ânions que podem ser: O^{2-} , S^{2-} , CN^- , Cl^- etc, são gerados 64 interstícios com
25 simetria tetraédrica e 32 com simetria octaédrica. Dentre estes sítios formados, apenas 8 dos
26 sítios tetraédricos são ocupados e metade dos octaédricos são preenchidos por cátions
27 metálicos.⁶² O arranjo cristalino das ferritas é ilustrado na Figura 15.



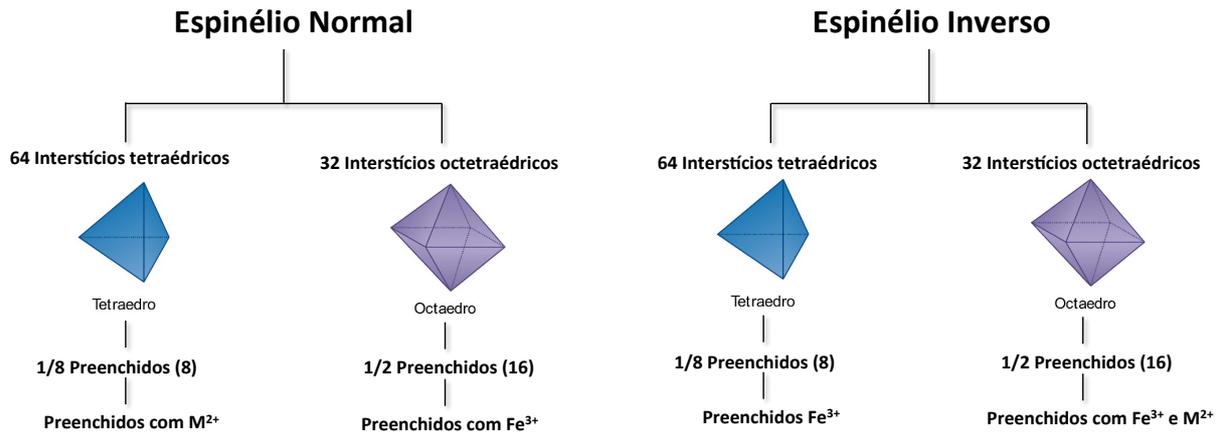
1
2 **Figura 15.** Estrutura cristalina do tipo espinélio. As esferas vermelhas são átomos de
3 oxigênio e as figuras geométricas marrons e azuis são os interstícios tetraédricos e
4 octaédricos. (a) visão de topo e (b) visão lateral.⁶³

5
6 De acordo com a distribuição dos cátions metálicos nos sítios formados pelo
7 empacotamento dos ânions, é possível caracterizar o arranjo cristalino como espinélio normal
8 ou inverso. Na primeira configuração (Fig.15-a), dos 32 interstícios octaédricos gerados, 16
9 deles serão preenchidos por íons de Fe^{3+} . Aquelas regiões vacantes com simetria tetraédrica,
10 oito serão ocupadas por íons M^{2+} .

11 No arranjo espinélio inverso, metade dos sítios octaédricos preenchidos (16), serão
12 encontrados átomos M^{2+} , bem como a outra metade pela espécie Fe^{3+} . E diferentemente do
13 arranjo normal, as regiões vacantes com simetria tetraédrica (8) serão ocupadas pelos íons de
14 ferro na sua forma trivalente.

15 A Figura 16 apresenta, esquematicamente, a distribuição das espécies divalentes e
16 trivalentes ao longo dos sítios vacantes, considerando os arranjos cristalinos espinélio normal
17 ou inverso.

18
19
20



1

2

3 **Figura 16.** Representação esquemática dos arranjos cristalinos espinélio normal e inverso.4 Adaptado da referência⁶⁴.

5

6 As ferritas magnéticas mais empregadas nos trabalhos encontrados na literatura são a
 7 magnetita ($Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$) e a sua forma oxidada, a maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$), que apesar de não ser
 8 classificada como uma ferrita, apresenta estrutura cristalina semelhante, assim como
 9 propriedades análogas às da magnetita.

10 ***Magnetita e Maguemita***

11 A magnetita – cuja fórmula é ($Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$) – é a ferrita mais comumente utilizada, em
 12 razão da sua fácil obtenção, facilidade na modificação superficial além de apresentar
 13 características ferrimagnéticas. No entanto, por apresentar íons Fe^{2+} em sua estrutura
 14 cristalina – os sítios tetraédricos são preenchidos pelos íons de ferro na sua forma trivalente e
 15 os interstícios octaédricos são, igualmente, preenchidos por íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} - podem
 16 conferir instabilidade ao material que constituem, em virtude da possibilidade de oxidação
 17 dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} .

18 Neste sentido, a maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$), que pode ser obtida via oxidação térmica ou
 19 química da magnetita, e apresenta propriedades físicas e arranjo cristalino semelhantes, é
 20 bastante empregada na obtenção de materiais magnéticos, buscando minimizar esse efeito de
 21 instabilidade do sistema. Em sua estrutura cristalina, os interstícios preenchidos são
 22 ocupados por átomos de ferro na sua forma trivalente, o que impede a oxidação e provável
 23 instabilidade do sistema por este fator.

24

1 2.7.1 Propriedades Magnéticas

2 O momento magnético de um átomo livre está associado diretamente a três fatores: (i) o
3 momento angular orbital do elétron, (ii) o momento angular do spin eletrônicos e (iii)
4 variação do momento orbital provocada pela aplicação de um campo magnético.⁶⁵ Os dois
5 primeiros efeitos promovem contribuições paramagnéticas e exibem elevada ordem de
6 grandeza frente à terceira contribuição, que por sua vez é de natureza diamagnética.⁶⁶

7 O magneton de Bohr, o qual relaciona a contribuição do spin eletrônico e movimento
8 cinético orbital em relação ao núcleo, é descrito por:⁶⁷

$$9 \quad \mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (2.1)$$

11 onde e é a carga do elétron, h a constante de Planck, m a massa do elétron e c a velocidade da
12 luz no vácuo.

13
14 O momento magnético total de um material é determinado com base no somatório dos
15 **momentos magnéticos individuais** de cada átomo que o constitui. O magnetismo individual
16 se dá por meio de duas contribuições: (i) spin eletrônico e (ii) movimento quantizado dos
17 orbitais. Nos casos em que o momento magnético resultante total é nulo, isto é, os momentos
18 magnéticos individuais se cancelam entre si, o material é dito **diamagnético**. Em
19 contrapartida, nos casos em que o somatório dos magnetismos individuais dos elétrons é
20 diferente de zero, o átomo é caracterizado como **paramagnético**. Quando paramagnéticos, o
21 cancelamento dos momentos magnéticos individuais ocorrem de forma parcial em virtude da
22 presença de elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares.⁶⁸

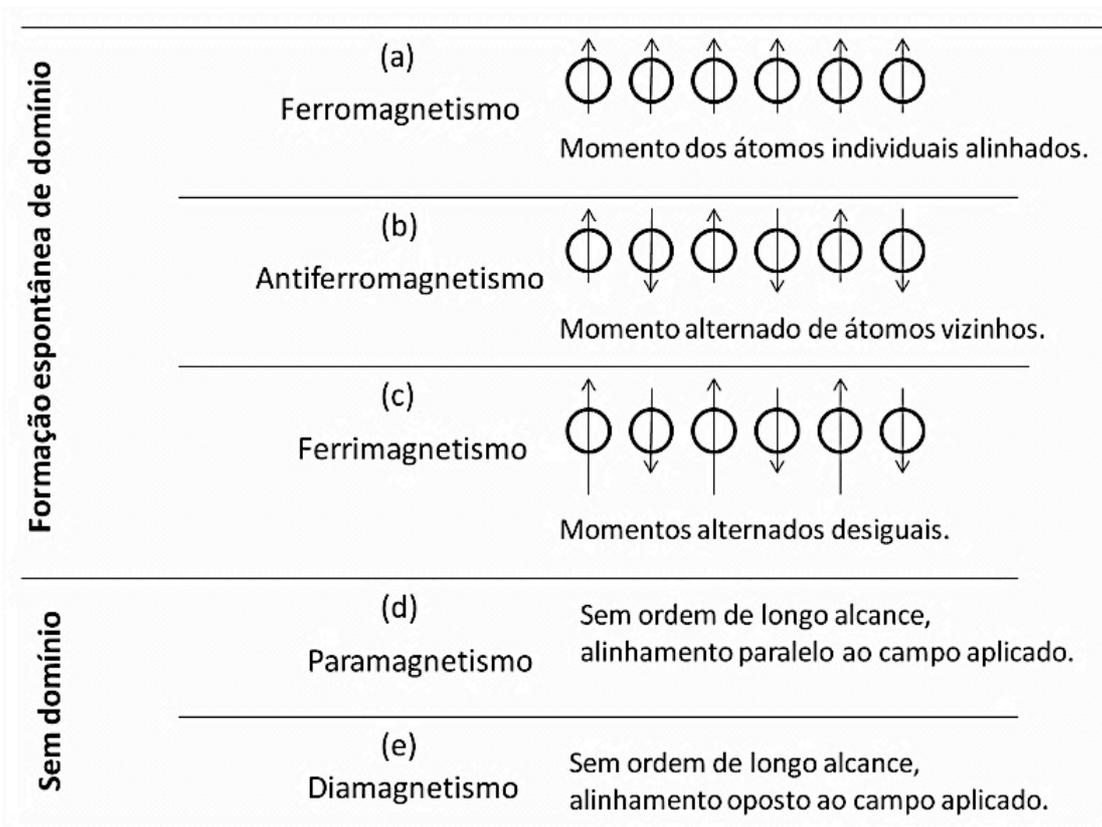
23 Além do paramagnetismo e diamagnetismo, outras propriedades magnéticas são
24 observadas em decorrência do efeito de **magnetismo cooperativo**, tais como:
25 **ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo**, como mostrado na Figura 17.
26 O fenômeno de magnetismo cooperativo é consequência das interações *coulombianas* entre os
27 elétrons combinadas ao princípio de exclusão de *Pauli* – interação elétron-elétron, conhecida
28 como interação de troca – direcionam a uma interação efetiva entre os momentos magnéticos
29 que contribuem para um certo ordenamento dos spins.

30 O ferromagnetismo se caracteriza quando o alinhamento paralelo dos momentos
31 magnéticos elementares ocorre no mesmo sentido, e estes, serão somados, resultando em um
32 elevado momento magnético bem como alta susceptibilidade magnética. Em contraste, o

1 antiferromagnetismo é definido pelo ordenamento contrário dos spins atômicos entre si, e por
 2 isso, os momentos magnéticos individuais se cancelam resultando em um momento
 3 magnético resultante igual a zero, ocasionando o alinhamento antiparalelo em relação ao
 4 campo magnético externo. Materiais que exibem esta propriedade apresentam
 5 susceptibilidade magnética negativa.

6 O ferrimagnetismo, propriedade derivada do antiferromagnetismo, consiste no
 7 cancelamento parcial dos momentos magnéticos individuais, em razão da diferença da
 8 magnitude dos momentos magnéticos, uma vez que alguns cristais apresentam em sua
 9 estrutura íons com comportamentos diferentes. Por isso, ainda que seja observado o
 10 cancelamento parcial dos momentos magnéticos individuais, o momento magnético resultante
 11 é diferente de zero.

12



13

14

Figura 17. Alinhamento dos spins para as diversas ordens de magnetismos.⁶⁹

15

16

17

18

19

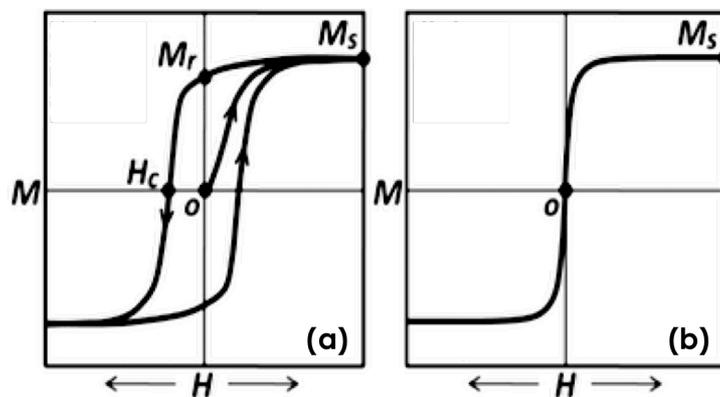
As NPM apresentam um interesse adicional, nos casos em que o tamanho das NPM se aproxima do tamanho dos domínios magnéticos. O domínio das NPM pode ser classificado como domínio ferromagnético simples ou superparamagnético. Em situações nas quais um material ferromagnético de dimensões macroscópicas é submetido a um campo magnético

1 externo, os domínios magnéticos se alinharão no sentido das linhas de campo, caracterizando
 2 o estado magnetizado do material. A remoção do campo magnético externo, não leva ao
 3 relaxamento total dos spins, acarretando em uma magnetização residual do material. Este
 4 ciclo é caracterizado como histerese.⁷⁰ Uma curva de histerese para um material
 5 ferromagnético é ilustrada na Figura 18.

6 Ao se aplicar um campo magnético externo variável a um material ferromagnético
 7 composto de uma matriz de partículas de monodomínios (do inglês *single-domain*), o
 8 momento de cada partícula interage com seu vizinho e com o campo, buscando se alinhar na
 9 direção do campo aplicado. Cabe ressaltar que a magnetização não aumenta indefinidamente
 10 e em um determinado ponto, todos os domínios estão alinhados na mesma direção do campo
 11 aplicado, e partir dele, a magnetização permanece aproximadamente constante. Este ponto é
 12 definido como magnetização de saturação (M_s), isto é, ponto a partir do qual todos os
 13 domínios magnéticos estão alinhados no sentido do campo externo e, por isso, não há
 14 variação na magnitude da magnetização do material, mesmo aumentando a intensidade do
 15 campo magnético externo.

16 No ciclo de volta, ou seja, diminuindo-se gradativamente o campo magnético
 17 submetido até zero, o material permanece com uma magnetização remanência, definida como
 18 magnetização de remanência ou remanescente (M_r) (ver Fig.18). É possível ainda aplicar
 19 campos magnéticos na direção oposta da remanência. Isto irá fazer com que os momentos
 20 magnéticos se tornem aleatórios novamente. O campo magnético a ser aplicado para fazer
 21 com que a magnetização volte à zero é chamado de coercividade ou campo coercitivo (H_c).

22



23

24 **Figura 18.** Ciclos de histerese para materiais (a) ferromagnéticos e (b)
 25 superparamagnéticos.⁷¹

26

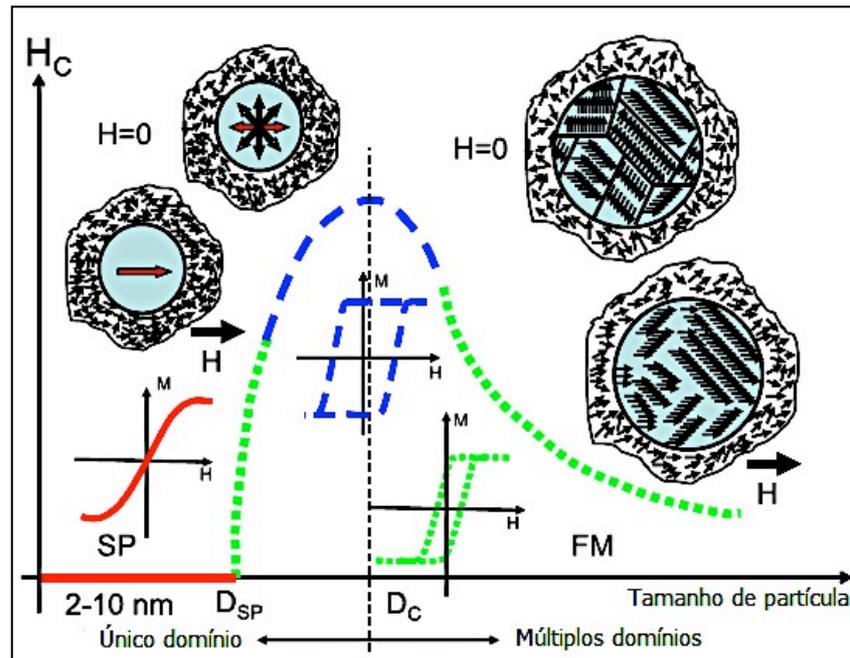
1 Em partículas microscópicas cujos diâmetros resultem em monodomínios, os fônons e
2 mágnons podem gerar flutuações dos campos magnéticos, em temperaturas finitas, o que pode
3 gerar uma reorientação dos momentos magnéticos. Estes efeitos térmicos, em partículas
4 isoladas de mono-domínios, podem favorecer a superação da barreira de energia anisotrópica
5 (E_a) – é mínima quando os spins estão orientados em uma mesma direção – a qual é descrita
6 pela equação abaixo:

$$E_a = K_{eff} \cdot V \cdot \text{sen}^2 \theta \quad (2)$$

7
8 onde: K_{eff} = Constante efetiva de anisotropia, V = Volume da partícula e θ = Ângulo entre o
9 momento magnético de uma partícula e seu eixo de magnetização.
10

11
12 Quando a energia térmica é suficientemente grande para sobrepor esta barreira, a
13 magnetização se torna instável e a partícula é dita superparamagnética (SPM).

14 Os materiais superparamagnéticos, os quais também exibem magnetização de
15 saturação, ou seja, ao aplicar um campo crescente externo, todos spins se alinham ao campo e
16 é atingido um ponto no qual a magnetização do material permanece constante. No entanto,
17 assim que o campo magnético externo é removido, a magnetização do material retorna a zero
18 como resultado das flutuações térmicas. Como consequência deste fenômeno, tanto a
19 magnetização de remanência (M_r) como a coercividade (H_c) são nulos. Uma ilustração para
20 um ciclo de histerese com relação ao diâmetro médio das partículas é apresentado na Figura
21 19, incluindo a curva de histerese de materiais superparamagnéticos.
22



1
 2 **Figura 19.** Relação entre Curvas de histerese e diâmetro das partículas. (Em vermelho)
 3 Partícula superparamagnética e (em verde) ferromagnética. (Em azul) é apresentado a
 4 transição entre o *single-domain* e *multidomain*.⁷²

5
 6 A Figura 19 apresenta a relação entre as curvas de histerese e o diâmetro médio. Em
 7 materiais superparamagnéticos, o diâmetro das partículas proporciona a formação de
 8 monodomínios e é possível observar a ausência de magnetização de remanência bem como
 9 campo coercitivo, como dito anteriormente. Por outro lado, para materiais ferromagnéticos
 10 com diâmetro médio suficientemente grande para resultar múltiplos domínios, a magnetização
 11 de remanência e a coercividade são diferentes de zero. Além disso, a Figura 19 mostra o
 12 ponto determinante para a mudança deste comportamento que é definido como diâmetro
 13 superparamagnético (D_{sp}), a partir do qual as partículas tendem a formar curvas de histerese
 14 mais largas.

15 **Propriedades Magnéticas das Ferritas**

16 As ferritas do tipo espinélio foram os primeiros materiais a partir dos quais a existência
 17 do ferrimagnetismo foi comprovada, tendo sido muito estudada por Néel (1948).⁷³ Estas
 18 ferritas eram classificadas como materiais ferromagnéticos, no entanto, esta teoria se mostrou
 19 incompleta quanto às propriedades peculiares dos espinélios.

20 A teoria desenvolvida por Néel propõe que a grande distância entre íons de oxigênio,
 21 entre os cátions metálicos paramagnéticos, situados nos sítios octaédricos e tetraédricos,

1 eliminava o contato direto entre os seus orbitais, resultando em interações fracas entre as
2 espécies. No entanto, interações fortes, conhecidas como super troca – interação entre o
3 orbital d metálico e o orbital p do oxigênio – são observadas, o que gera um momento
4 magnético resultante elevado.

5 As interações de super troca entre as sub-redes cristalinas induzem o ordenamento
6 anti-paralelo, uma vez que a magnetita apresenta estrutura espinélio inverso, conduzindo ao
7 comportamento antiferromagnético. Entretanto, pela desigualdade de magnitude de sítios
8 octaédricos e tetraédricos, as ferritas assumem o ferrimagnetismo (como pode ser visto na
9 Fig.17).⁷⁴

10

11 **2.8 Modificação Superficial das Nanopartículas Magnéticas**

12 A modificação superficial das NPM é amplamente empregada almejando elevar a
13 interação destas partículas inorgânicas com solventes ou meios que apresentam, inicialmente,
14 baixa compatibilidade com este material inorgânico.⁷⁵

15 A estabilidade de um sistema coloidal é atingida a partir do equilíbrio entre as forças
16 atrativas e repulsivas. Em sistemas nos quais estão envolvidos a dispersão de partículas
17 magnéticas, como no caso de NPM, além de forças de atração (Van der Waals e London),
18 ainda observa-se forças de natureza magnética, que contribuem para a instabilidade do
19 sistema. Além disso, as partículas devem ter diâmetros reduzidos, em escala nanométrica, de
20 modo que o movimento browniano possa compensar a tendência termodinâmica de
21 aglomeração, favorecendo a estabilidade da dispersão.⁶⁹

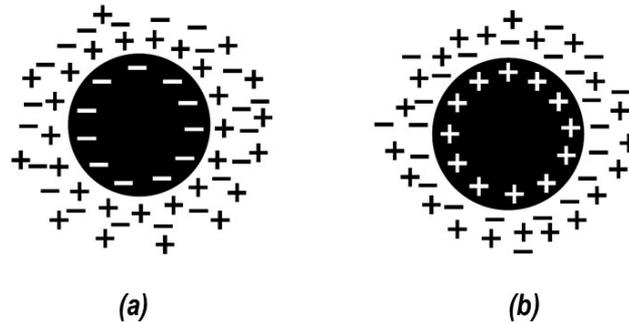
22 Neste sentido, a estratégia mais empregada que busca aumentar as forças repulsivas, e
23 assim, estabilizar o sistema, bem como aumentar a afinidade das NPM com o solvente
24 carreador, é o condicionamento superficial das NPM, minimizando os fenômenos de
25 aglomeração e sedimentação que conferem instabilidade ao sistema.

26 O modelo da dupla camada elétrica (EDL), mais conhecido por *electric double layer*,
27 assim como o modelo de surfactação, compreendem os principais métodos de
28 condicionamento das superfícies das NPM.⁷⁶

29 **Modelo de EDL (Electric Double-Layered)**

30 O modelo da dupla camada elétrica baseia-se no carregamento superficial das NPM
31 com o objetivo de facilitar a dispersão destas partículas em meios polares. A natureza da
32 carga superficial pode ser controlada mediante a manipulação do pH. Em sistemas nos quais o
33 $\text{pH} < 7$, a superfície das NPM estará carregada positivamente. Por outro lado, em sistemas

1 alcalinos, cujo $\text{pH} > 7$, a carga superficial das NPM será negativa, como apresentado na
 2 Figura 20.



3
 4 **Figura 20.** Representação do modelo de EDL para (a) $\text{pH} < 7$ e (b) $\text{pH} > 7$.

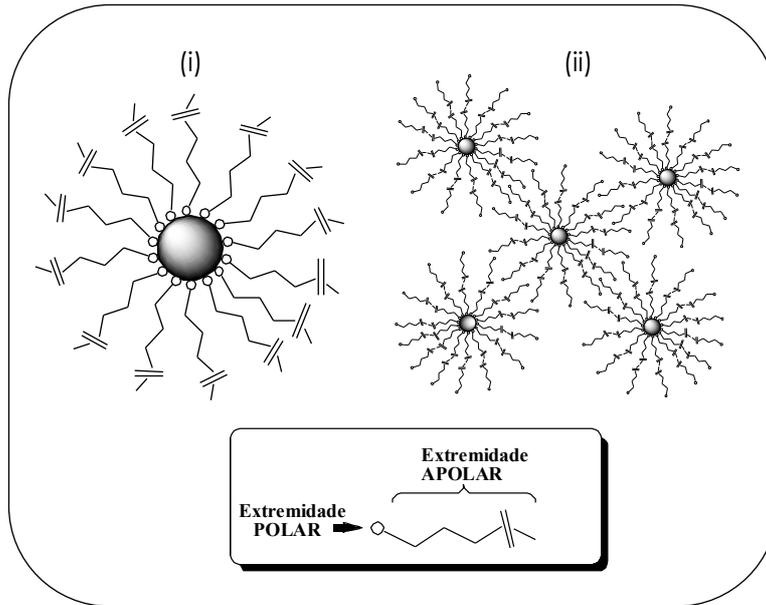
5
 6 Em um determinado ponto, que é definido como ponto de carga zero (PZC), a
 7 densidade de carga superficial é praticamente nula, acarretando na aglomeração e
 8 desestabilização do sistema, uma vez que as forças de atração interpartículas superam as
 9 forças de repulsão.⁷⁷ Esse modelo de condicionamento superficial proporciona a dispersão das
 10 NPM em solventes polares como a água.

11 **Modelo de Surfatação**

12 Diferentemente do modelo da dupla camada elétrica, no modelo de modificação
 13 superficial por surfatação, a adsorção do material orgânico ocorre através de ligações
 14 químicas (quimiosorção) – tais como grupo carboxilato-metal ou silano-metal – de moléculas
 15 com cadeias longas à superfície dos cristais. Na literatura, observa-se ao menos dois tipos de
 16 surfatação: a de moléculas orgânicas com cadeias longas neutras e a de polieletrólitos
 17 (cadeias orgânicas longas com cargas).

18 No primeiro método, a interação NPM-molécula orgânica ocorre por meio da
 19 extremidade polar. Consequentemente, a extremidade apolar, que permanece livre, interage
 20 com as cadeias carbônicas do solvente, bem como introduz um efeito de impedimento
 21 estérico, o que dificulta a possível agregação e/ou sedimentação das NPM. Na Figura 21 é
 22 apresentado um esquema simplificado do modelo de surfatação com moléculas orgânicas
 23 neutras.

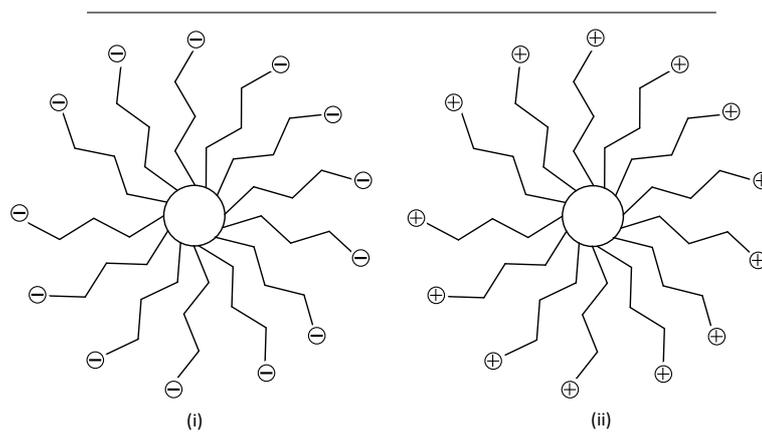
24



1
2 **Figura 21.** Representação do modelo de surfactação para (i) NPM com moléculas orgânicas
3 neutras e (ii) interação entre partícula/surfactada-partícula/surfactada.

4
5 A segunda delas é caracterizada pela adsorção química de uma molécula orgânica
6 carregada positivamente ou negativamente, como ilustrado na Figura 22. Dessa forma, além
7 da modificação superficial promover a intensificação do impedimento estérico ainda provoca
8 o impedimento eletrostático.

9



10
11 **Figura 22.** Ilustração do método de surfactação das NPM com moléculas orgânicas
12 carregadas (i) negativamente e (ii) positivamente.

13

14 A primeira metodologia é empregada nos casos em que o sistema é à base de solventes
15 apolares (modelo surfactação por moléculas orgânicas neutras). Em contrapartida, o segundo
16 modelo é mais viável em situações cujo solvente carreador utilizado apresenta natureza polar.

2.9 Nanocompósitos Magnéticos

Na literatura, é possível encontrar diversas definições para materiais nanocompósitos. De acordo com Campbell,⁷⁸ compósitos são materiais formados por dois ou mais componentes com o objetivo de aperfeiçoar uma propriedade pré-existente ou até mesmo desenvolver uma nova propriedade, uma vez que a combinação de características distintas podem resultar na formação de materiais com propriedades bastante singulares.

Os materiais compósitos são formados por duas fases: a fase contínua ou aglomerante que é chamada de matriz e a fase dispersa, a qual é definida como reforçante ou carga. A função da fase aglomerante consiste em manter a fase dispersa unida, permitindo transmitir a e estas, suas características. Já a fase dispersa pode ser empregada para suportar os carregamentos transmitidos pela matriz ou conferir propriedades como: térmicas, elétricas, magnéticas, etc. Nos casos em que as cargas presentes nestes materiais híbridos, como também são conhecidos, se apresentam em escala nanométrica (*ca.* 1 e 100 nm), os compósitos podem ser classificados como nanocompósitos.⁷⁹

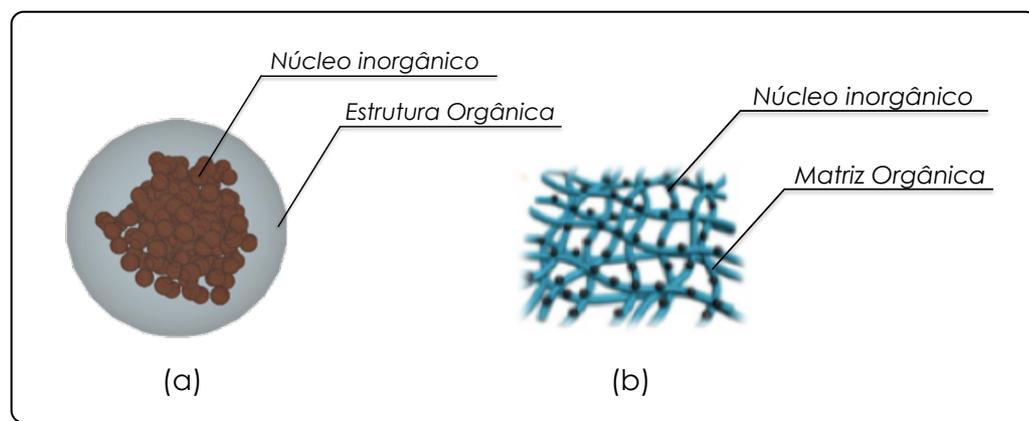
Em especial, uma classe desses materiais híbridos que apresenta elevado potencial tecnológico são os nanocompósitos do tipo magneto-poliméricos. Estes materiais exibem papel destacável por apresentar grande afinidade com sistemas biológicos e variação de comportamento magnético, de acordo com ação de campos magnéticos. As nanopartículas magnéticas além de conferir comportamento magnético ao material, geralmente, conferem maior rigidez e resistência ao nanocompósito. Embora pesquisas envolvendo materiais magneto-poliméricos sejam recentes, as NPMs, por sua vez, foram exaustivamente investigadas por vários grupos de pesquisa devido à sua versatilidade e elevada possibilidade de modificação superficial.⁸⁰ Elas apresentam uma ampla possibilidade de aplicações, tais como contraste de imagem para ressonância magnética nuclear (MRI)⁸¹, vetorização de drogas⁸², hipertermia^{83,84}, embolização endovascular⁸⁵, aplicações biológicas e ambientais⁸⁶ e catálise⁸⁷. Em 2012, um trabalho de revisão sobre a síntese e aplicações das NPMs foi publicado tendo como foco os métodos que empregam alguns princípios da química verde⁸⁸.

Neves e colaboradores relataram a obtenção de nanocompósitos magnéticos constituídos pela incorporação, *in situ*, de Fe₃O₄ modificada superficialmente com ácido oleico em poliestireno via processo de polimerização em suspensão.⁸⁹ Em outro trabalho do mesmo grupo, Ferreira *et al.*⁸⁵ relataram a obtenção de compósitos magnéticos baseados na incorporação da magnetita em poli(acetato de vinila)/poli(álcool de vinila) com o objetivo de utilizar este material na embolização intravascular.

1 Araujo *et al.* (2015)⁹⁰ e Feuser e colaboradores (2015)⁹¹ apresentaram em seus
2 trabalhos o desenvolvimento de nanocompósitos do tipo magneto-poliméricos com aplicações
3 biomédicas. De acordo com o trabalho de Feuser, o nanomaterial magneto-polimérico
4 apresentou citotoxicidade desprezível e elevada biocompatibilidade.

5 Além disso, Horák,⁹² em seu artigo de revisão, aborda a síntese de compósitos que
6 consistiam no recobrimento de nano/micropartículas magnéticas com compostos de elevadas
7 ou baixas massas molares poliestireno e poli(metacrilato de metila) para uso em biomedicina
8 assim como na separação de substâncias tóxicas presentes no meio ambiente.

9 Estes materiais são extremamente interessantes, como descritos em inúmeros trabalhos
10 observados na literatura, uma vez que associam as propriedades magnéticas das nanoferritas
11 magnéticas e as características poliméricas (elastoméricas, termorrígidas ou termoplásticas),
12 de acordo com o polímero empregado. A Figura 23 apresenta um esquema de possíveis
13 estruturas de um nanocompósito magneto-polimérico. Além da aplicação destes materiais na
14 biomedicina, eles apresentam elevado interesse nas indústrias farmacêutica, de cosméticos, de
15 tintas, etc.⁹³⁻⁹⁵



17
18 **Figura 23.** Representação de um nanocompósito do tipo (a) núcleo magnético e casca
19 polimérica e (b) nanopartículas magnéticas incorporadas em uma matriz polimérica.

20
21 Como citado anteriormente nos outros trabalhos, diversas rotas sintéticas são empregadas na
22 obtenção desses materiais nanocompósitos magnéticos. No entanto, de acordo com
23 Landfester,⁹⁶ a técnica de miniemulsão é uma rota extremamente promissora na obtenção de
24 materiais híbridos do tipo inorgânico/polímero. O mecanismo especial de nucleação e o
25 crescimento de partículas híbridas são os principais fatores no controle da morfologia.⁹⁷ Dessa
26 forma, são encontrados na literatura vários tipos de abordagens na síntese de nanocompósitos

1 magnéticos, nas quais são empregados processos de miniemulsão e suas variações. Como
2 exemplos podem ser citados processos empregando polimerização em emulsão convencional
3 (Xu et al., 2002),⁹⁸ polimerização em emulsão *soapless* (Sacanna et al., 2006),⁹⁹
4 polimerização em miniemulsão (Gong et al., 2009),¹⁰⁰ polimerização em emulsão inversa
5 (Hong et al 2009, Chen et al 2008),^{101,102} polimerização radicalar controlada por transferência
6 de átomo (ATRP) (Wang et al., 2003)¹⁰³, etc.

7 É possível encontrar inúmeros trabalhos na literatura científica nos quais são
8 empregados a técnica de miniemulsão no desenvolvimento de nanomateriais magnéticos
9 híbridos, como por exemplo, no estudo realizado por Feuser e colaboradores.¹⁰⁴ Neste
10 trabalho, os autores relataram o encapsulamento de nanopartículas magnéticas em
11 poli(metacrilato de metila) (PMMA) via minimemulsão. As partículas magneto-poliméricas
12 obtidas (MNPs-PMMA) apresentaram diâmetro médio de *ca.* 100 nm. Como as MNPs-
13 PMMA não apresentaram citotoxicidade, os autores propõem sua aplicação no tratamento de
14 hipertermia.

15 Mahdavian e co-autores¹⁰⁵ descreveram o encapsulamento de nanopartículas de óxido
16 de ferro no copolímero de estireno-butacrilato via polimerização em miniemulsão. Segundo
17 os autores, o copolímero magnético apresentou alto teor de óxido de ferro encapsulado
18 (aproximadamente 32% em relação ao polímero).

19 Li *et al.*¹⁰⁶ desenvolveram um nanocompósito superparamagnético
20 (poliestireno/Fe₃O₄@SiO₂) utilizando uma combinação entre as técnicas de miniemulsão e
21 sol-gel. O nanocompósito do tipo *yolk/shell* (YSNs) é composto por um núcleo polimérico
22 (poliestireno) e uma casca magnética funcionalizada (Fe₃O₄@SiO₂).

23

24 **2.10 Polímeros derivados de óleos vegetais**

25 A possibilidade em obter materiais com diferentes propriedades, assim como a
26 capacidade em modificar as propriedades dos polímeros convencionais, conferiu aos óleos
27 vegetais notável função na química de polímeros.¹⁰⁷ Diversas pesquisas têm reportado sua
28 utilização em áreas como tintas e revestimentos,¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ adesivos, termoplásticos¹¹⁰ e, com
29 destaque na área biomédica.^{109,111-113} Propriedades como baixa toxicidade,
30 biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixo custo de produção, contribuí para o aumento
31 das aplicações envolvendo eco-materiais, tornando-os extremamente promissores.^{112,114,115}

32 Gobin *et al.*¹¹⁶ sintetizaram um poliéster derivado do óleo da semente do brócolis que exibia
33 características semelhantes a borracha e temperaturas de transição vítrea baixas. Stemmelen *et*

1 *al.*¹¹⁷ no qual relatam o desenvolvimento de diaminas de óleo vegetal, por acoplamento tiol-
2 eno com cloridrato de cisteamina. A aplicação deste material proposta pelos pesquisadores é
3 em processos de cura com óleo de linhaça epoxidado comercial.

4 Uma importante área de aplicação dos polímeros baseados em óleos vegetais é na de
5 adesivos, resinas e pinturas e uma vez que se observa o crescimento na demanda nestas áreas,
6 o número de estudos nos quais o objetivo principal é desenvolver materiais a base de fontes
7 renováveis têm crescido significativamente, em razão do alto poder tecnológico desses bio-
8 materiais. Estes polímeros derivados de óleos vegetais exibem características compatíveis e
9 excelentes propriedades com adesivos sensíveis à pressão (PSAs) e muitos materiais
10 empregados nestas áreas.¹¹⁸⁻¹²⁰

11 Vendamme e colaboradores¹²¹ desenvolveram PSAs baseados em hidroxil-poliéster
12 utilizando dímeros de ácidos graxos e diois, oriundos do óleo de soja combinados com
13 anidrido maleico. O biopolímero mostrou boa biocompatibilidade e propriedades adequadas
14 para aplicação como PSA.

15 Ahn *et al.*¹²² desenvolveram um PSA à base de óleo de soja epoxidado e
16 di-hidroxilado. Foi relatado pelos pesquisadores que o material apresentou boas propriedades
17 de adesão e algumas semelhanças com os produtos comerciais. Também observaram que o
18 polímero apresentava estabilidade térmica e propriedades ópticas apropriadas.

19 Além de adesivos, a indústria de revestimento também tem estimulado o
20 desenvolvimento de materiais a base de óleos vegetais como observado no trabalho de
21 Shah *et al.*¹²⁰. Neste trabalho, os autores reportam a síntese e caracterização de uma resina
22 epoxi à base de água a partir de óleo de linhaça. Segundo o estudo, esta resina apresentou boa
23 dureza, resistência ao impacto, flexibilidade e estabilidade térmica, bem como características
24 compatíveis e adequadas para ser usadas como resinas comerciais.

25 Suarez e co-autores¹²³ sintetizaram resinas a partir do bio-óleo de soja na presença de
26 um catalisador formado por um complexo de níquel-óleo de palma empregando a
27 polimerização térmica. Eles propuseram a utilização deste material como aglutinante em
28 tintas de impressão.

29 Considerando os materiais magneto-poliméricos, recentemente, trabalhos científicos
30 abordando o desenvolvimento de nanocompósitos desta natureza utilizando, para isto,
31 monômeros derivados de fontes renováveis, têm despertado elevado interesse devido às atuais
32 políticas de desenvolvimento sustentável. Os (co)polímeros de natureza biológica apresentam
33 baixo custo, biodegradabilidade, biocompatibilidade e propriedades distintas quando

1 comparados aos polímeros comerciais.^{112,115}

2 Dentre os trabalhos publicados na literatura envolvendo síntese de nanomateriais do
3 tipo magneto-poliméricos, uma reduzida quantidade fez o uso de óleos vegetais como
4 matéria-prima. Jacintho *et al.*¹²⁴ obtiveram um compósito homogêneo constituído de NPMs
5 de CoFe_2O_4 modificadas com ácido ricinoleico (AR) – obtido a partir do óleo de mamona
6 comercial (*Ricinus communis*) – e dispersas em poli(isopreno).

7 Peres *et al.*¹²⁵ relataram a obtenção do AR a partir de óleo de ricino, o qual foi
8 utilizado na modificação superficial das NPMs de Fe_3O_4 para ser utilizado na síntese de
9 poliésteres magnéticos baseados no ácido ricinoleico. Segundo os pesquisadores, o conteúdo
10 de material magnético incorporado no poliéster foi de 1,9% (m/m).

11 Meiorin e co-autores¹²⁶ investigaram o efeito da incorporação de nanopartículas de
12 Fe_3O_4 no copolímero composto de estireno e óleo de tungue. Conforme relatado pelos
13 autores, a incorporação de NPMs tornou o material mais duro e reduziu a propriedade de
14 deformação.

15 No entanto, precebe-se uma pequena ou, até mesmo, a ausência de trabalhos que
16 retratam a obtenção de polímeros magnéticos derivados de óleos vegetais empregando como
17 agente modificador de superfície das nanopartículas magnéticas o mesmo monômero utilizado
18 na obtenção da matriz polimérica. Da mesma forma, inexistem trabalhos na literatura
19 relatando o desenvolvimento destes nanocompósitos magnéticos baseados em óleos vegetais
20 em meio de miniemulsão.

21

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

CAPÍTULO 3

Procedimiento Experimental

3 Procedimento Experimental

3.1 Síntese e Modificação Estrutural dos monômeros derivados dos óleos vegetais

Os monômeros derivados de óleos vegetais empregados neste trabalho foram obtidos em três etapas, de acordo com o esquema apresentado na Figura 24. A primeira delas consistiu na obtenção dos ácidos graxos e éster metílico do óleo de mamona e soja, respectivamente. A modificação estrutural consistiu na epoxidação das espécies obtidas na primeira etapa, assim como na abertura do anel oxirânico na presença de ácido acrílico. Estas três etapas serão descritas, detalhadamente, nos tópicos a seguir.

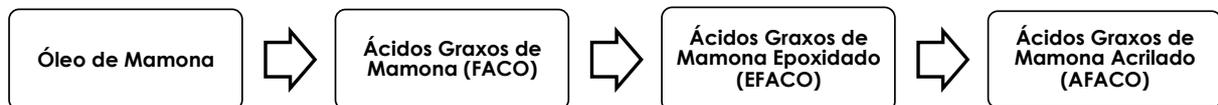


Figura 24. Fluxograma da obtenção do AFACO.

3.1.1 Síntese do Ácido Ricinoleico derivado do óleo de mamona Acrilado (AFACO)

Reagentes: NaOH ($\geq 98\%$, SIGMA-ALDRICH), metanol (99%, LAURYLALAB), óleo de soja (SIGMA-ALDRICH), ácido fórmico (SIGMA-ALDRICH), H_2O_2 (35%) (ACROS-ORGANICS), éter dietílico (SIGMA-ALDRICH), 1,2-dicloroetano (SIGMA-ALDRICH), $NaHCO_3$ (ACROS-ORGANICS), ácido acrílico (SIGMA-ALDRICH) e Hidroquinona (99%, ACROS-ORGANICS) foram usados como recebidos. O acrilato de etila foi fornecido pela SIGMA-ALDRICH e peróxido de benzoíla (PBO) ($> 98\%$, SIGMA-ALDRICH).

Obtenção do Ácido Ricinoleico derivado do óleo de mamona

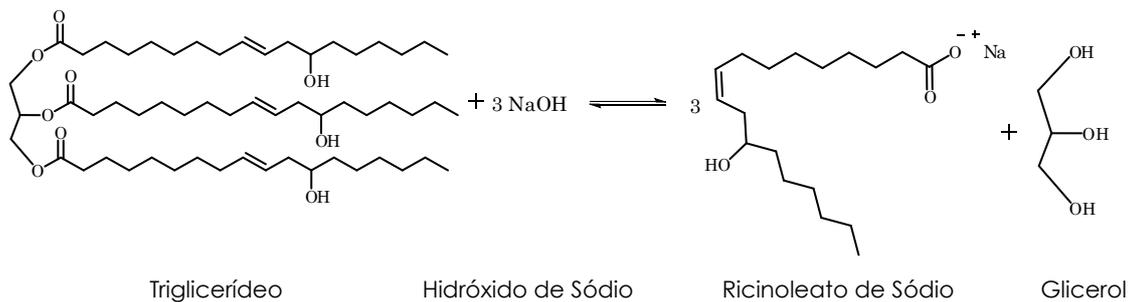
O ácido ricinoleico foi obtido seguindo procedimento difundido na literatura,¹²⁷ o qual consiste na (i) saponificação do óleo de mamona com base concentrada (NaOH) e posterior

1 (ii) acidificação, com HCl concentrado, do sal proveniente da etapa de saponificação, como
 2 detalhado abaixo.

3 i) Saponificação do Óleo de Mamona

4 De acordo com a reação abaixo, na proporção molar de 1:3, respectivamente, o óleo de
 5 mamona foi adicionado à uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de
 6 3 M, resultando na formação do sal de ácido graxo (ricinoleato de sódio) e propano-1,2,3-triol
 7 (glicerol), conforme o esquema reacional descrito na Figura 25.

8



9

10

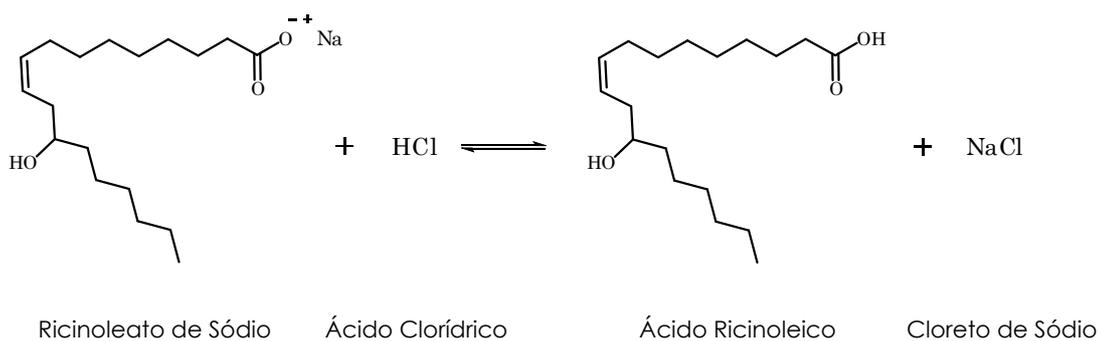
Figura 25. Reação de saponificação do óleo de mamona.

11

12 ii) Acidificação do sal obtido a partir da reação de saponificação

13 O processo de acidificação do sal obtido na etapa de saponificação consistiu na adição
 14 lenta do sal de ácido graxo a uma solução concentrada de ácido clorídrico, previamente
 15 aquecida a 70 °C. A Figura 26 apresenta a reação de protonação do sal ricinoleato de sódio.

16



17

18

Figura 26. Reação de acidificação do ricinoleato de sódio.

19

20 O produto obtido foi solubilizado em diclorometano e purificado com água quente e
 21 sulfato de magnésio (MgSO₄.7H₂O) e permaneceu sob vácuo por 48h.

1 **Modificação estrutural do Ácido Graxo de Mamona**

2 O ácido ricinoleico obtido foi modificado por meio de duas etapas: i) epoxidação e ii)
3 abertura do anel oxirânico;

4 i) Epoxidação do Ácido Graxo de Mamona (EFACO)

5 A etapa de epoxidação baseia-se na reação da insaturação presente no ácido graxo de
6 mamona com um perácido orgânico, obtido *in situ*, dando origem ao anel oxirânico.¹²⁸ O
7 perácido orgânico foi obtido como resultado da reação do ácido fórmico com o peróxido de
8 hidrogênio, como representado na Figura 27.

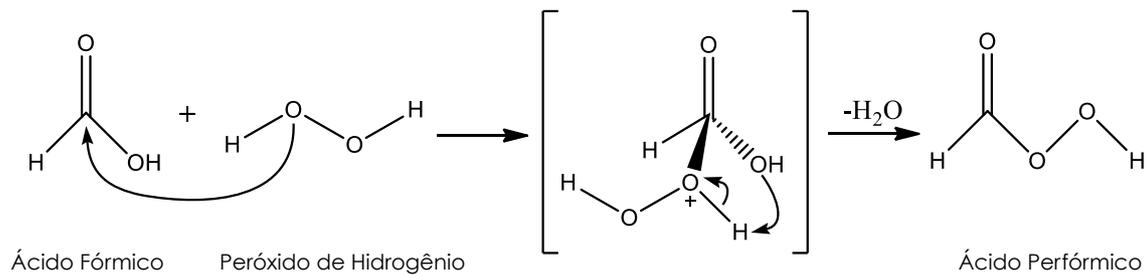


Figura 27. Representação reacional de formação do ácido perfórmico.

O ácido fórmico foi colocado para reagir em um reator de 500 mL (vide Figura 28) com o ácido ricinoleico na presença de 40 g de tolueno à temperatura de 55 °C sob agitação vigorosa. Ao atingir a temperatura desejada, foi gotejado peróxido de hidrogênio durante 1h e o sistema permaneceu nesta temperatura sob agitação por mais 12h.

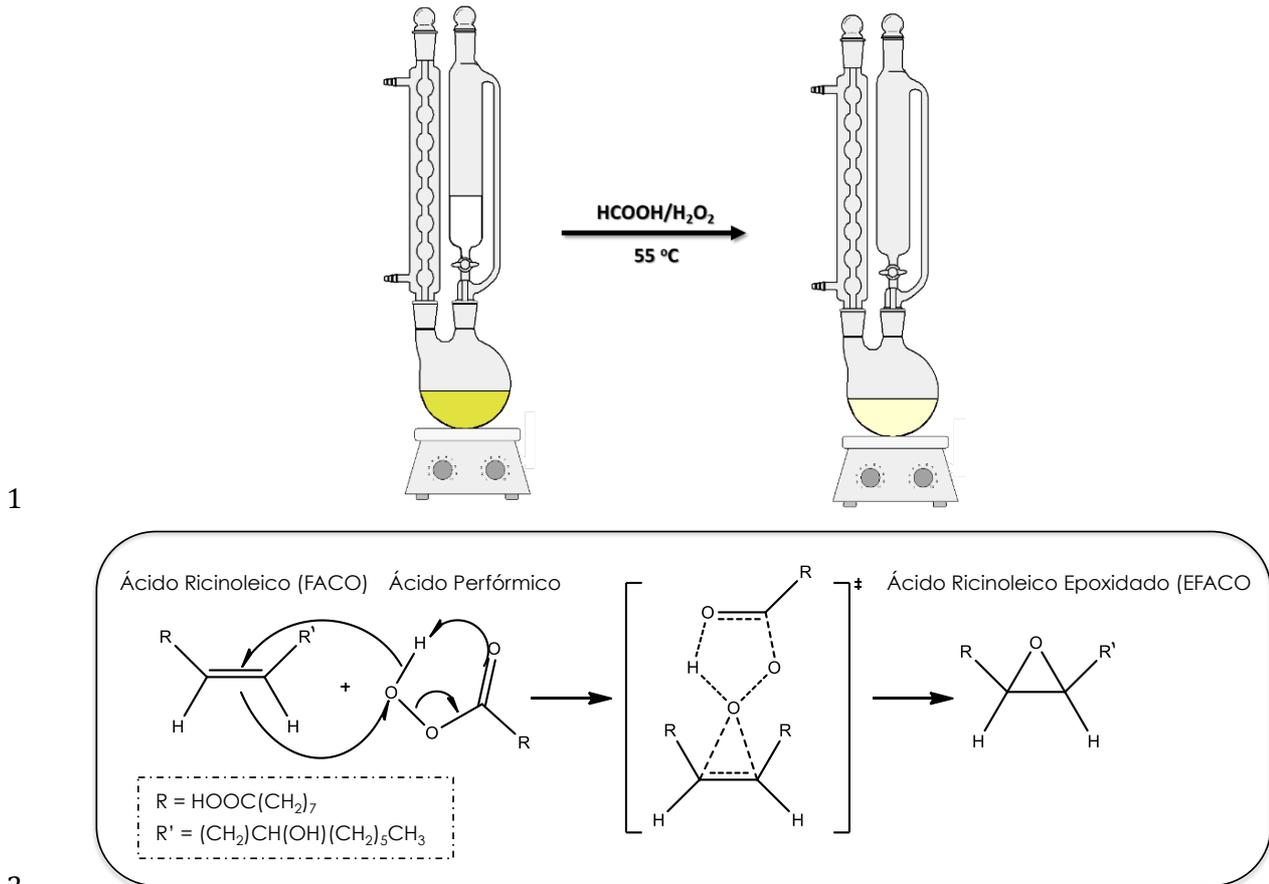


Figura 28. Montagem experimental da reação de epoxidação do ácido ricinoleico e representação química reacional.¹²⁹

O produto resultante apresentou uma coloração amarela-esbranquiçada e elevada viscosidade. O EFACO foi lavado com água à temperatura de 60 °C, solução saturada de NaHCO₃ e deixado sob vácuo por 12 h.

ii) Acrilação do Ácido Graxo de Mamona Epoxidado (AFACO)

A reação de acrilação é caracterizada pela abertura do anel oxirânico catalisada pelo ácido acrílico.¹³⁰ Em um reator de vidro, o EFACO (sintetizado na etapa de epoxidação) foi colocado em contato com o ácido acrílico na presença da hidroquinona. A reação química que originou o ácido graxo de mamona acrilado (AFACO) é apresentada na Figura 29.

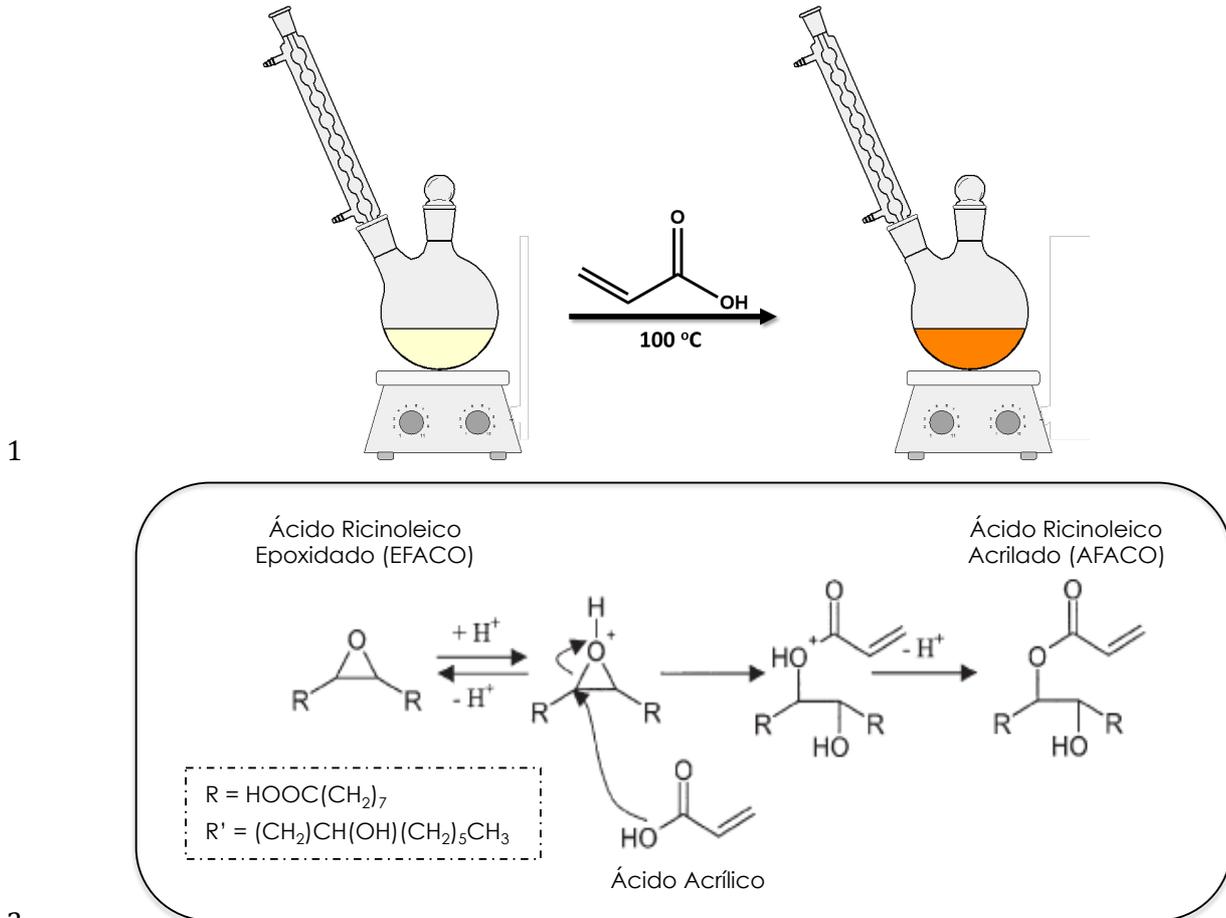


Figura 29. Reação de abertura do anel oxirânico com ácido acrílico.

3.1.2 Síntese do Éster Metílico Acrilado derivado do óleo de soja (AFAME)

Neste tópico serão descritos os procedimentos experimentais para sintetizar o monômero éster metílico dos ácidos graxos de soja (AFAME) empregado na polimerização em miniemulsão, de acordo com fluxograma apresentado na Figura 30.

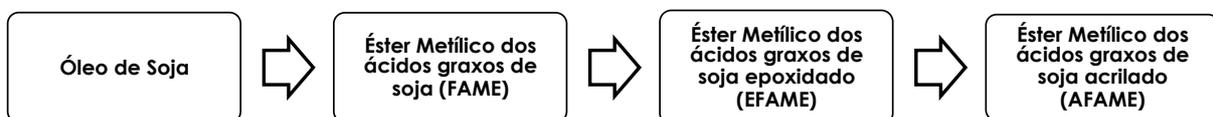
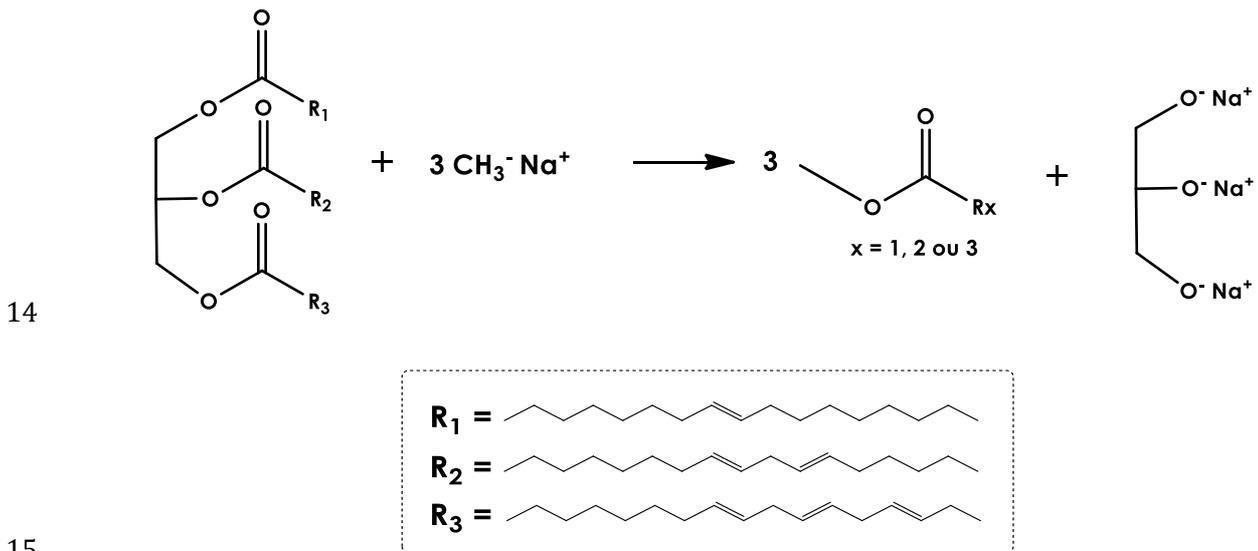


Figura 30. Fluxograma representacional das etapas da síntese do AFAME.

1 **Reagentes:** NaOH ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), metanol (99%, Laurylab), óleo de soja (Sigma-
 2 Aldrich), ácido fórmico (Sigma-Aldrich), H_2O_2 (35%) (Acros-Organics), éter dietílico
 3 (Sigma-Aldrich), Bicarbonato de Sódio ($NaHCO_3$) (Sigma-Aldrich), 1,2-dicloroetano (Sigma-
 4 Aldrich), $NaHCO_3$ (Acros-Organics), ácido acrílico (Sigma-Aldrich) e Hidroquinona (99%,
 5 Acros-Organics), estireno (Sigma-Aldrich), hexadecano (Fisher-Scientific) e 2, 2'-Azobis (2-
 6 metilpropionitrila) (AIBN) ($> 98\%$, Sigma-Aldrich).

7 **Síntese do Éster Metílico derivado do óleo de soja (FAME)**

8 A síntese do AFAME foi realizada em três etapas, como representado na Figura 31.
 9 Em primeiro lugar, a síntese do éster metílico do óleo de soja (FAME) foi realizada como
 10 descrito por Aransiola e colaboradores.¹³¹ O óleo de soja reagiu com metanol na presença de
 11 catalisador básico (NaOH) durante três horas (ver o esquema da Figura 31). Em seguida, o
 12 produto foi purificado utilizando água destilada, solução saturada de bicarbonato de sódio e,
 13 por fim, filtrado em uma coluna de alumina básica.



16 **Figura 31.** Esquema reacional da transesterificação do óleo de soja.

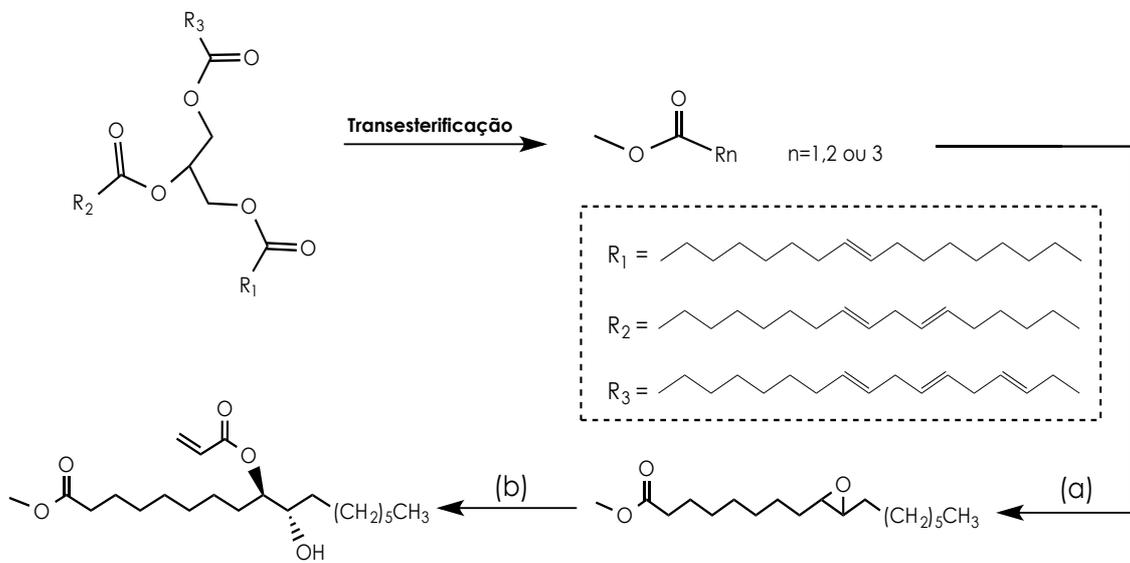
17

18 **Modificação estrutural do éster metílico derivado do óleo de soja**

19 Após obtenção do FAME, realizou-se sua epoxidação usando ácido perfórmico
 20 formado *in situ*.¹³² Uma mistura de FAME solubilizado em 1, 2-dicloroetano e ácido fórmico
 21 foi aquecida a $45^\circ C$ e mantida em um reator de vidro de 250 mL sob agitação vigorosa. Ao
 22 atingir o equilíbrio térmico, peróxido de hidrogênio H_2O_2 (35%) foi adicionado gota-a-gota ao
 23 sistema durante 1h. A reação foi mantida sob agitação vigorosa por 12h. Finalmente, o FAME

1 epoxidado (EFAME) foi extraído com éter dietílico. O produto foi lavado com água destilada
 2 e bicarbonato de sódio até pH básico.

3 A última etapa consistiu na abertura do anel oxirânico catalisada por ácido acrílico.¹³³
 4 EFAME foi mantido em um reator de vidro de 250 mL e aquecido até 75°C. Em um
 5 Erlenmeyer, ácido acrílico e hidroquinona foram aquecidos até atingir a mesma temperatura.
 6 Neste ponto, a solução contendo ácido acrílico foi adicionada lentamente ao EFAME e
 7 mantida sob agitação vigorosa por 8h. O procedimento utilizado na purificação do ester
 8 metílico acrilado (AFAME) foi idêntico ao empregado no EFAME.



9
 10 **Figura 32.** Representação das reações químicas: (a) Epoxidação do FAME, (b) Abertura do
 11 anel oxirânico catalisada por ácido acrílico.

13 3.2 Síntese e Modificação superficial das NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

15 3.2.1 Síntese das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via oxidação térmica e 16 modificação superficial com AFACO ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AFACO}$)

17 *Síntese das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$*

18 As ferritas magnéticas utilizadas para o desenvolvimento dos materiais magneto-
 19 poliméricos foram obtidas de acordo com o método proposto por Massart e colaboradores.¹³⁴
 20 Tal procedimento consiste na co-precipitação química dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , para a
 21 formação da Fe_3O_4 . A magnetita obtida foi submetida a uma oxidação térmica – permaneceu
 22 na estufa a 200 °C por 16h – proporcionando a formação da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

1 ***Modificação superficial das nanopartículas magnéticas***

2 As NPMs foram modificadas de acordo com o procedimentos encontrados na
3 literatura,⁸⁹ no qual 5 g do óxido de ferro foram dispersos em meio ácido aquoso (pH=3). A
4 dispersão magnética permaneceu sob agitação vigorosa e aquecimento até 85 °C. O AFACO
5 foi adicionado lentamente à dispersão, levando a formação de um aglomerado o qual
6 apresentou baixa interação com a água, o que facilitou na separação e lavagem do material
7 obtido. As nanopartículas foram lavadas diversas vezes com etanol e acetona, bem como
8 foram colocadas em contato com acetona e deixadas em um banho de ultrassom por
9 aproximadamente 30 minutos. Esse procedimento foi repetido por três vezes para garantir que
10 todo AFACO não complexado à superfície das NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

11

12 **3.2.2 Síntese das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via oxidação química e** 13 **Modificação superficial com Ácido Oleico ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$)**

14 **i. Síntese de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via oxidação química:** A maguema foi obtida pelo método de co-
15 precipitação seguida pela oxidação química empregando HNO_3 concentrado.¹³⁵ Uma solução
16 contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} (proporção molar de 1:2, respectivamente) foi preparada pela dissolução
17 de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e aquecida a 60 °C. Em um béquer de 2L, foi
18 preparado 625 mL de uma solução de NaOH 2M. A solução permaneceu sob agitação
19 mecânica vigorosa e foi aquecida a 60 ° C. Ao atingir o equilíbrio térmico, a solução
20 contendo íons de ferro foi adicionada, rapidamente, à solução alcalina, formando um
21 precipitado preto. O sistema permaneceu durante uma hora sob agitação vigorosa. Após parar
22 a agitação, o precipitado preto foi separado com auxílio de um ímã e foi lavado com três
23 vezes com água destilada, três vezes com etanol e mais três vezes acetona.

24 Em seguida, o precipitado preto foi mantido em contato com HNO_3 concentrado
25 durante uma hora. Por fim, observou-se a formação de um precipitado marrom. Ele foi
26 magneticamente separado e lavado com acetona.

27 **ii. Síntese de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@OA}$:** As NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram re-dispersas em água destilada
28 com pH ácido sob agitação mecânica vigorosa. O sistema foi aquecido à 75 ° C e ao atingir
29 esta temperatura, o ácido oleico foi lentamente adicionado à dispersão. Ao adicionar
30 2 ml de ácido oleico, a mistura foi mantida sob agitação durante duas horas. Em seguida, duas
31 fases foram observadas (água e óleo/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Com auxílio de um ímã, a fase contendo $\gamma\text{-}$
32 Fe_2O_3 foi separada e lavada várias vezes com etanol e acetona.

1 **3.3 Síntese do Poli(AE-co-AFACO)/g-Fe₂O₃ via Polimerização em massa.**

2 O poli(AE-co-AFACO)/g-Fe₂O₃ foi sintetizado em cinco etapas: (i) Síntese das NPMs,
3 (ii) Obtenção e Modificação do ácido ricinoleico derivado do óleo de mamona, (iii)
4 Modificação superficial das NPMs e (iv) Polimerização em massa na presença das NPMs. Os
5 tópicos abaixo detalham o processo de polimerização, bem como as técnicas de caracterização
6 empregadas.

7 ***Dispersão das ferritas magnéticas no AFACO***

8 Após o tratamento superficial, as NPMs de maguemita modificada com ácido graxo
9 acrilado (γ -Fe₂O₃@AFACO) foram dispersas em AFACO na proporção de 10% (m/m).

10 ***Síntese do Poli(AE-co-AFACO)/ γ Fe₂O₃***

11 A síntese do copolímero ocorreu em um reator de vidro com agitador magnético e
12 temperatura constante de 85 °C. O sistema de polimerização era composto por acrilato de etila
13 (monômero), dispersão de γ -Fe₂O₃@AFACO em AFACO (co-monômero) e iniciador
14 (peróxido de benzoíla - PBO).

15

16 **3.3.1 Técnicas de Caracterização**

17 As técnicas de caracterização foram utilizadas para avaliar a formação dos precursores
18 empregados na síntese do nanocompósito magnético, assim como identificar e determinar as
19 propriedades do copolímero obtido.

20 ***Análises de FTIR***

21 (i) γ -Fe₂O₃: As análises de FTIR-ATR foram realizadas em um equipamento Shimadzu
22 IR-Pretige21, utilizando aparato de ATR com cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe). Os
23 espectros foram registrados com 4 cm⁻¹ de resolução e 32 varreduras.

24 (ii) Poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃: As análises de FTIR foram realizadas em um
25 equipamento Shimadzu IR-Pretige21, utilizando aparato de ATR com cristal de Seleneto de
26 Zinco (ZnSe). Os espectros foram registrados com 4 cm⁻¹ de resolução e 32 varreduras. As
27 amostras analisadas eram filmes com espessura de 3 mm.

28 ***Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio***

29 Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H) foram obtidos
30 em equipamento modelo Varian Gemini 300 MHz situado no Instituto de Química, UnB. Os
31 deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados pelo
32 sinal do Tetrametilsilano (TMS) e Clorofórmio. 10 a 15 mg de amostra foi diluída em
33 aproximadamente 0,6 mL de clorofórmio deuterado.

1 ***Calorimetria de Escaneamento Diferencial (DSC)***

2 As curvas de DSC foram realizadas em um equipamento da Shimadzu Scientific
3 Instruments (modelo DSC-60), empregando em cada medida uma faixa de temperatura de -
4 100 a 200 °C, com rampa de temperatura de 10 °C/min e fluxo de N₂ de 50 mL/min. Foram
5 utilizadas amostras em pó (quando possíveis) com uma massa média de 8 – 10 mg. Os dados
6 obtidos a partir da segunda rampa de aquecimento foram utilizados para determinar a
7 temperatura de transição vítrea..

8 ***Termogravimetria Diferencial (DTG)***

9 Os termogramas obtidos foram realizados em um equipamento da Shimadzu Scientific
10 Instruments modelo DTG-60, com faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, com rampa de
11 aquecimento de 10 °C/min e fluxo de N₂ de 50 mL/min. Foi pesado uma massa média das
12 amostras em pó (quando possível) de 10 – 15 mg.

13 ***Espectroscopia Raman***

14 Os espectros Raman foram registrados em um equipamento Raman InVia da
15 Renishaw, equipado com um microscópio Leica, com uma objetiva de 50x, empregada para
16 focar o laser na amostra. Os espectros foram obtidos com lasers He/Ne refrigerado a ar, com
17 excitação em 632,8 nm (Spectra Physics). A resolução utilizada foi de 6 cm⁻¹.

18 ***Microscopia Eletrônica de Transmissão***

19 As análises de MET foram realizadas em um microscópio Philips CM200 operando
20 com uma voltagem de 100 kV, no Instituto de Biologia da UnB. As amostras foram
21 preparadas coletando-se uma gota de amostra suspensa em solvente adequado em um grid de
22 cobre revestida com filmes finos de carbono e Formvar (Ted Pella Inc.) e secas ao ar.

23 O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida de duas
24 dimensões de 300 nanopartículas com auxílio do *software* Image Tool 3.0.

25

26 **3.4 Polimerização em Miniemulsão - Síntese do Poli(est-co-AFAME)**

27 A fase orgânica foi pré-emulsificada na fase aquosa utilizando apenas agitação
28 magnética vigorosa. Posteriormente, a miniemulsão foi obtida com auxílio de um dispersor
29 ultrassônico de alta potência. Cabe ressaltar que estudos prévios foram realizados e os
30 resultados destes estudos estão apresentados na seção “Apêndice”.

31 ***i) Pré-emulsificação***

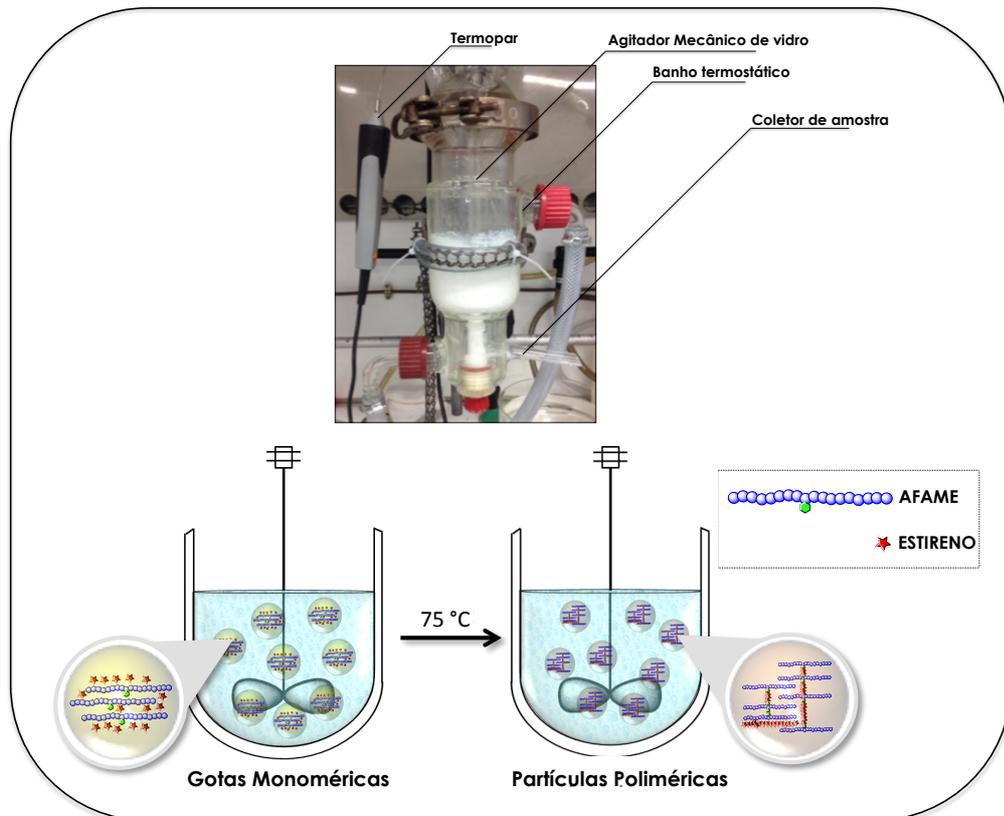
32 O AFAME foi solubilizado em estireno e a mistura foi mantida 24 h sob agitação
33 vigorosa à temperatura ambiente. Em seguida, 2% (m/m) do iniciador (2, 2'-azobis (2-

1 metilpropionitrila)) e hexadecano (co-surfactante) foram adicionados à fase orgânica. Ao
 2 mesmo tempo, uma solução aquosa de dodecil sulfato de sódio (SDS) foi mantida sob
 3 agitação vigorosa durante 30 minutos. Finalmente, a fase orgânica foi adicionada à fase
 4 aquosa e mantida durante 1 hora sob agitação vigorosa. É importante ressaltar que foram
 5 desenvolvidos sistemas de polimerização empregando teores de 0%, 5%, 25% e 50% de
 6 AFAME (m/m) no meio reacional.

7 *ii) Miniemulsão*

8 O sistema pré-emulsificado foi submetido a altas taxas de cisalhamento utilizando um
 9 disruptor ultrassom (750W), gerando as nanogotas. A polimerização em miniemulsão foi
 10 realizada em um reator de 250 mL (vide Figura 33) durante 4,5 horas usando um banho
 11 termostático integrado, mantido a 75°C. Durante a reação foram coletadas sete alíquotas para
 12 investigar o comportamento do sistema. Estudos de quantidade de iniciador e surfactante
 13 foram realizados e os gráficos estão mostrados ao fim do trabalho na seção apêndice (Figs.
 14 A6, A7 e A8).

15



16

17

18 **Figura 33.** Ilustração de (a) monômeros AFAME e estireno antes da polimerização e
 19 (b) partículas de Poli(Est-co-AFAME) com organização aleatória.

1 **3.4.1 Técnicas de Caracterização**

2 ***RMN¹H e FTIR***

3 A síntese do AFACO foi avaliada por RMN¹H (Bruker 400 MHz) assim como por
4 FTIR. Todas as amostras de RMN¹H foram diluídas em clorofórmio deuterado (CDCl₃).As
5 análises por espectroscopia FTIR-ATR foram realizadas em um equipamento Thermo
6 Scientific equipment (Nicolet iS 50) equipado com uma célula de ATR (Reflectância Total
7 Atenuada) com prisma de diamante. Os espectros foram registrados com 32 scans and
8 resolução de 4 cm⁻¹.

9 ***Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)***

10 Medidas de Espalhamento de Luz Dinâmica (DLS) foram realizadas em um
11 instrumento Nano Zetasizer Malvern. As análises do látex diluído foram realizadas em uma
12 cubeta de vidro em triplicatas.

13 ***Perfis de Conversão***

14 As curvas cinéticas foram construídas a partir de dados coletados durante o
15 experimento. Inicialmente, três amostras (um volume de aproximadamente 2-3 mL) foram
16 coletadas a cada 10 minutos. Após os três primeiros pontos, as amostras foram coletadas em
17 um intervalo de 30 minutos. Cada amostra coletada tinha sua massa medida e era mantida na
18 estufa a 100 °C por 24 h. Considerando a quantidade dos outros reagentes, tais como
19 surfactante, co-surfactante e iniciador, a conversão foi calculada

20 ***Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão***

21 As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram registradas em
22 um equipamento Philips CM120 electron microscope no Centre Technologique des
23 Microstructures (CTμ), Université Claude Bernard, Villeurbanne, France) operando em uma
24 voltagem de 100 kV. As amostras foram preparadas pela secagem de uma gota de amostra
25 diluída sobre um *grid* de cobre coberto de carbon e um filme de formivar. (Ted Pella, Inc.).
26 As amostras com teores elevados de AFAME exigiram a técnica de Cryo-MET.

27 A composição do Poli(Est-co-AFAME) foi determinada por RMN¹H (Bruker
28 600 MHz) utilizando como solvente clorofórmio deuterado.

29 ***Análises de TGA e DSC***

30 Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da Mettler-
31 Toledo. Durante a medida, purgou-se ar sintético com fluxo de 30 mL.min⁻¹ utilizando faixa
32 de temperatura de 25 °C a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As massas
33 médias das amostras foram de 10 – 15 mg.

1 As transições de fase do poli(Est-*co*-AFAME) foram determinadas empregando um
2 instrumento de calorimetria de escaneamento diferencial (DSC) (Mettler-Toledo), equipado
3 com uma unidade de resfriamento manual. O instrumento foi calibrado com padrões de Índio
4 e Zinco antes das medidas serem realizadas. Uma massa média de 10 – 15 mg foi selada em
5 um cadinho de alumínio (panela). As amostras foram resfriadas até -30 °C,
6 subsequentemente, aquecidas até 130 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob
7 fluxo de 30 mL.min⁻¹ de N₂.

8 ***Determinação do polímero insolúvel***

9 A determinação da quantidade de polímero insolúvel foi realizada por meio do método
10 de extração contínua via técnica de soxhlet, adaptada da norma da ASTM D2765-11.

11

12 **3.5 Encapsulamento de γ -Fe₂O₃ em Poli(estireno-*co*-AFAME) via** 13 **Miniemulsão.**

14 ***Materiais e Reagentes***

15 NaOH (≥ 98%, Sigma-Aldrich), FeCl₂.4H₂O (Sigma-Aldrich), FeCl₃.6H₂O (Sigma-Aldrich),
16 Etanol (99%, Laurylab), Acetona (99%, Laurylab), Metanol (99%, Laurylab), Óleo de Soja
17 (Sigma-Aldrich), Ácido Fórmico (Sigma-Aldrich), H₂O₂ (35%) (Acros-Organics), dietil éter
18 (Sigma-Aldrich), 1,2-dicloroetano (Sigma-Aldrich), NaHCO₃ (Acros-Organics), Ácido
19 Acrílico (Sigma-Aldrich) e Hidroquinona (99%, Acros-Organics), estireno (Sigma-Aldrich),
20 Hexadecano (Fisher-Scientific) e 2, 2'-Azobis (2-metilpropionitrila) (AIBN) (> 98%, Sigma-
21 Aldrich).

22 **i. Síntese de γ -Fe₂O₃:** A maguemita foi obtida pelo método de co-precipitação seguida
23 pela oxidação química empregando HNO₃ concentrado.¹³⁵ Uma solução contendo Fe²⁺ e Fe³⁺
24 (proporção molar de 1:2, respectivamente) foi preparada pela dissolução de FeCl₂.4H₂O e
25 FeCl₃.6H₂O em água destilada e aquecida a 60 °C. Em um béquer de 2L, foi preparado
26 625 mL de uma solução de NaOH 2M. A solução permaneceu sob agitação mecânica
27 vigorosa e foi aquecida a 60 °C. Ao atingir o equilíbrio térmico, a solução contendo íons de
28 ferro foi adicionada, rapidamente, à solução alcalina, formando um precipitado preto. O
29 sistema permaneceu durante uma hora sob agitação vigorosa. Após parar a agitação, o
30 precipitado preto foi separado com auxílio de um ímã e foi lavado com três vezes com água
31 destilada, três vezes com etanol e mais três vezes acetona.

1 Em seguida, o precipitado preto foi mantido em contato com HNO₃ concentrado
2 durante uma hora. Por fim, observou-se a formação de um precipitado marrom. Ele foi
3 magneticamente separado e lavado com acetona.

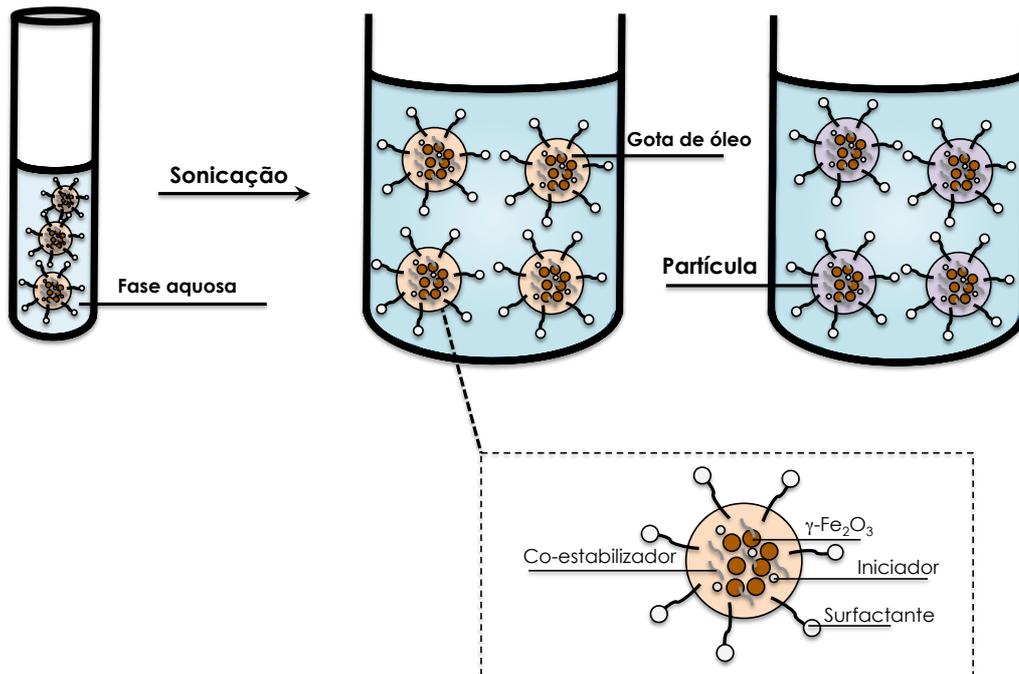
4 **ii. Síntese de γ -Fe₂O₃@OA:** 5 g de NPMs de γ -Fe₂O₃ foram re-dispersas em água
5 destilada com pH ácido sob agitação mecânica vigorosa. O sistema foi aquecido à 75 ° C e ao
6 atingir esta temperatura, o ácido oleico foi lentamente adicionado à dispersão. Ao adicionar
7 2 ml de ácido oleico, a mistura foi mantida sob agitação durante duas horas. Em seguida, duas
8 fases foram observadas (água e óleo/ γ -Fe₂O₃). Com auxílio de um imã, a fase contendo γ -
9 Fe₂O₃ foi separada e lavada várias vezes com etanol e acetona.

10 **iii. Dispersão de γ -Fe₂O₃@AO:** γ -Fe₂O₃@AO foi disperso em estireno e o fluido
11 magnético (FM), com concentração de 30% (m/m) de NPMs, formado foi mantido em banho
12 de ultrassom por duas horas. Os agregados de maguemita (partículas grandes) foram
13 removidos e uma suspensão magnética estável foi obtida.

14 **iv. Pré-emulsão:** Uma mistura (fase orgânica) contendo FM (γ -Fe₂O₃ disperso em
15 estireno) e AFAME foi homogeneizado durante 24 horas. Após a homogeneização, 2% (m/m)
16 em relação à fase orgânica de 2, 2'-Azobis (2-metilpropionitrila) e 4% de hexadecano (m/m)
17 em relação à fase orgânica foram adicionados e o sistema foi mantido sob agitação vigorosa
18 por trinta minutos. Simultaneamente, a fase aquosa contendo dodecilsulfato de sódio
19 dissolvido em água foi homogeneizada por trinta minutos. Então, a fase orgânica foi
20 adicionada à solução aquosa e a mistura permaneceu sob vigorosa agitação por uma hora.

21 **v. Miniemulsão:** Após a emulsificação do FM/AFAME na fase contínua (fase aquosa),
22 uma dispersão nanométrica foi gerada pela ultrasonificação da emulsão por 120 s a 60% de
23 amplitude utilizando um dispersor ultrassônico (VCX SONICS 750W) em um banho de gelo
24 à 0 °C buscando prevenir polimerização indesejada. A Figura 34 representa
25 esquematicamente o encapsulamento das NPMs via polimerização em miniemulsão.

26



1
2 **Figura 34.** Esquema representativo da polimerização em miniemulsão.
3

4 **vi. Caracterização:** As SPIONs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram caracterizadas por difração de raios
5 X (DRX) usando um instrumento Bruker AXS D8 FOCUS XRD com gerador operando em
6 40 mA e 30 kV, com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) selecionado por um monocromador
7 de grafite.

8 As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram registradas em
9 um equipamento Philips CM120 electron microscope no Centre Technologique des
10 Microstructures (CT μ), Université Claude Bernard, Villeurbanne, France) operando em uma
11 voltagem de 80 kV. As amostras foram preparadas pela secagem de uma gota de amostra
12 diluída sobre um *grid* de cobre coberto de carbon e um filme de formivar. (Ted Pella, Inc.).
13 Observações foram realizadas à temperatura ambiente ou, quando necessário, sob condições
14 criogênicas (*cryo*-MET). Medidas Raman foram realizadas em um espectrógrafo Labram
15 HR800 (Jobin-Yvon-Horiba spectrograph) no Laboratoire de géologie de Lyon, UMR 5276
16 CNRS, ENS de Lyon school. Um laser de Ar^+/Kr^+ emitindo em 514,5 nm com potência
17 nominal de 280 mW (3% da potência total) foi usado como fonte de excitação. Uma pastilha
18 de Si cristalino foi usada com deslocamento Raman em $520,7 \text{ cm}^{-1}$ foi usado para calibrar o
19 equipamento.. A potência do laser sob a amostra foi ajustada a fim de evitar sua
20 decomposição.

1 A presença do ácido oleico na superfície das SPIONs foi determinada empregando um
2 equipamento Thermo Scientific equipment (Nicolet iS 50) equipado com uma célula de ATR
3 (Reflectância Total Atenuada) com prisma de diamante. Os espectros foram registrados com
4 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

5 Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um sistema Mettler-Toledo.
6 Durante a medida, foi purgado ar sintético com fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando faixa de
7 temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As massas médias
8 das amostras foram de $10 - 15\text{ mg}$.

9 As curvas de DSC foram obtidas em um DSC 131 Setaram. As amostras foram
10 aquecidas de -30 a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Este perfil foi repetido
11 por três vezes sendo utilizada a segunda curva.

12 Medidas magnéticas foram realizadas usando um Dispositivo Supercondutor de
13 Interferência Quântica (SQUID), ADE Magnetics (Modelo EV7), operando em uma
14 frequência de 75 Hz . As curvas de Histerese (M vs H) das amostras foram adquiridas
15 aplicando um campo magnético variando de -50 kOe a $+50\text{ kOe}$ em 300 K .

16

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4 Resultados e Discussões

4.1 Síntese e Modificação Estrutural dos monômeros derivados dos óleos vegetais

4.1.1 Síntese do Ácido Ricinoleico derivado do óleo de mamona Acrilado (AFACO) empregado na polimerização em massa

Medidas de FTIR foram realizadas com o objetivo de acompanhar a obtenção e a modificação estrutural do ácido graxo de mamona (FACO). Na Figura 35, são apresentados os espectros de FTIR dos produtos obtidos: ácido graxo de mamona (FACO), ácido graxo de mamona epoxidado (EFACO) e ácido graxo de mamona acrilado (AFACO) ao longo das três etapas.

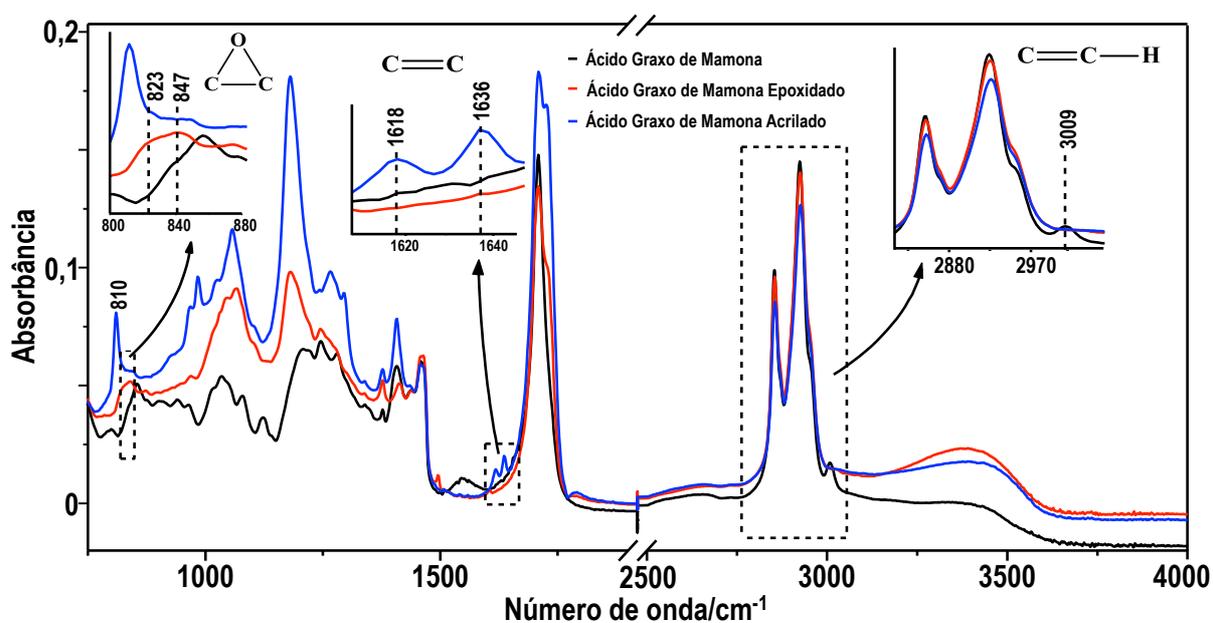


Figura 35. Espectros FTIR-ATR: (em preto) FACO, (em vermelho) EFACO e (em azul) AFACO.

O espectro do produto resultante da saponificação/acidificação do óleo de mamona (Fig.35 (em preto)) apresenta bandas de absorção características em 3413 cm^{-1} e 1708 cm^{-1} , referente aos estiramentos $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{C=O})$, peculiares aos ácidos carboxílicos, respectivamente. Caso o triglicerídeo não tivesse sido convertido em ácido graxo, a banda de absorção relativa à carbonila (C=O) de éster, apresentaria absorções em números de onda maiores (*ca.* 1740 cm^{-1}).

Da mesma forma, o ácido graxo de mamona epoxidado, cujo espectro é apresentado na Fig.35(em vermelho), apresenta claras evidências da formação do anel oxirânico. De acordo com outros trabalhos descritos na literatura,^{35,136} o modo vibracional referente ao anel oxirânico (C-O-C) gerado na reação de epoxidação é caracterizado, principalmente, pela presença de duas bandas cujas absorções ocorrem em *ca.* 820 cm^{-1} e 845 cm^{-1} . Neste sentido, ao comparar os espectros do ácido graxo puro (Fig.35 – em preto) e o espectro do ácido graxo epoxidado (Fig.35 – em vermelho), foi possível determinar a ocorrência da modificação, uma vez que é evidente o desaparecimento da banda em *ca.* 3009 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional relativo ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ de carbonos com hibridização sp^2 , presentes na estrutura do ácido graxo insaturado. Ao mesmo tempo, foi observado o surgimento das bandas em *ca.* 823 cm^{-1} e 847 cm^{-1} – que são características do anel oxirânico, como descrito anteriormente – e não observadas no espectro do FACO.

A indicação de abertura do anel oxirânico por meio da reação do EFACO com ácido acrílico foi observada comparando o espectro em azul da Fig. 35 com o espectro em vermelho. O desaparecimento das bandas que caracterizavam a presença do anel oxirânico (em *ca.* 823 cm^{-1} e 847 cm^{-1}) e o surgimento das bandas em aproximadamente 810 cm^{-1} (referente ao carbono insaturado terminal), 986 , 1618 e 1636 cm^{-1} , modos vibracionais característicos do grupo vinílico (HC=CH_2), ambos presentes no grupo acrilato, mostraram evidências suficientes para afirmar que houve a formação do AFACO.^{36,137}

Outra técnica empregada na caracterização das reações de obtenção e modificação estrutural do FACO foi a RMN^1H . A Figura 36 apresenta os espectros de RMN^1H obtidos do FACO, EFACO e AFACO.

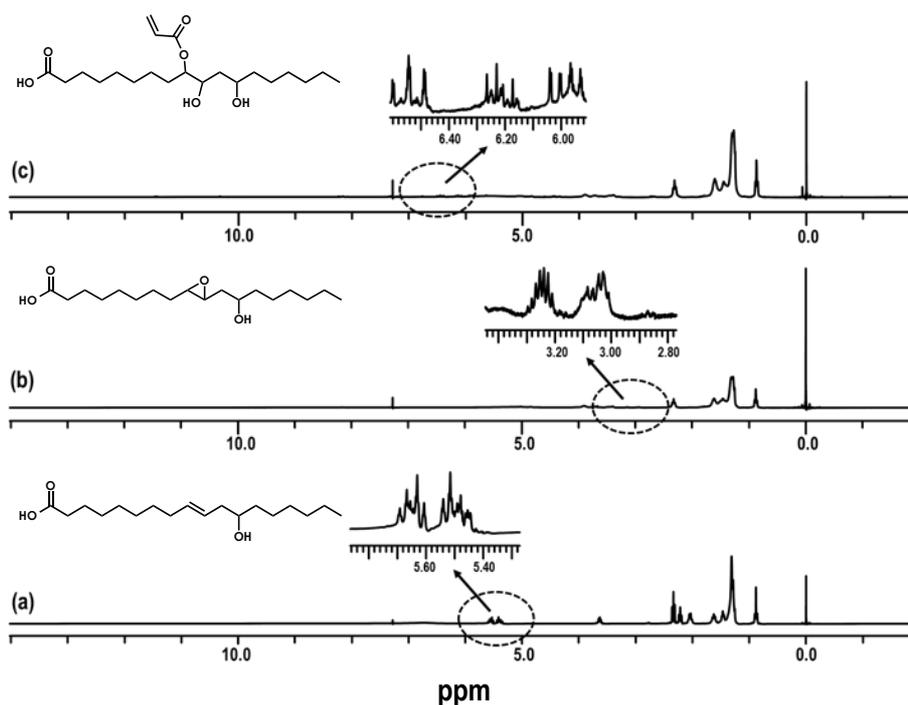


Figura 36. Espectros RMN¹H em CDCl₃ de (a) FACO, (b) EFACO e (c) AFACO.

De acordo com a Figura 36(a), é notável a presença de picos com deslocamento em 5.4 – 5.6 ppm, os quais são relativos aos hidrogênios adjacentes à instauração, presentes no FACO.¹³⁰ Uma vez epoxidado, os picos correspondentes a estes hidrogênios serão suprimidos, em virtude da reação do perácido fórmico com a instauração, resultando na formação do anel oxirânico. Por outro lado, no espectro (b) da Fig. 36, é evidente o surgimento de picos com deslocamentos em 3.0 – 3.2 ppm referentes aos prótons adjacentes aos carbonos do anel oxirânico.^{130,138} O desaparecimento dos picos correspondentes aos prótons adjacentes aos carbonos insaturados, confirmou a efetividade da epoxidação do FACO.

O espectro de RMN¹H do produto AFACO (Fig.36(c)), exibe picos na região de 5.8 – 6.6 ppm, os quais são característicos dos hidrogênios adjacentes aos carbonos insaturados presentes no grupo acrilato que foi incorporado EFACO.^{130,139} Cabe destacar que, neste espectro, os picos dos prótons adjacentes aos carbonos do anel oxirânico desapareceram, indicando a incorporação do acrilato.

4.1.2 Síntese do Éster Metílico Acrilado derivado do óleo de soja (AFAME) empregado na polimerização em massa.

A modificação estrutural do FAME foi investigada por RMN¹H e FTIR. Inicialmente, análises de FTIR foram registrados para confirmar a efetividade da modificação (epoxidação e abertura do anel oxirânico com ácido acrílico). Os espectros de FTIR do óleo de soja, FAME, EFAME e AFAME são apresentados na Figura 37.

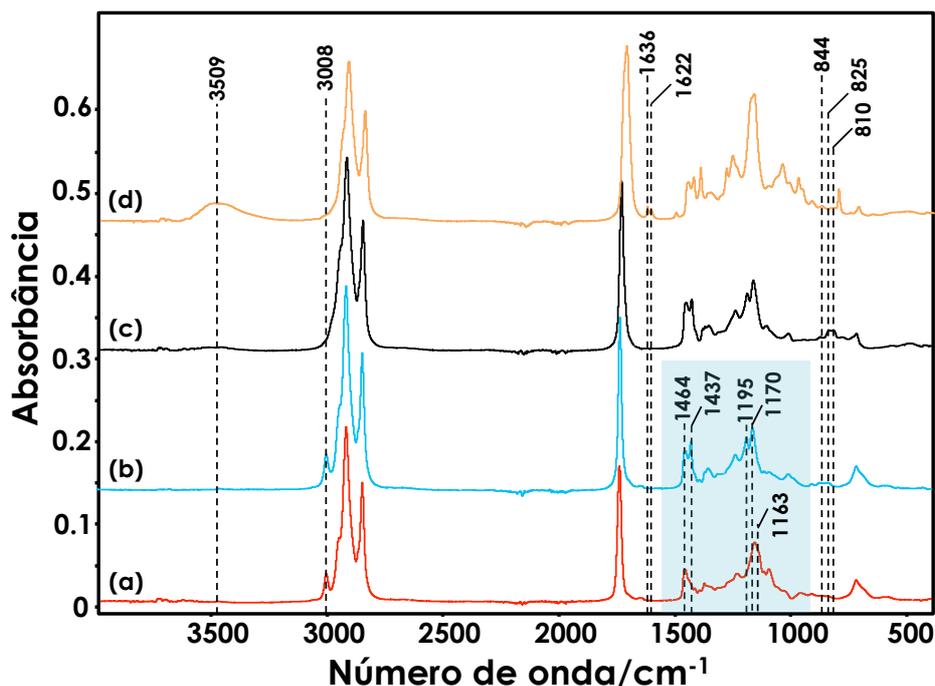


Figura 37. Espectros FTIR-ATR de (a) óleo de soja, (b) FAME, (c) EFAME e (d) AFAME.

No espectro de óleo de soja apresentado na Figura 37(a), a banda de absorção em 1163 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do grupo O-CH_2 , e a banda em *ca.* 1462 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação dos triglicerídeos.¹⁴⁰ Em contraste, o espectro do FAME (vide Fig.37b) apresenta absorções características correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo $\text{H}_3\text{C-O}$ em 1195 e 1170 cm^{-1} , respectivamente, em vez de um único modo vibracional em 1163 cm^{-1} , como observado no espectro de óleo de soja (ver a região em destaque na Fig. 37). Além disso, uma única banda, observada previamente em 1462 cm^{-1} , foi convertida em dois modos de absorção situados em 1464 e 1437 cm^{-1} (deformação assimétrica CH_3), sugerindo a efetividade da transesterificação.^{141,142}

No espectro do EFAME, (Fig. 37c), as duas bandas de absorção situadas em *ca.* 810 e 825 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C-O do anel oxirânico. É importante notar que a

banda de absorção característica de carbonos insaturados ($C=C-H$ estiramento assimétrico) em 3090 cm^{-1} , encontra-se ausente nos espectros da Fig. 37(c) e 37(d).

O desaparecimento dos modos vibracionais característicos em 810 e 825 cm^{-1} e o surgimento de duas novas bandas em 1626 e 1636 cm^{-1} está relacionado com a presença do estiramento vinílico presente no grupo acrilato e é uma evidência da incorporação do ácido acrílico (ver Fig.37d). Outro fator indicativo da inserção do grupo acrilato à estrutura do FAME é que a banda larga cujo centro é em 3509 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H gerado durante a abertura do anel oxianico.

Com o objetivo de confirmar os resultados alcançados por FTIR, espectros de RMN^1H foram obtidos e são apresentados na Figura 38.

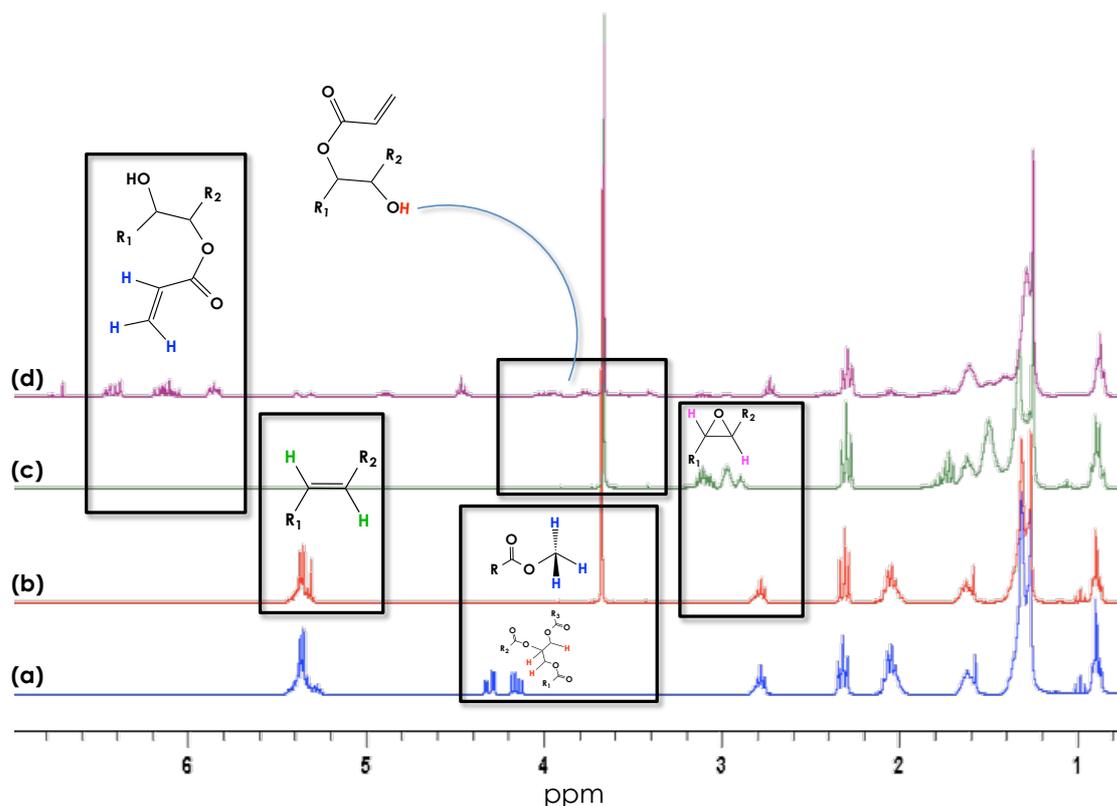


Figura 38. Espectros de RMN^1H de (a) óleo de soja, (b) FAME, (c) EFAME e (d) AFAME.

De acordo com a Fig. 38(a), os picos em torno de 4,1-4,4 ppm (prótons associados aos triglicerídios) desapareceram e surgiram sinais em *ca.* 3,5 ppm referente aos prótons dos ésteres metílicos (ver Fig.38b), confirmando a conversão de óleo de soja em FAME.¹⁴³ É importante destacar que os sinais característicos de RMN^1H aos hidrogênios das insaturações ($HR_1C = CR_2H$) apareceram na região de 5,2 - 5,4 ppm, em ambos os espectros (Figs 38a e 38b).

A reação de epoxidação é caracterizada pelo desaparecimento dos sinais relativos às insaturações e o aparecimento de três novos picos em 2,8, 3,0 e 3,2 ppm (Fig. 38c), atribuídos aos prótons adjacentes aos anéis oxirânicos presentes no ácido oleico, linoleico e linolênico, respectivamente.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶

A última etapa da modificação é caracterizada pelo surgimento dos três picos observados em 5,9, 6,2 e 6,48 ppm, os quais são atribuídos aos prótons presentes no grupo acrilato^{146,147}, indicando a presença do grupo acrilato na estrutura FAME (Fig.38d). Os novos picos, na região 3,4 - 4,0 ppm, com baixa intensidade, são atribuídos ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila formado como consequência da reação de abertura do anel oxirânico e representa mais uma evidência para o sucesso da reação de acrilação. Dessa forma, os resultados obtidos por RMN-¹H apresentados na Fig. 38 são consistentes com os obtidos por FTIR.

4.2 Síntese e Modificação superficial das NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.2.1 Síntese das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via oxidação térmica e modificação superficial com AFACO ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AFACO}$)

Caracterização das NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Com o objetivo de determinar a estrutura das NPMs sintetizadas, difratometria de raios X das amostras em pó foram realizadas e os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 39.

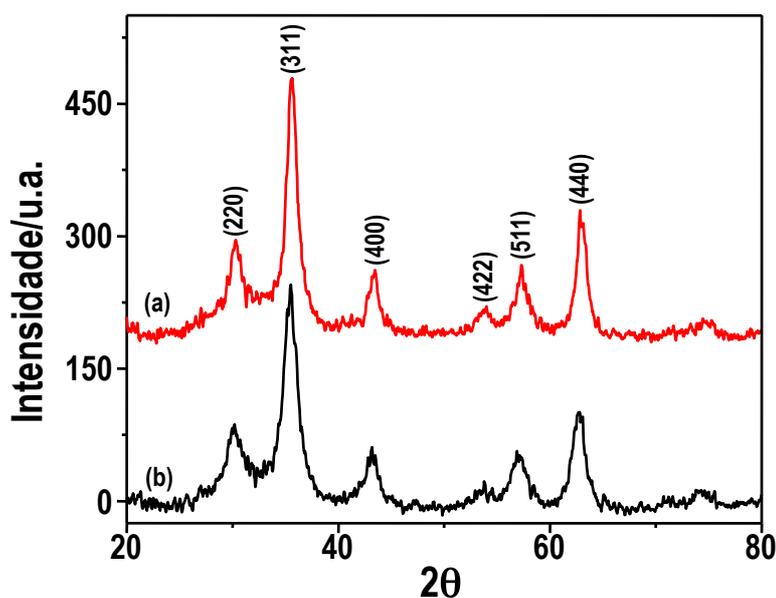


Figura 39. Difratogramas de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) Fe_3O_4 .

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 39 e comparando com padrões difratométricos ASTM encontrados na literatura, é possível afirmar que as NPMs obtidas apresentam estruturas compatíveis com espinélio, uma vez que este tipo de arranjo cristalino apresenta perfil difratométrico análogo aos expostos na Figura acima.^{148,149}

Além disso, de acordo com a equação 2.1, definida como relação de Scherrer¹⁵⁰, e utilizando os dados extraídos dos difratogramas, foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas magnéticas.

$$D = \frac{R.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (3)$$

onde: $R = 0,9$ (constante de correção para partículas esféricas), $\lambda =$ comprimento de onda dos raios x empregados na análise, $\beta =$ área a meia altura do pico mais intenso e $\theta =$ ângulo de difração do pico mais intenso, correspondente ao plano cujo índice de Miller é 311.

Dessa forma, com base na equação supracitada, os diâmetros médios calculados para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 foram 9,8 e 7,0 nm, respectivamente, o que é um indicativo de que estas nanopartículas apresentem caráter superparamagnético, uma vez que essas NPMs têm diâmetros médios que proporcionam a formação de um único monodomínio, de acordo com a Figura 19.

Da mesma forma, imagens de MET foram obtidas buscando confirmar o diâmetro médio das NPMs, bem como determinar morfologia das NPMs obtidas. As imagens de MET são apresentadas na Figura 40.

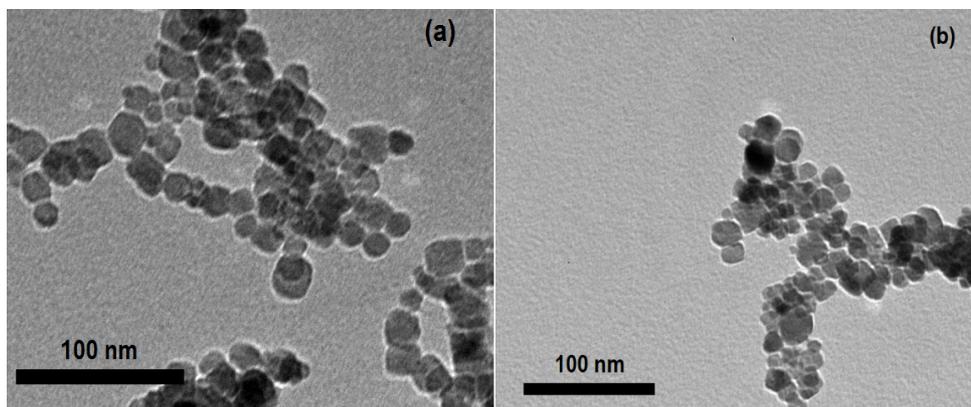


Figura 40. Imagens de MET de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) Fe_3O_4 .

As imagens de MET confirmaram o diâmetro médio obtido por DRX da maguemita ($10,8 \pm 0,8$ nm) e magnetita ($8,2 \pm 1,2$ nm). Esta diferença entre os diâmetros médios pode ser atribuída à rota sintética empregada. Uma vez que foi utilizado uma temperatura de 200 °C para oxidar a magnetita e obter a maguemita, é possível que tenha formado algum óxido na superfície o que poderia explicar o significativo aumento do diâmetro médio. Além disso, com base nas imagens da Fig.40, observa-se a formação de nanopartículas esféricas com morfologia relativamente homogênea.

Uma vez determinados estrutura e diâmetro médio das NPMs, espectros Raman foram registrados buscando diferenciar as ferritas obtidas, considerando que as medidas de DRX e MET não fornecem dados suficientes sobre o tipo de NPMs em razão das ferritas sintetizadas apresentarem mesma estrutura cristalina. Na Figura 41, são exibidos os espectros Raman dos materiais magnéticos obtidos.

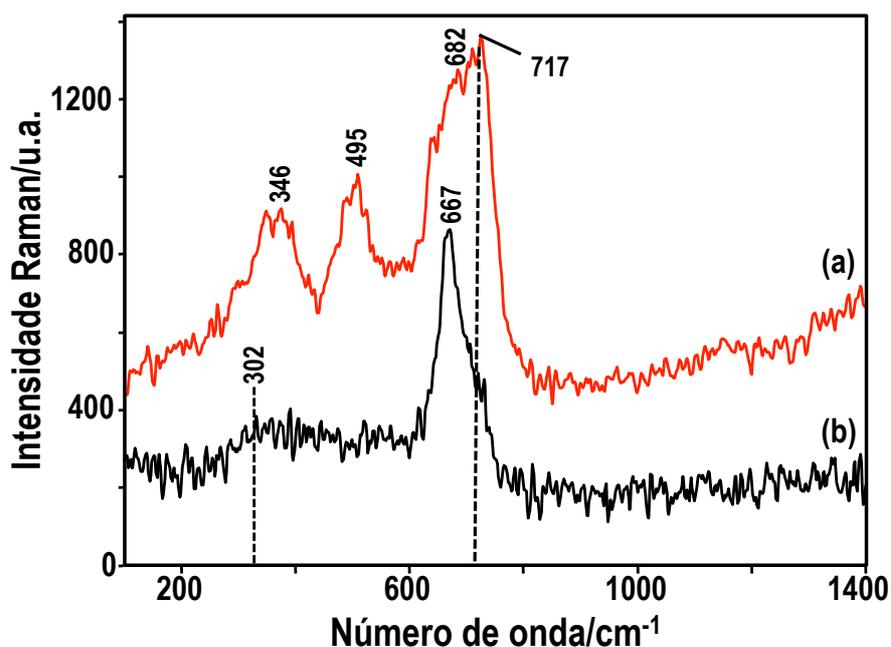


Figura 41. Espectros Raman de (a) γ - Fe_2O_3 e (b) Fe_3O_4 . Excitação em $632,8$ nm.

Os espectros apresentados na Figura 41 indicam a formação de NPMs do tipo magnetita e maguemita, uma vez que os principais modos Raman destes dois óxidos são observados nos espectros (vide Fig.41). De acordo com trabalhos publicados na literatura, a Fe_3O_4 apresenta simetria cúbica e pertence ao grupo espacial O_h , e por isso, apresenta cinco fônons com atividade Raman (a_{1g} , $3t_{2g}$ e e_g).^{151,152}

No espectro da Fig. 41b, é possível identificar as bandas situadas em 667 e 302 cm^{-1} correspondentes aos principais modos Raman ativos, relativos às espécies de simetria a_{1g} e e_g , respectivamente, da magnetita.¹⁵³ Por outro lado, no espectro (a) da mesma Figura é evidente a presença de sinais Raman em 346, 495, 682 e 717 cm^{-1} , os quais representam os principais modos Raman ativos da maguemita.¹⁵⁴ Cabe ressaltar que no espectro da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig.31a), o ombro situado em 717 cm^{-1} é referente a oxidação dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} , situados nos sítios octaédricos da estrutura cristalina da magnetita.

Modificação superficial das Nanopartículas Magnéticas

Imagens de MET foram obtidas visando determinar o diâmetro médio das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AFACO$, assim como sua morfologia e distribuição, as quais são apresentadas na Figura 42.

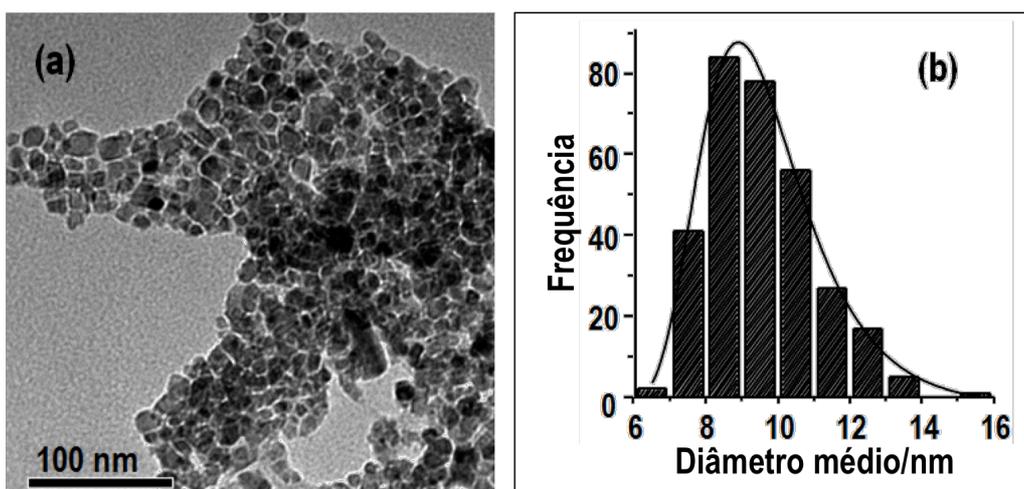


Figura 42. Imagem de MET de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AFACO$ e (b) curva de distribuição do diâmetro médio.

Com base na Figura 42(a), a curva de distribuição do diâmetro médio apresentada na Fig.42(b) foi obtida e o diâmetro médio das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@AFACO$ foi determinado (ca. 9,0 nm). A Figura 42(a) mostra uma distribuição homogênea das NPMs modificadas, assim como formato esférico.

Considerando a baixa estabilidade das NPMs quando dispersas no monômero (AFACO), a estratégia de modificação superficial foi adotada utilizando, para isto, o próprio AFACO que foi obtido mediante a modificação estrutural do ácido graxo de mamona.

Com o objetivo de determinar a efetividade da modificação superficial das NPMs com AFACO, foram realizadas análises por espectroscopia FTIR. Os espectros FTIR obtidos são apresentados na Figura 43.

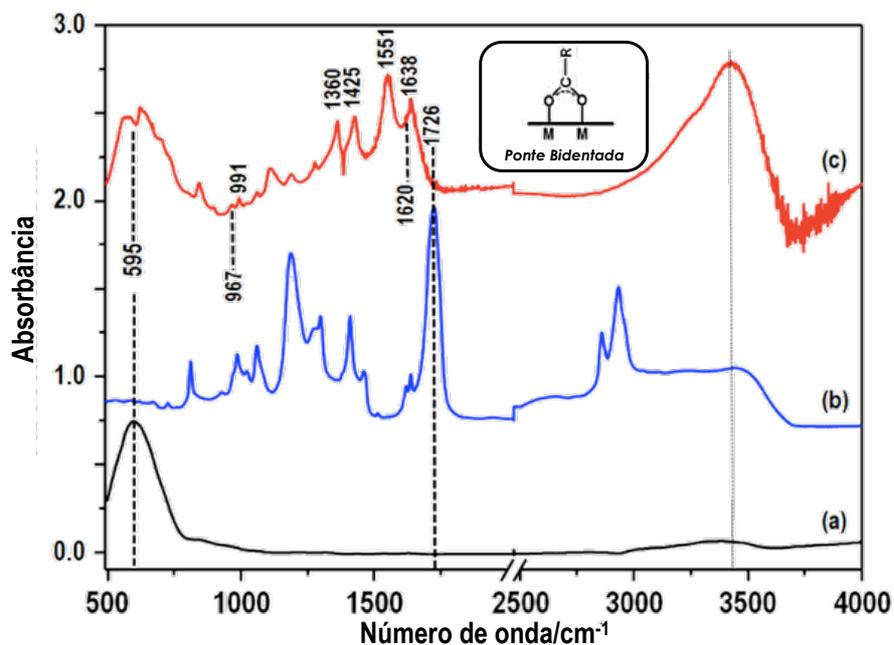


Figura 43. Espectros de FTIR de (a) γ -Fe₂O₃, (b) AFACO e (c) γ -Fe₂O₃@AFACO.

Comparando os espectros apresentados na Figura 43, foi possível determinar a presença de material orgânico na superfície das NPMs. Em ambos os espectros observa-se o principal modo vibracional das ferritas, cuja absorção ocorre em ca. 607 cm⁻¹, referente ao modo $\nu(\text{Fe-O})$ presente na γ -Fe₂O₃. Diferentemente do espectro da NPMs pura, o espectro da γ -Fe₂O₃@AFACO apresenta algumas bandas não observadas no espectro da NPMs pura (ver Tabela 5). Dessa forma, os resultados sugerem a presença de AFACO na superfície das NPMs, haja visto que esses modos vibracionais são característicos dos principais grupos funcionais presentes na estrutura AFACO.^{127,155,156} A Tabela 5 apresenta a atribuição tentativa dos principais modos de vibração observados nos espectros da Figura 43.

Tabela 5. Atribuição tentativa dos principais modos vibracionais de acordo com a Figura 33.

| <i>Número de onda (cm⁻¹)</i> | <i>Atribuição tentativa</i> |
|---|------------------------------------|
| 607 | $\nu(\text{Fe-O})$ |
| 826 | $\nu_s(\text{C-O-C})$ |
| 1056 | $\nu_s(\text{C-C})$ modo esqueleto |
| 1185 | $\nu_a(\text{C-O-C-})$ |
| 1276 | $\nu(\text{C-O})$ |
| 1359 | $\delta(\text{C-H})$ |
| 1425 | $\nu_s(\text{COO}^-)$ |
| 1556 | $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ |
| 1644 | $\delta(\text{OH})$ |
| 3259 | $\nu(=\text{C-H})$ |
| 3426 | $\nu(\text{OH})$ |

Além disso, é possível prever a forma com que o material orgânico (AFACO) é se liga à superfície das NPMs, considerando o modelo proposto por Nakamoto.¹⁵⁷ Neste modelo, a partir da diferença (Δ) entre os modos vibracionais $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$ observados no espectro, pode-se estimar a forma com que o grupo carboxilato – presente na molécula orgânica – estará coordenado à superfície do óxido de ferro. As formas de complexação propostas por Nakamoto estão representadas na Figura 44.

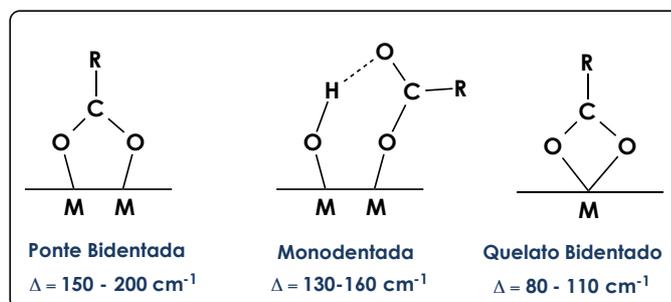


Figura 44. Representação esquemática dos tipos de coordenação entre metal-carboxilato.

Considerando o espectro da Figura 43, a diferença entre os estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato é $\Delta = 131 \text{ cm}^{-1}$, indica majoritariamente, a coordenação do tipo monodentada (vide Fig. 44). Cabe ressaltar que a maguemita apresenta uma camada óxido-hidróxido em sua superfície e, portanto, os resultados indicados por FTIR são coerentes.¹⁵⁸

Medições termogravimétricas foram utilizadas para estimar a quantidade de monocamadas de AFACO presentes na superfície das NPMs. Os termogramas obtidos estão apresentados na Figura 45.

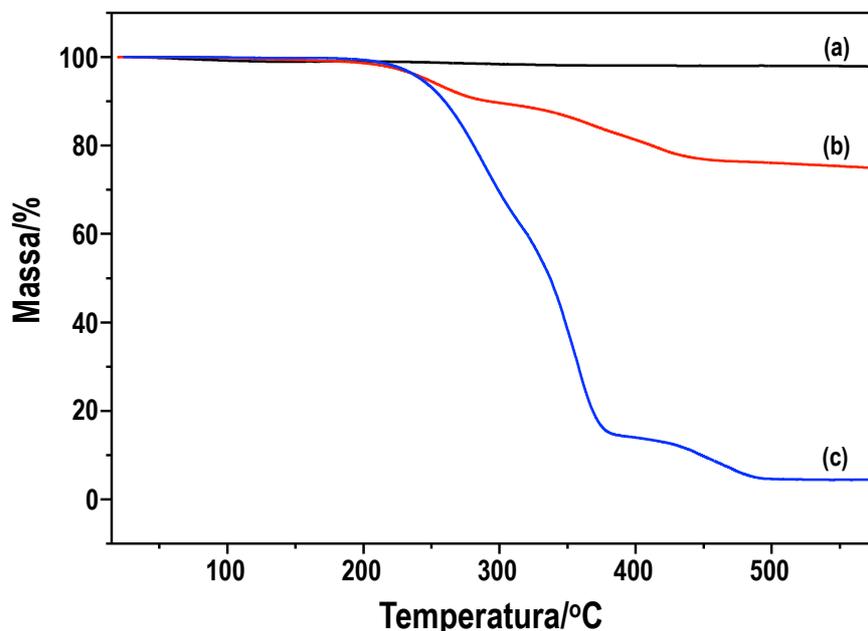


Figura 45. Termogramas de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AFACO}$ e (c) AFACO.

Em razão da elevada estabilidade térmica e química das NPMs, o termograma da maguemita pura, apresentado na Figura 45(a), não exibe perda de massa significativa (cerca de 3 %). Por outro lado, no termograma da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AFACO}$ (vide Fig.45(b)) é possível observar uma perda de massa relevante, não perceptível no termograma da maguemita pura, sugerindo que essa perda de massa de aproximadamente 25 % é referente ao AFACO presente na superfície das NPMs, confirmando os resultados obtidos por FTIR.

Além disso, de acordo com dados retirados da literatura (densidade da maguemita) e massa molar do AFACO ($386 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), usando o diâmetro médio obtido por DRX (9,8 nm), bem como as massas obtidas via TGA, pôde-se estimar a presença de, ao menos, 4 monocamadas de AFACO na superfície das NPMs.

4.2.2 Síntese das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via oxidação química e modificação superficial com Ácido Oleico ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$)

Caracterização das NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Análises por espectroscopia Raman foram realizadas com o objetivo de identificar a formação da magnetita (Fe_3O_4), precursora da maguemetita, bem como avaliar a sua oxidação. Os espectros Raman são apresentados na Figura 46 e os principais modos Raman observados na Fig. 46 foram compilados na Tabela 6.

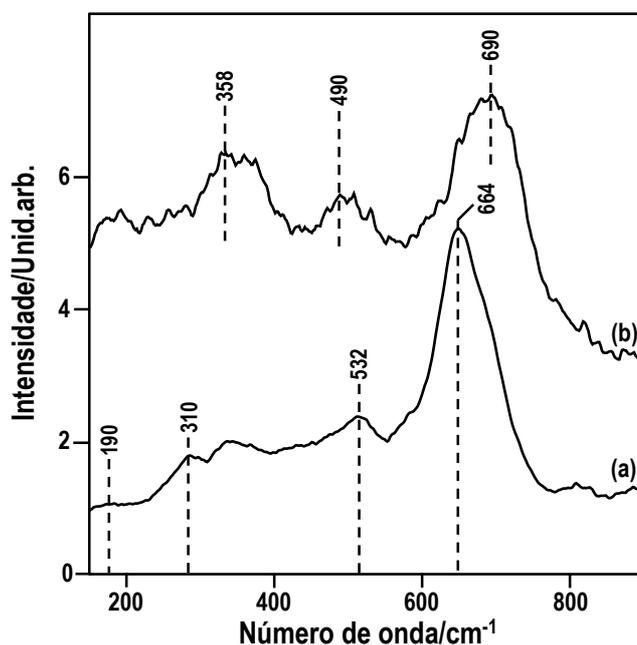


Figura 46. Espectros Raman de (a) Fe_3O_4 e (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 6. Fônons Raman ativos de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

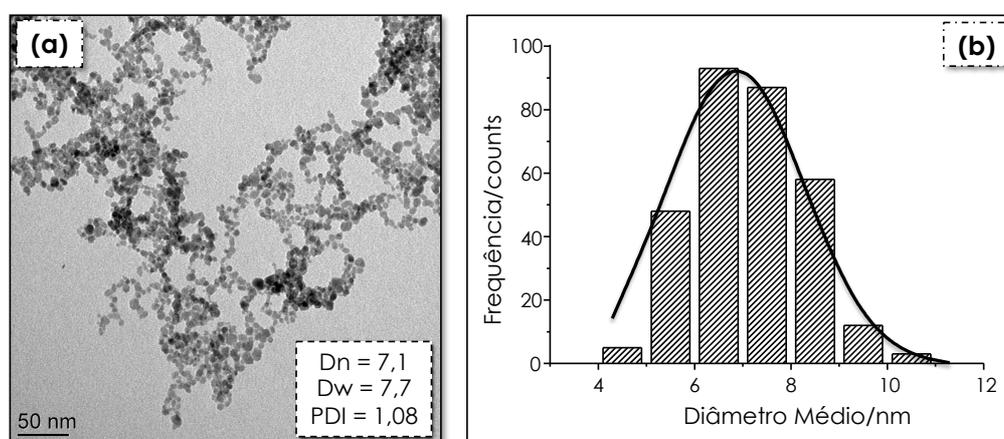
| Fe_3O_4 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
|-------------------------|--------------------------------|
| 190 | - |
| 310 | - |
| - | 358 |
| 532 | 490 |
| 664 | 690 |

A partir da Figura 46(a) foi possível observar a formação de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, uma vez que os principais modos Raman dos óxidos de ferro foram identificados nos espectros que estão apresentados nesta Figura (vide Tabela 6). De acordo com Shebanova e Lazor,^{153,159} a magnetita pertence ao grupo espacial octaédrico e, dessa forma, cinco modos Raman são

esperados ($a_{1g} + e_g + 3t_{2g}$). Neste sentido, os modos Raman observados em *ca.* 664, 534, 313, e 178 cm^{-1} caracterizaram a formação da magnetita.

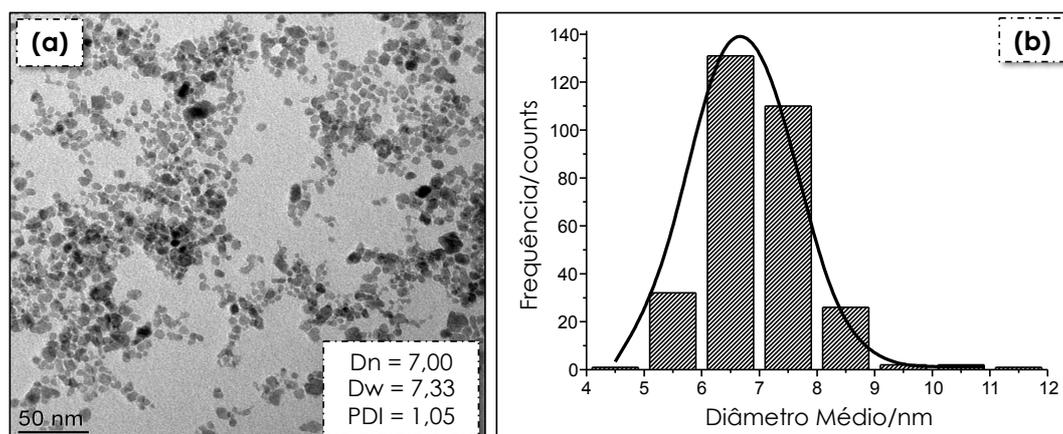
A obtenção da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via oxidação da Fe_3O_4 foi indicada pelo espectro Raman da Figura 46(b), tendo em vista a ocorrência de modos Raman em *ca.* 358, 490 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , os quais correspondem aos modos característicos observados para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^{160,161}

Buscando determinar a morfologia e estimar o diâmetro médio das SPIONs ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$), imagens de TEM foram registradas, assim como curvas de distribuição do diâmetro médio foram construídas e são exibidas nas Figuras 47 e 48.



D_n = Diâmetro Numérico, D_w = Diâmetro ponderado e PDI = Polidispersividade.

Figura 47. Imagem de MET de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) Curva de distribuição do diâmetro médio.



D_n = Diâmetro Numérico, D_w = Diâmetro ponderado e PDI = Polidispersividade.

Figura 48. Imagens de MET de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ (b) Curva de distribuição do diâmetro médio.

Como exposto nas Figuras 47 e 48, as imagens de MET possibilitaram determinar o diâmetro médio das SPIONs. Os diâmetros médios para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ encontrados foram 7.1 nm e 7.0 nm, respectivamente. As imagens de MET acima também indicaram que as SPIONs apresentaram morfologia esférica e distribuição homogênea. Cabe destacar que a funcionalização superficial das NPMs com ácido oleico não interferiu na distribuição do diâmetro médio, uma vez que os valores de diâmetros médios obtidos foram semelhantes.

A estrutura cristalina das SPIONs foi avaliada e determinada por DRX das amostras em pó e os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 49.

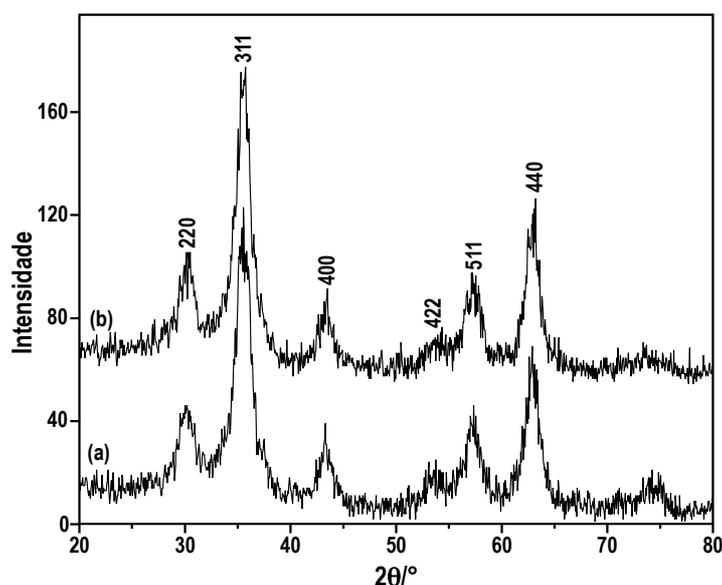


Figura 49. Difratogramas de DRX em pó de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$.

Segundo os difratogramas apresentados na Figura 49 e por comparação com padrões ASTM com estrutura espinélio de DRX, foi confirmado que as SPIONs sintetizadas apresentaram estrutura cristalina similar, dado que os difratogramas (representados com as reflexões características de Bragg e seus índices planares) eram compatíveis com os padrões de DRX.

De posse de alguns dados extraídos das medidas de DRX e empregando a equação de Debye-Scherrer¹⁶², foi possível calcular o diâmetro médio da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 6.3$ nm) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ ($d = 6.5$ nm). Tendo em vista que os diâmetros médios obtidos por DRX foram muito semelhantes aos alcançados via MET, pode-se afirmar que estes valores do diâmetro médio estão coerentes.

Modificação superficial das Nanopartículas Magnéticas

Tendo em vista que nenhuma das técnicas anteriores forneceram informações sobre a efetividade da modificação superficial das SPIONs, espectros FTIR foram registrados visando identificar a presença de ácido oleico na superfície das SPIONs e são apresentados na Figura 50.

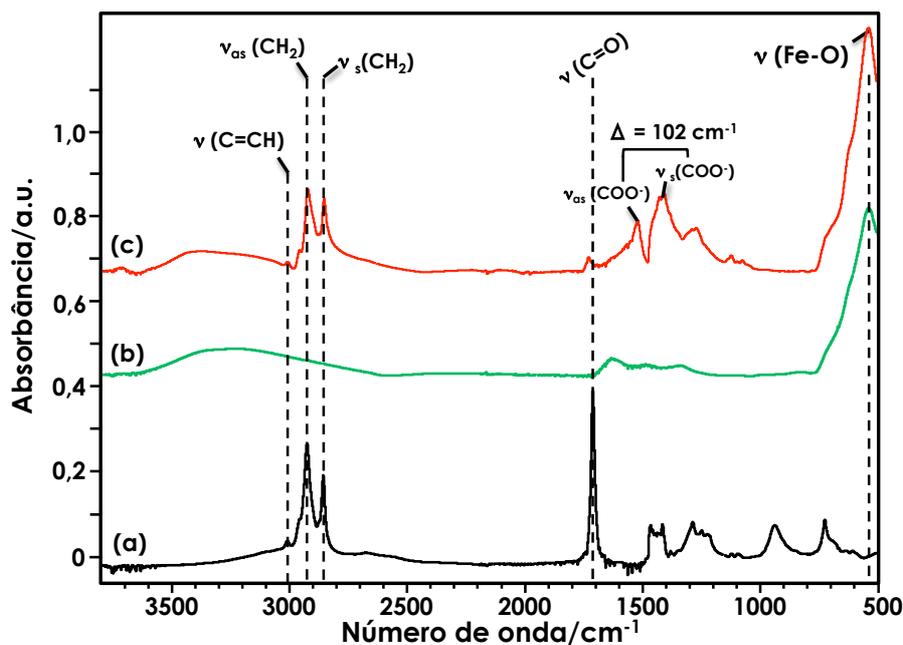


Figura 50. Espectros de FTIR-ATR de (a) Ácido oleico, (b) γ -Fe₂O₃ e (c) γ -Fe₂O₃@AO.

Tabela 7. Atribuição tentativa dos modos vibracionais observados nos espectros da Fig. 50.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuição Tentativa | Espectro |
|------------------------------------|-----------------------------|------------|
| 573 | Fe-O | (b) e (c) |
| 1415 | $\nu_s(\text{COO}^-)$ | (c) |
| 1462 | $\delta(\text{CH}_2)^{163}$ | (a) |
| 1517 | $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ | (c) |
| 1624 | $\delta(\text{O-H})$ | (b) |
| 1722 | C=O | (a) e (c)* |
| 2890 | $\nu_s(\text{CH})$ | (a) e (c) |
| 2930 | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ | (a) e (c) |
| 3010 | $\nu(=\text{C-H})$ | (a) e (c) |
| 3400 | $\nu(\text{OH})$ | (b) e (c) |

*AO não coordenado.

Baseado nos espectros apresentados na Figura 50 e na Tabela 7, foi possível confirmar a efetividade da funcionalização superficial das SPIONs. No espectro da

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ (Figura 50(c)), é evidente a ocorrência de várias bandas vibracionais ausentes no espectro da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig.61(b)), tais como em 1415, 1517, 2890, 2930 e 3010 cm^{-1} (vide Tabela 7), principais modos vibracionais contidos no ácido oleico. Os picos de IV observados no espectro da maguemita (Fig.50(b)) ocorridos em 1624 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} (larga), foram atribuídos a deformação e estiramento, respectivamente, do grupo O-H presente na água.

De acordo com modelo proposto por Nakamoto¹⁵⁷ e observando a diferença (Δ) entre os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato no espectro da Fig.50(c), o modo de coordenação entre as SPIONs e o ligante orgânico, neste caso, ácido oleico, foi determinado, de acordo com modelos representados na Figura 44 deste trabalho.

A diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato no espectro da Fig.50(c) é 102 cm^{-1} , sugerindo a ocorrência da coordenação do tipo quelato bidentado entre as SPIONs e o ácido oleico.

A determinação quantitativa da presença de ácido oleico na superfície das SPIONs, foi realizada por medidas de TGA, as quais são apresentadas na Figura 51.

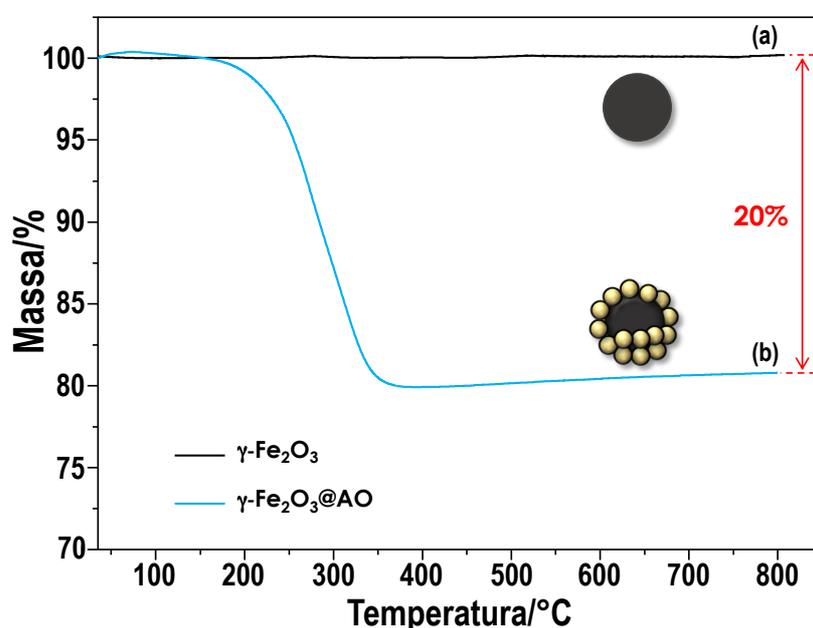


Figura 51. Termogramas de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$.

Igualmente aos resultados obtidos por FTIR, os termogramas exibidos na Fig. 51 indicam a presença de ácido oleico na superfície da maguemita. Por comparação entre os termogramas da Figura 51, é possível assumir a presença de ao menos 20% de ácido oleico na

superfície das SPIONs, uma vez que as SPIONs são térmica e quimicamente estáveis, na faixa de temperatura analisada, e a perda de massa observada no termograma da Fig.51(b) é atribuída ao modificador orgânico presente na superfície das SPIONs.

A partir dos termogramas, dados do diâmetro médio obtido via DRX (6,3 nm) e de outros dados obtidos na literatura, tais como: densidade da maguemita ($4,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),¹⁶⁴ massa molar do ácido oleico ($282,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), a quantidade de monocamadas de ácido oleico presente na superfície das SPIONs foi calculada, assumindo, para isto, que as SPIONs eram esféricas e o ácido oleico ocupa uma área de 1 nm^2 . O resultado encontrado entre a area total ocupada pelo ácido oleico (A_{AO}) e pelas SPIONs (A_{SPIONs}) resultou em ao menos 3 monocamadas de ácido oleico na superfície das SPIONs.

O comportamento magnético da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi avaliado por uma curva de histerese obtida à 300K, a qual é apresentada na Figura 52.

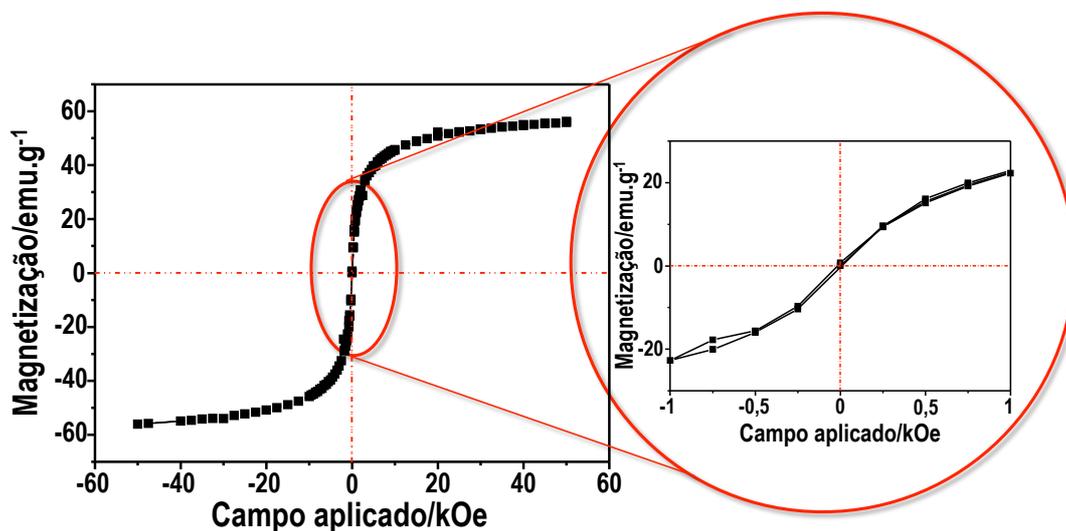


Figura 52. Curva de Histerese à temperatura de 300 K de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

De acordo com a curva de magnetização exibida na Figura 52, a magnetização de saturação (M_s) apresentada pela $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é de $57 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. A coercividade e magnetização remanescente são desprezíveis e, por isto, pode-se afirmar que as SPIONs exibem comportamento superparamagnético.

4.3 Poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃ via Polimerização em massa.

O bionanocompósito magnético poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃, obtidos através do processo de polimerização em massa, foram caracterizados por FTIR, Espectroscopia Raman além de medidas de DSC, gravimetria clássica e medidas de magnetização.

Inicialmente, com o objetivo de verificar a incorporação do AFACO na estrutura do poli(acrilato de etila), análises por espectroscopia FTIR foram realizadas e os espectros resultantes são apresentados na Figura 53.

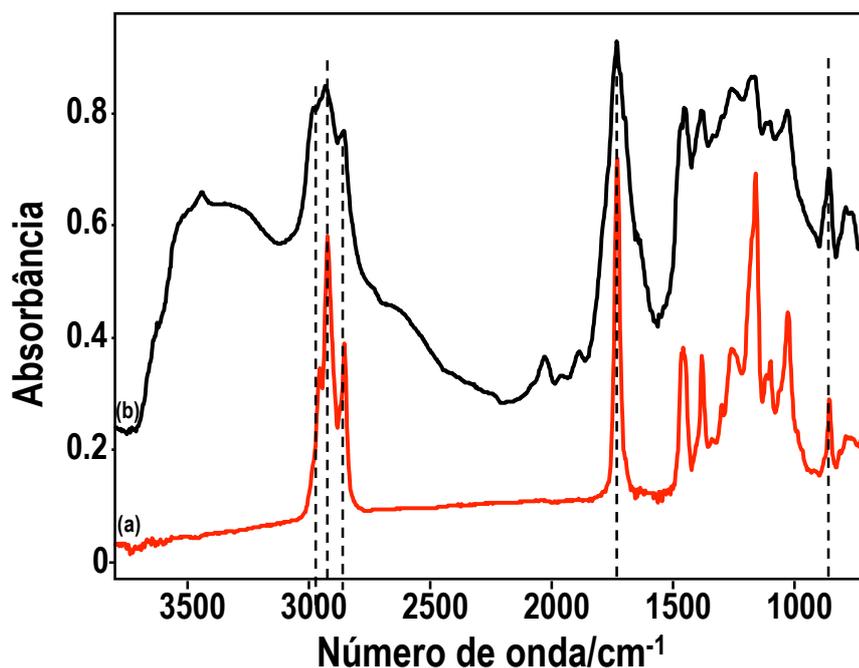


Figura 53. Espectros FTIR-ATR de (a) poli(Acrilato de etila) e (b) poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃.

No espectro contido na Figura 53(a), são observados os principais modos de absorção do poli(acrilato de etila), cujas bandas de absorção se encontram na região de *ca.* 864, 1727 e 2858-2955 cm⁻¹, referentes aos modos de absorção dos grupos C-O, C=O, CH₂ e CH, respectivamente.¹²⁷

Outras bandas observadas em *ca.* 1000-1500 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao modo vibracional da ligação C-C bem como deformação angular do grupo CH₂ presentes ao longo da estrutura polimérica.¹⁵⁸

No espectro do poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃ obtido via polimerização em massa (vide Fig. 53(b)) é possível observar os modos vibracionais do poli(Acrilato de etila) uma vez

que a copolimerização ocorreu entre acrilato de etila e AFACO. Modos vibracionais característicos do AFACO também podem ser observados no espectro contido na Fig. 53(b), em *ca.* 3443 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento do grupo OH presente na cadeia do AFACO.¹²⁷ Observa-se também a existência de uma banda larga em *ca.* 1619 cm^{-1} e 1405 cm^{-1} que são atribuídos aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, presentes no AFACO, respectivamente, sugerindo a existência da interação entre AFACO e NPM.¹⁶⁵

Outro aspecto relevante no espectro do poli(AE-*co*-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é o efeito de alargamento da banda referente ao estiramento do grupo C=O, quando comparado ao do homopolímero poli(Acrilato de etila), o que sugere a existência de C=O referentes à ésteres, cuja região de absorção é *ca.* 1740 cm^{-1} e de ácido graxo em *ca.* 1711 cm^{-1} . As bandas de absorção observadas na região entre 1860 cm^{-1} – 2000 cm^{-1} são *overtones* ou bandas de combinação.

Análises de espectroscopia Raman caracterizaram a presença de NPMs incorporadas à matriz polimérica, bem como a determinação do tipo da ferrita. Os espectros Raman obtidos são apresentados na Fig. 54.

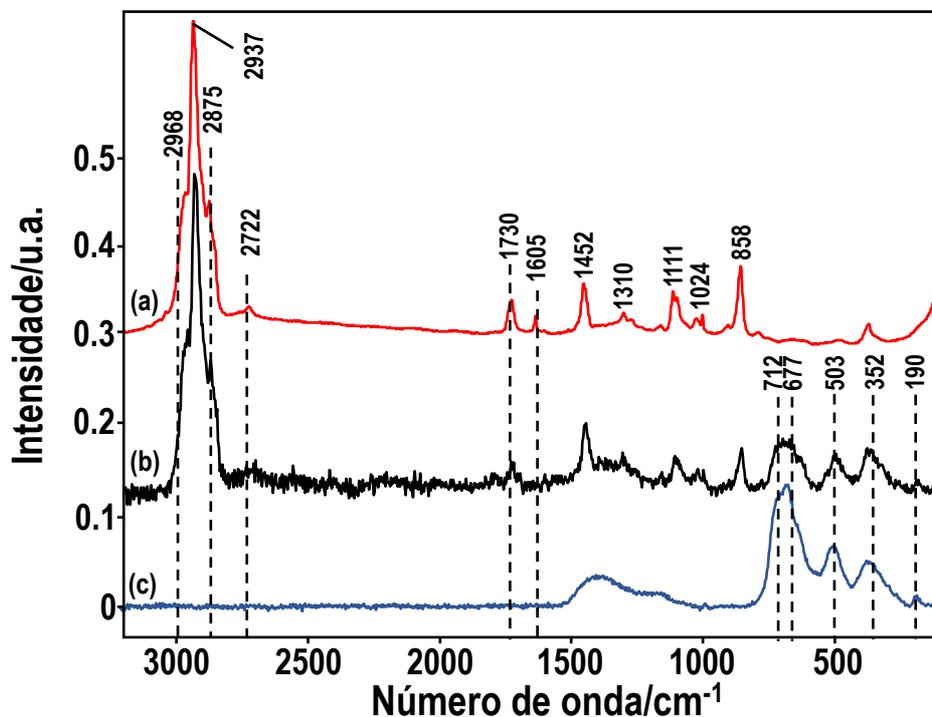


Figura 54. Espectros Raman de (a) poli(AE-*co*-AFACO), poli(AE-*co*-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Os espectros Raman observados na Fig. 54(a) e (b), proporcionaram a caracterização da presença de maguemita na matriz polimérica bem como determinar o tipo da ferrita presente, uma vez que ao realizar a comparação entre os espectros Raman do poli(AE-co-AFACO) (Fig.54(a)) e do poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃ (Fig.54(b)), bandas Raman na região de *ca.* 712, 667, 503, 342 e 190 cm⁻¹ (Fig.39(c)) – características da maguemita – foram encontradas apenas no espectro (b) da Fig. 54.¹⁶⁶ O espectro Raman contido na Fig.54 (b) apresentou outros modos em *ca.* 1430, 1605, 1730, 2722, 2875, 2937 e 2968 cm⁻¹, os quais são característicos da matriz polimérica, sugerindo a formação do copolímero.¹⁶⁷

Como não são observadas modificações significativas nos espectros Raman do nanocompósito, provavelmente, a maior parte do sinal Raman observado é proveniente do material que não está em contato com as NPMs.

A caracterização estrutural do poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃ ocorreu por meio de medidas de DSC e as curvas resultantes destas análises estão apresentadas na Fig. 55.

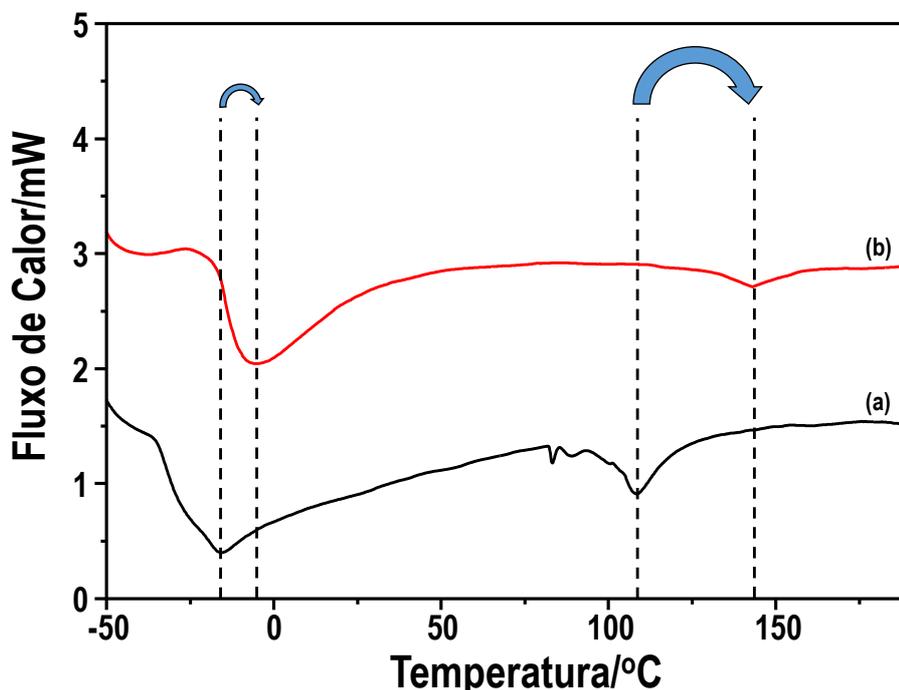


Figura 55. Curvas de DSC para (a) poli(Acricato de etila) e (b) poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃.

As curvas de DSC, contidas na Figura 55, dos materiais sintetizados apresentam comportamento semelhante, embora a curva do poli(AE-co-AFACO)/ γ -Fe₂O₃

(vide Fig. 55(b)) apresente transições com deslocamentos em relação ao homopolímero, indicando a presença de interações entre os constituintes.

De acordo com a Figura 55, o homopolímero poli(Acrilato de etila) apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) de $-15,8^\circ\text{C}$ e o poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta T_g de $-5,1^\circ\text{C}$. A presença das NPM contribui para o aumento da T_g do copolímero e, dessa forma, atuam na diminuição da flexibilidade do material.^{168,169}

Medidas gravimétricas clássicas foram realizadas visando a obtenção da quantidade de NPMs incorporadas à matriz polimérica. O poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ permaneceu em um forno mufla, por um período de quatro horas, à 800°C e a massa residual pesada, foi atribuída às NPMs – ainda que nesta temperatura promova a formação da hematita – uma vez que apenas as partículas de óxido de ferro apresentam estabilidade térmica e química nesta temperatura. O resultado obtido indica um teor de NPMs de 2% (m/m) em relação à matriz polimérica, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos a partir de medidas gravimétricas clássicas.

| Massa (g) | | % de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
|---|--------------------------------|-------------------------------------|
| Poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | |
| 0,5335 | 0,0103 | 1,93 |
| 0,5401 | 0,0110 | 2,03 |
| 0,5215 | 0,0103 | 1,97 |
| 0,5317 ^a | 0,0105 ^a | 1,98 ^a |

^a Valores médios; $\sigma = 0,05$ (m/m) para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

As propriedades magnéticas do poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram determinadas por medidas de magnetização à 300K. As curvas de histerese obtidas são expostas na Figura 56.

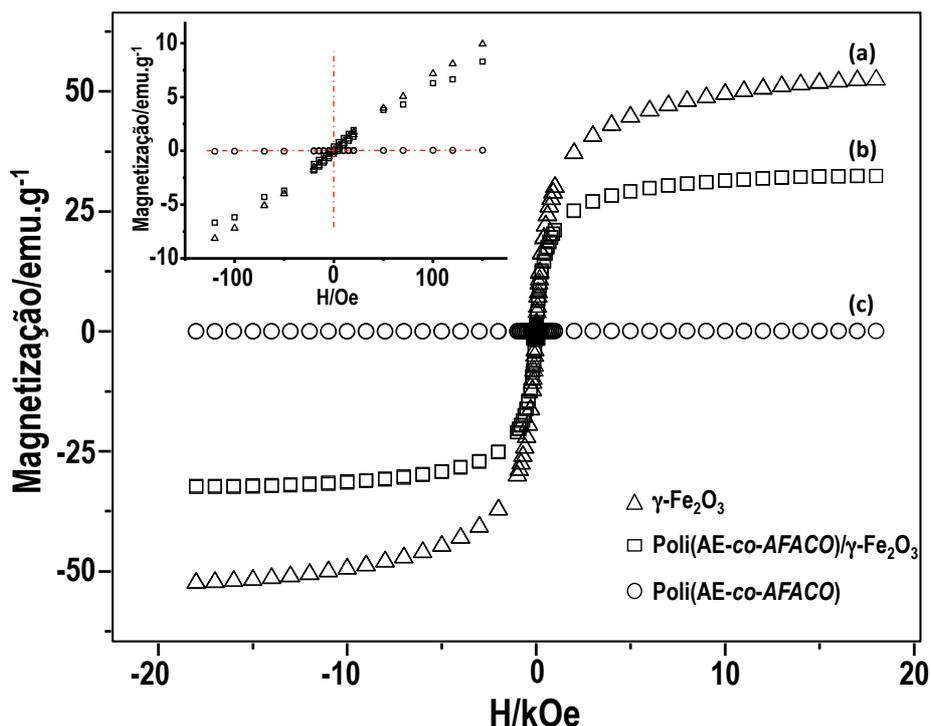


Figura 56. Curvas de Histerese à temperatura de 300 K de (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (c) poli(AE-co-AFACO).

Tabela 9. Dados retirados das curvas de histerese da Figura 41.

| Amostra | M_s (emu.g^{-1}) | M_r (emu.g^{-1}) | Coercividade (kOe) |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 49 | 0,08 | $0,1 \times 10^{-3}$ |
| Poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 32 | 0,04 | $4,02 \times 10^{-3}$ |
| Poli(AE-co-AFACO) | 0,4 | 0,017 | $0,3 \times 10^{-3}$ |

As curvas de histerese apresentadas na Figura 56, indicam comportamento superparamagnético para as NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, em razão dos insignificantes valores de campo coercitivo e magnetização residual, indicados na Tabela 9. Do mesmo modo, em função desse comportamento e da baixa interação dipolar entre as NPMs presentes na estrutura do copolímero, a curva de histerese do poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostra um valor de campo coercitivo insignificante (4×10^{-3} kOe), assim como magnetização remanente de $0,04 \text{ emu.g}^{-1}$ (ver Tabela 9), conferindo ao nanocompósito propriedades superparamagnéticas, uma vez que as NPMs apresentam mesmo comportamento e este fenômeno irá nortear o desempenho magnético do copolímero.¹²⁶

Além disso, os valores de magnetização de saturação do poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (32 emu.g^{-1}) confirmam os resultados alcançados por medidas

de TGA, haja vista que as medidas termogravimétricas mostraram uma composição de 75% núcleo magnético e 25% de AFACO incorporadas à superfície. Com base nestes dados, a magnetização de saturação relativa ao núcleo magnético do nanocompósito é 43 emu.g^{-1} , resultado bem próximo ao apresentado pelas NPMs puras.

Alguns estudos^{170,171} tratam a evidente perda de magnetização pela possível oxidação da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formando hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – óxido de ferro com insignificante natureza magnética – durante o processo de polimerização, uma vez no processo envolve o uso do iniciador peróxido de benzoíla (PBO) e temperatura.

4.4 Poli(est-co-AFAME) via Polimerização em miniemulsão.

Uma vez que o AFAME foi sintetizado, sua capacidade de polimerização foi investigada via análises de RMN¹H. A homopolimerização em massa do AFAME foi realizada e a conversão foi avaliada por RMN¹H. A Figura 57 apresenta a curva construída a partir de espectros de RMN¹H obtida a partir de alíquotas coletadas ao longo da reação, assim como a região dos espectros de RMN¹H referente ao grupo acrilato em vários tempos reacionais. Os espectros de RMN¹H originais estão exibidos nas Figuras ao final do trabalho na seção “Apêndice (Figs. A9, A10, A11 e A12)”.

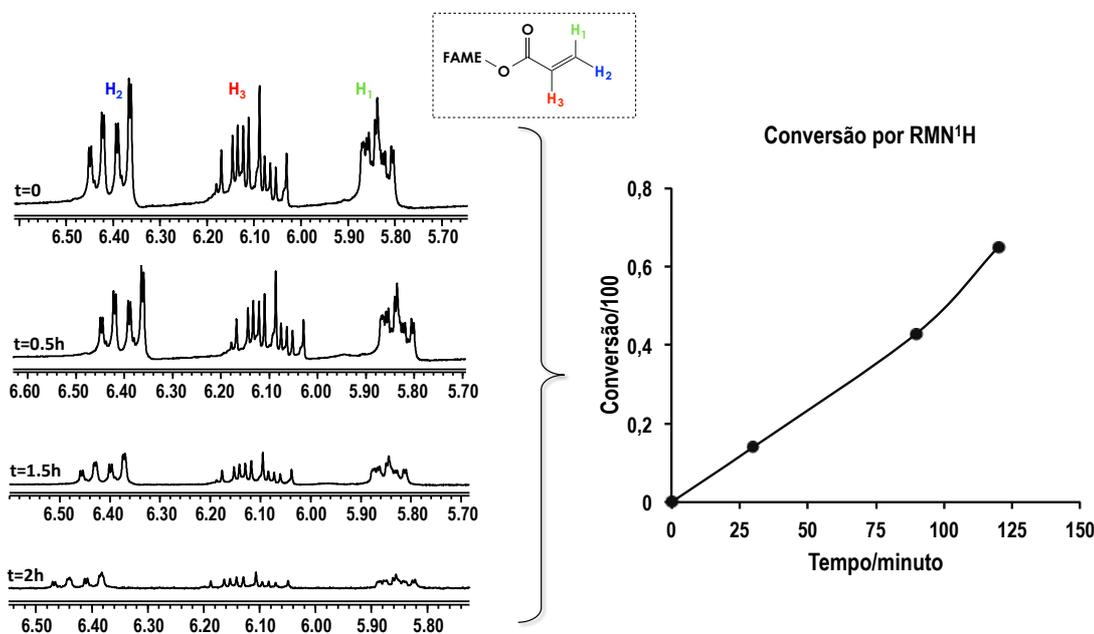


Figura 57. Curva de homopolimerização em massa do AFAME.

Os espectros de RMN¹H das alíquotas coletadas durante a reação foram usados como ferramenta para monitorar a polimerização do AFAME, considerando o comportamento dos picos associados aos grupo acrilato (Figura 57). Empregando o método da integração relativa dos espectros de RMN¹H – usando 1, 3, 5-trioxano como padrão – foi considerado a área do espectro nas condições iniciais (t=0) como a quantidade total de monômero, de acordo com a equação:

$$\% \text{ Conversão} = 100 - \left[\left(\frac{(\text{Pico do acrilato})_{t=x}}{(\text{Pico do acrilato})_{t=0}} \right) \times 100 \right] \quad (4)$$

onde, x = 0, 30, 90 e, 120 e o pico do acrilato é o pico no espectro de RMN¹H associado aos H₁, H₂ and H₃ do grupo acrilato.

De acordo com os dados apresentados na Fig. 57, a conversão do AFAME atingiu patamares de *ca.* 70% em 120 min de reação. Neste ponto, a reação foi interrompida devido ao significativo aumento da viscosidade reacional, impedindo a agitação e haja vista que a taxa de polimerização seria retardada em razão do efeito vítreo. Os resultados obtidos e apresentados na Figura 57 confirmaram a natureza polimerizável do AFAME.

Para o sistema de miniemulsão, a conversão global foi determinada por medidas de gravimetria clássica, coletando-se sete amostras ao longo da reação. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 58.

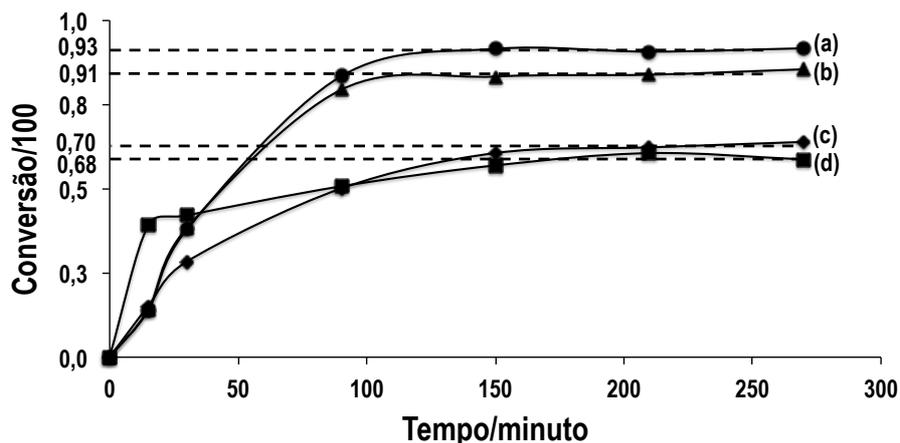


Figura 58. Curvas cinéticas para Poli(Est-co-AFAME) com proporção de Estireno:AFAME de (a) -■- 100:0, (b) -◆- 95:5, (c) -▲- 75:25 e (d) -●- 50:50.

Na polimerização na ausência de AFAME, isto é, contendo apenas estireno, a curva de conversão global foi de *ca.* 93 %, como mostra a Figura 58. Introduzindo pequenas quantidades de AFAME, por exemplo, 5%, foi observado que não houve variação significativa na conversão (vide Fig. 58b). No entanto, nos sistemas contendo elevadas quantidades de AFAME, 25 % ou 50 %, Figs. 58c e 58d, respectivamente, a conversão global atingiu patamares de 65 – 70%. É possível que a diminuição da conversão tenha sido causada pela baixa reatividade do AFAME quando comparado ao estireno ou pela presença de impurezas no meio reacional decorrentes da síntese do AFAME.

Outra propriedade do sistema de polimerização em miniemulsão, o diâmetro médio, foi medido por DLS, como pode ser observado na Fig. 59.

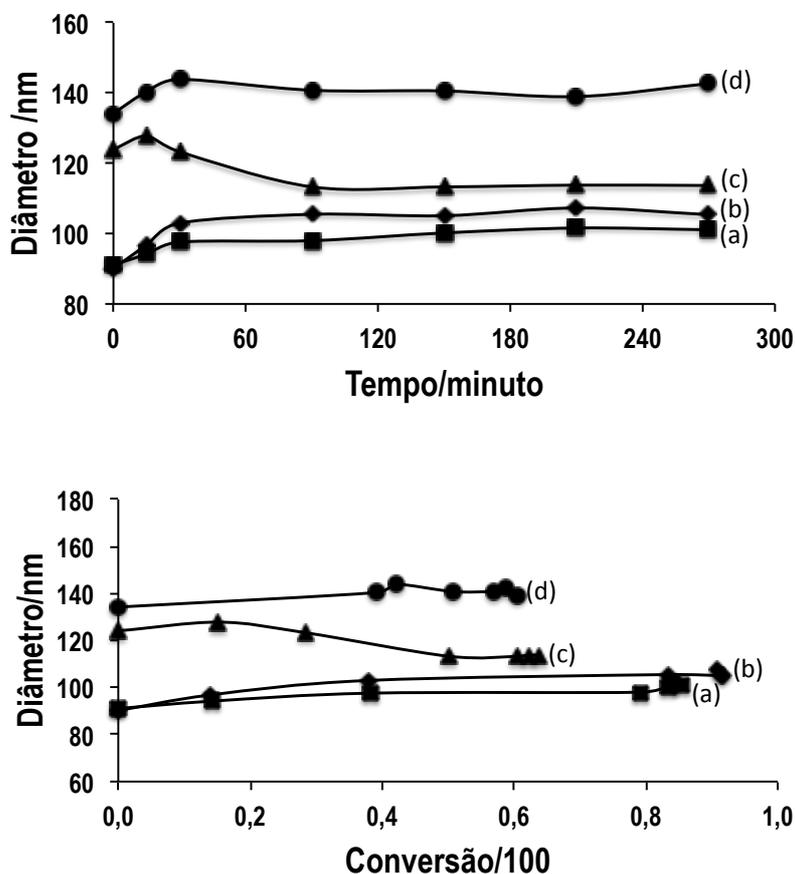


Figura 59. Evolução do diâmetro médio das partículas no sistema de Estireno/AFAME em função do tempo e conversão dos sistemas contendo razões de Estireno:AFAME de (a) -■- 100:0, (b) -◆- 95:5, (c) -▲- 75:25, (d) -●- 50:50.

Os resultados de diâmetro médio final obtidos por espalhamento de luz dinâmica (DLS) estão compilados na Tabela 10.

Tabela 10. Diâmetro médio final e dispersividade das partículas poliméricas obtidas por DLS.

| Amostra | Diâmetro de Partícula/nm | PDI |
|-------------------------------|---------------------------------|------------|
| Poliestireno | 105,9 ± 0,6 | 0,01 |
| Poli(Est95-co-AFAME5) | 103,0 ± 1,9 | 0,07 |
| Poli(Est75-co-AFAME25) | 113,7 ± 0,05 | 0,05 |
| Poli(Est50-co-AFAME50) | 142,7 ± 0,7 | 0,09 |

PDI = Índice de Polidispersão;

Os sistemas contendo pequenas quantidades de AFAME não apresentaram diferenças relevantes no diâmetro médio. Em contrapartida, o aumento da quantidade de AFAME acarretou no crescimento do diâmetro médio das partículas poliméricas. Os sistemas de polimerização com elevado teor de AFAME produziram partículas maiores (de 105 a 114 nm e 143 nm), como pode ser visto na Tabela 10. Isto pode ser explicado pelo comprimento das cadeias de AFAME. Uma vez que as cadeias carbônicas de AFAME são bastante longas, bem como as partículas poliméricas geradas apresentam organização aleatória, os copolímeros formados ocupam áreas maiores em comparação com as partículas que contêm teores menores de AFAME.

Além disso, é razoável assumir que ocorreu uma redução na nucleação das partículas quando aumentado a concentração de AFAME, o que pode ser observado pela diminuição no tamanho médio das partículas poliméricas nos sistemas com teores menores de AFAME.

Com o objetivo de avaliar a morfologia das partículas poliméricas sintetizadas, imagens de MET e cryo-MET mostram o aspecto geral das amostras sintetizadas e são apresentadas na Fig. 60.

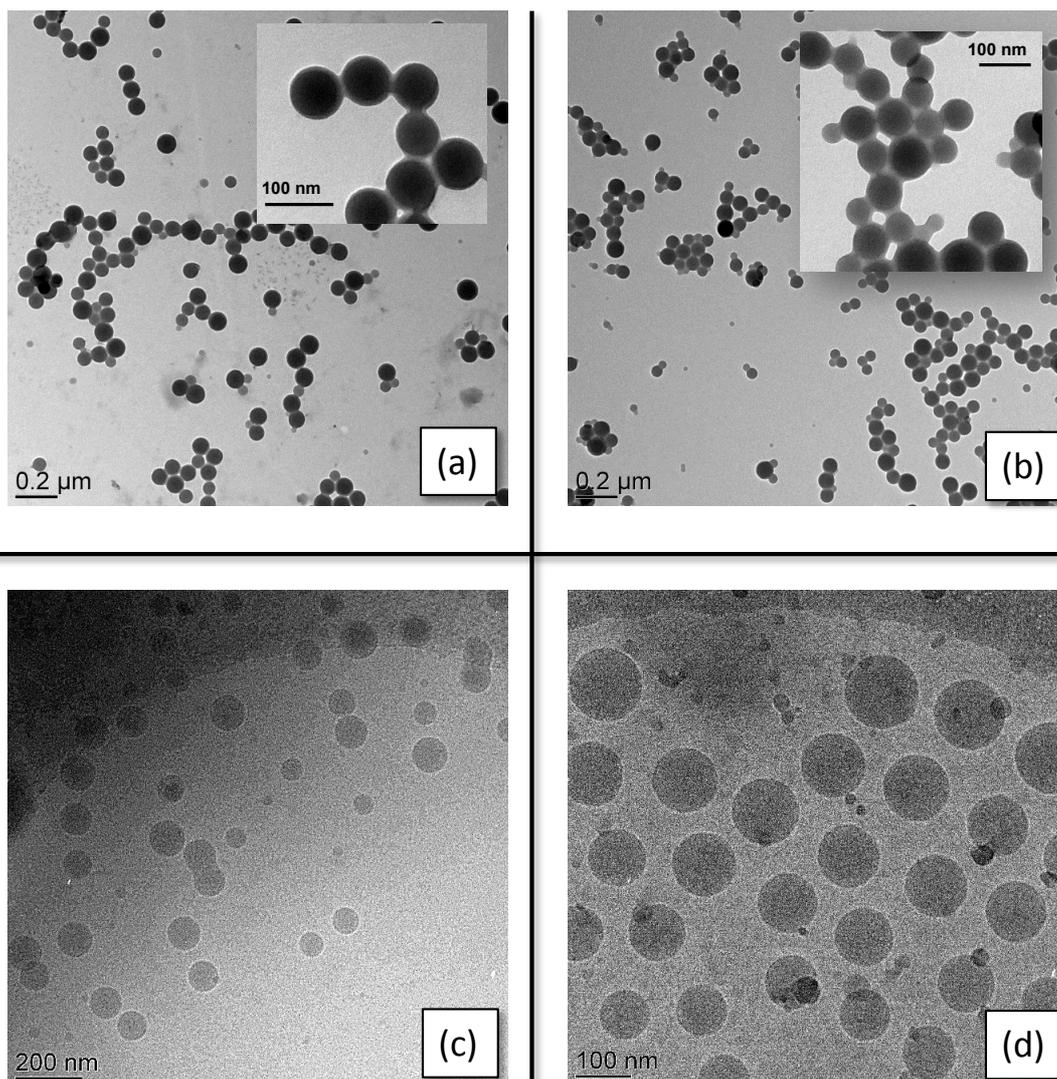


Figura 60. Imagens de MET do (a) poliestireno, (b) poli(est95-co-AFAME5), Imagens de cryo-MET do (c) poli(est75-co-AFAME25) e (d) poli(est50-co-AFAME50).

As imagens de MET apresentam as partículas poliméricas obtidas via polimerização em minimemulsão com uma polidispersão estreita. No entanto, os resultados de diâmetro médio obtidos via MET são diferentes daqueles determinados por DLS. De acordo com as imagens, os diâmetros médios das partículas, obtidos por MET, são aproximadamente 100, 93, 100 e 133 nm para poli(est-co-AFAME) com proporção de estireno:AFAME de 100:0, 95:5, 75:25 e 50:50, respectivamente. Apesar disso, os valores são bem próximos guardando a mesma relação de tamanho.

A síntese de poli(est-co-AFAME) foi avaliada por espectroscopia FTIR-ATR e os resultados são apresentados na Figura 61. Cabe destacar que a espessura das amostras

medidas foram idênticas. Além disso, a Tabela 11 indica a atribuição tentativa dos principais modos de absorção observados nos espectros da Figura 61.

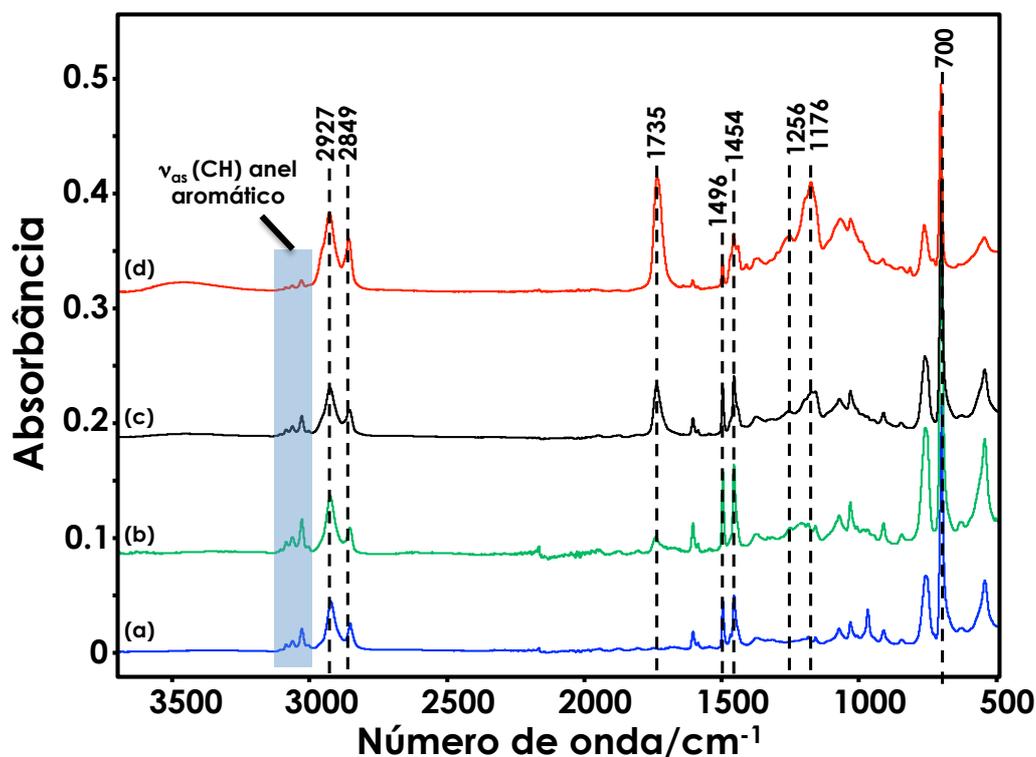


Figura 61. Espectros FTIR-ATR dos copolímeros poli(Est-co-AFAME): (a)100/0, (b) 95/5, (c) 75/25, (d) 50/50. A região destacada representa modos de absorção presentes no poliestireno.

Tabela 11. Atribuição Tentativa dos modos vibracionais observados nos espectros da Fig. 61.

| Número de onda (cm^{-1}) | Atribuição Tentativa |
|-------------------------------------|---|
| 700 | $\delta(\text{CH})$ Anel aromático monosubst. |
| 1176 | $\nu_s(\text{C-O})$ (AFAME) |
| 1256 | $\nu_{as}(\text{C-O})$ (AFAME) |
| 1454 | $\delta_{as}(\text{CH}_2)$ (AFAME e Poliestireno) |
| 1496 | $\nu(\text{C-CH}_2)$ |
| 1604 | $\text{C}=\text{C}$ (anel aromático) |
| 1735 | $\text{C}=\text{O}$ (AFAME) |
| 2849 | $\nu_s(\text{CH}_2)$ |
| 2927 | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ |
| 3025 | (CH) anel aromático |
| 3059 | (CH) anel aromático |
| 3082 | (CH) anel aromático |

O espectro apresentado da amostra 100/0 (Fig. 61(a)) exibe bandas de absorção em 700 e 1604 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos modos de deformações do tipo *oop* e estiramento simétrico dos grupos C-H e C=C do poliestireno, respectivamente.¹⁷² Além disso, três bandas são observadas na região 3020 – 3100 cm^{-1} (região destacada na Fig.61), atribuídas ao estiramento do grupo CH presente no anel aromático do estireno.¹⁷³

Com a introdução de AFAME no sistema, absorções de IR são observadas em 1173 e 1197 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico C-O, respectivamente, e a banda de absorção em 1735 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O. O aumento do teor de AFAME resulta na atenuação dos picos característicos atribuídos ao grupo do anel aromático presentes no poliestireno em 3020 – 3100 cm^{-1} . Da mesma forma, bandas de absorção atribuídas ao AFAME, tais como em *ca.* 1735 cm^{-1} ficam mais intensas nos sistemas envolvendo teores elevados de AFAME. Estes dados sugerem um aumento da quantidade de AFAME incorporado à estrutura do copolímero sintetizado. A presença de uma banda larga em *ca.* 3500 cm^{-1} (Fig.61(d)) se deve ao modo de estiramento OH relacionado ao grupo hidroxila resultante da funcionalização do AFAME com ácido acrílico (Figura 61).

As composições dos copolímeros poli(est-*co*-AFAME) foram determinadas por medidas de RMN¹H, observando os pico referentes ao anel aromático do estireno e os hidrogênios terminais presentes no grupo metílico do ester metílico. Os espectros de RMN¹H com diferentes teores de AFAME são apresentados na Figura 62.

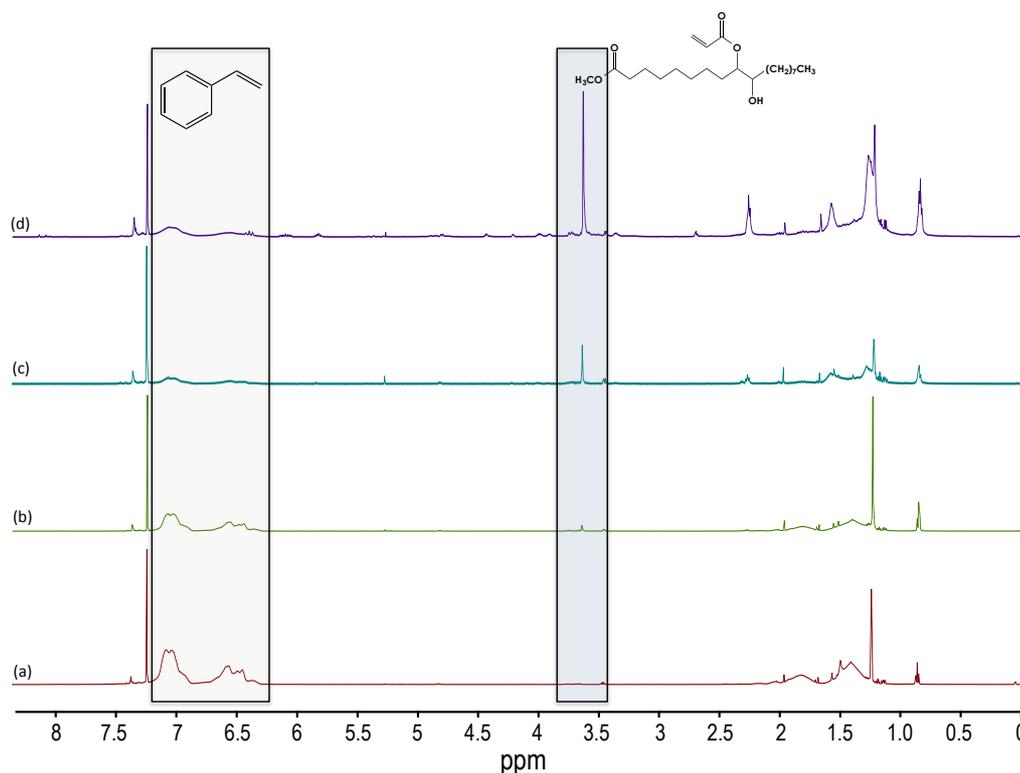


Figura 62. Espectros de RMN¹H de poli(est-co-AFAME) com proporções de Estireno:AFAME de: (a) 100:0, (b) 95:5, (c) 75/25 e (d) 50:50.

O espectro de RMN¹H da Fig.62 exibe picos característicos na região 6.5 – 7.2 ppm atribuídos aos hidrogênios presentes no anel aromático do poliestireno. Por outro lado, um forte sinal em 3.6 ppm é atribuído ao próton situado no grupo metil terminal do AFAME.¹⁷⁴ A composição de cada componente no copolímero, mostrada na Tabela 12, foi calculada usando a relação entre as intensidades integradas (áreas dos picos) do próton do ester metílico (em aprox. 3,6 ppm) e hidrogênios do anel aromático (6.5 to 7.2 ppm), de acordo com a equação a seguir:¹⁷⁵

$$\%Poliestireno = \frac{3A_{fenil}}{3A_{fenil}+5A_{metil}} \times 100 \quad (5)$$

Tabela 12. Resultados da composição molar dos copolímeros obtidos por RMN¹H.

| Copolímero | Composição (%) | |
|------------------------|----------------|-------|
| | Estireno | AFAME |
| Poliestireno | 100 | 0 |
| Poli(Est95-co-AFAME5) | 98,6 | 1,4 |
| Poli(Est75-co-AFAME25) | 81,1 | 18,9 |
| Poli(Est50-co-AFAME50) | 55,9 | 44,1 |

Estes resultados corroboram aqueles obtidos por FTIR e confirmam o aumento de AFAME incorporado na estrutura do copolímero.

As propriedades térmicas do poli(est-*co*-AFAME) foram caracterizadas por TGA e DSC. Primeiramente, a estabilidade térmica foi avaliada por TGA e os termogramas obtidos são apresentados na Fig. 63.

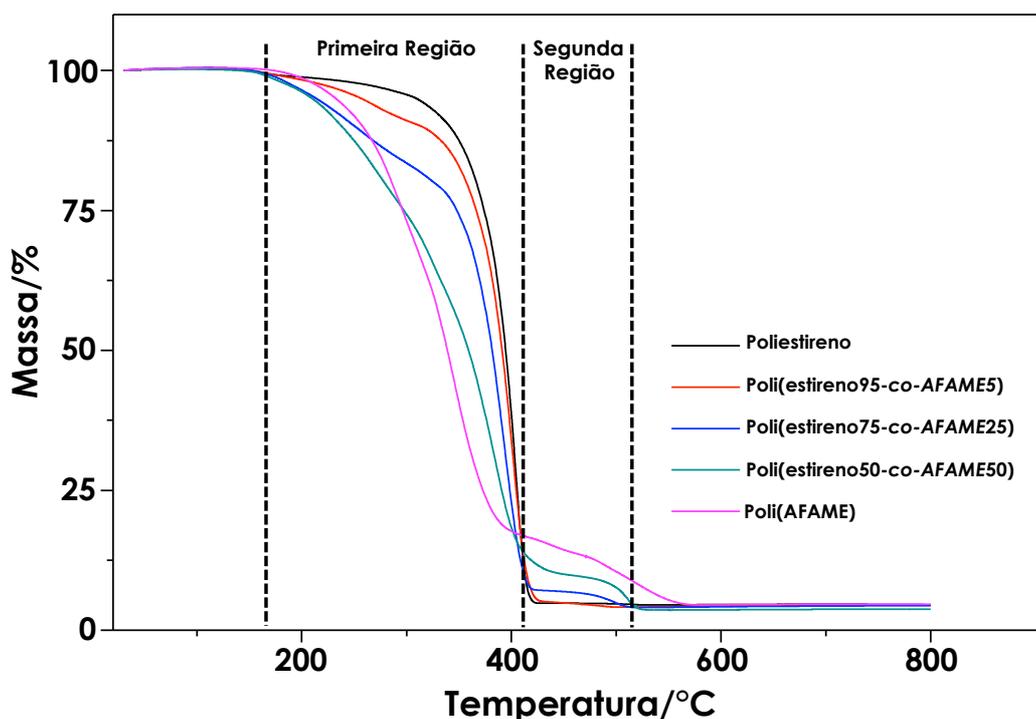


Figura 63. Termogramas do poli(est-*co*-AFAME) com proporções de 100/0, 95/5, 75/25 e 50/50.

As curvas apresentadas na Fig. 63 mostram a temperatura de degradação térmica dos diversos materiais poliméricos, assim como as diferenças entre as curvas de TGA do poliestireno e dos copolímeros poli(est-*co*-AFAME) nas diversas concentrações de AFAME. De acordo com os termogramas da Fig. 63, os copolímeros obtidos a partir da variação da quantidade de AFAME mostram a completa degradação térmica em um intervalo de 190 °C a 520 °C, exibindo dois patamares de perda de massa nesta faixa de, aproximadamente, 190 °C a 410 °C e 410 °C a 520 °C. Na Tabela 13 estão indicadas as temperaturas de degradação térmica dos copolímeros obtidos a partir dos termogramas da Fig.63

Tabela 13. Dados retirados dos termogramas apresentados na Figura 63.

| Amostra | Temperatura de Degradação Térmica (°C) | | | |
|-------------------------------|--|-------------|----------------|-------------|
| | Primeira Região | | Segunda Região | |
| | $T_{inicial}$ | T_{final} | $T_{inicial}$ | T_{final} |
| Poliestireno | 357 | 399 | - | - |
| Poli(est95-co-AFAME5) | 349 | 425 | 429 | 495 |
| Poli(est75-co-AFAME25) | 332 | 419 | 419 | 513 |
| Poli(est50-co-AFAME50) | 289 | 428 | 428 | 520 |

Segundo os termogramas apresentados na Fig. 63, a temperatura inicial de degradação térmica diminui com o aumento da concentração de AFAME na estrutura do copolímero. É possível que este fenômeno esteja relacionado com a diferença de estrutura apresentada pelo poli(est-co-AFAME) e poliestireno. O poliestireno apresenta estrutura mais organizada quando comparado aos copolímeros, uma vez que o poliestireno apresenta organização linear e os copolímeros poli(est-co-AFAME) organização ramificada, o que facilita o empacotamento entre as cadeias do poliestireno em relação aos copolímeros. Por outro lado, é provável que os copolímeros apresentem organização aleatória, dificultando o empacotamento entre as cadeias poliméricas. Dessa forma, a energia necessária para degradar as cadeias poliméricas de poliestireno é maior quando comparado às cadeias de poli(est-co-AFAME). Além disso, cabe ressaltar que a diminuição do início da degradação térmica é coerente com o aumento da concentração de AFAME na estrutura polimérica, ou seja, aumentando a quantidade de AFAME, observa-se uma diminuição da temperatura inicial de degradação, sugerindo um aumento na formação de cadeias com organização aleatória.¹⁷⁶

Um segundo platô de degradação térmica é observado nos termogramas do poli(est-co-AFAME) que apresentam um intervalo de 420 °C a 520°C (vide Tabela 13). É plausível que este comportamento esteja relacionado com a formação de redes elastoméricas ramificadas, uma vez que a presença de AFAME na estrutura do polímero introduz esse comportamento.¹⁷⁷

As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos copolímeros poli(est-co-AFAME) foram determinadas por medidas de DSC e os resultados são apresentados na Fig. 64 e Tabela 14.

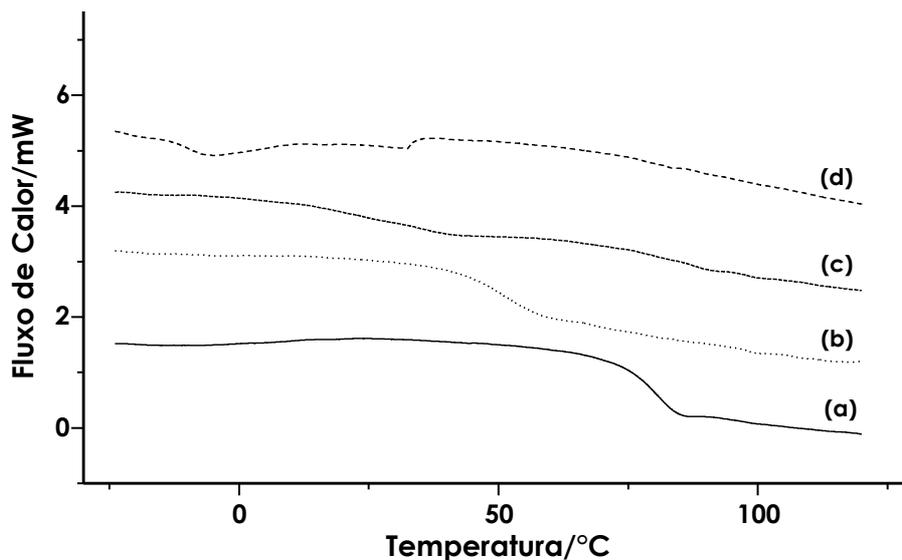


Figura 64. Curvas de DSC do poli(est-co-AFAME): (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 75/25 e (d) 50/50.

Tabela 14. Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir da Figura 54.

| Amostra | T_g (°C) |
|------------------------|------------|
| Poliestireno | 86 |
| Poli(est95-co-AFAME5) | 51,2 |
| Poli(est75-co-AFAME25) | 24,7 |
| Poli(est50-co-AFAME50) | -9,9 |

Os resultados de DSC sugerem que o aumento da quantidade de AFAME promove a diminuição da T_g dos copolímeros. Os resultados da Fig.64 e Tabela 14 mostram que os copolímeros com teores de AFAME de 5%, 25% and 50% apresentam valores de T_g inferiores ao poliestireno. De acordo com a Tabela 14, a T_g diminuiu para 51.2, 24.7 e -9.9 °C com aumento dos teores de AFAME. Estes resultados estão em conformidade com o aspecto macroscópico das amostras, por exemplo, o aumento da maleabilidade e maciez (vide Figura 64) do poli(est-co-AFAME) com 50% de AFAME comparado ao mesmo copolímero com 5% de AFAME.

Na Figura 65, imagens das amostras de poli(est-co-AFAME) apresentam o aspecto macroscópico dos diversos teores de AFAME.

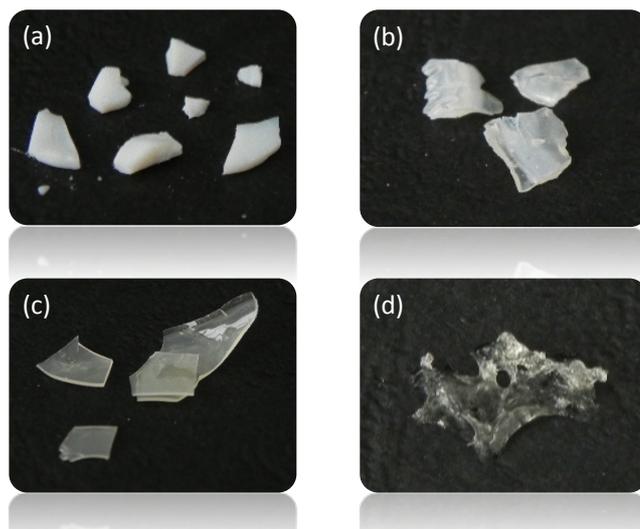


Figura 65. Fotos do poli(est-co-AFAME) seco com teores de (a) 100/0, (b)95/5, (c) 75/25 e (d) 50/50

4.5 Encapsulamento de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em Poli(est-co-AFAME) via Miniemulsão.

As copolímeros poli(est-co-AFAME)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram obtidos via polimerização radicalar em miniemulsão e as características do sistema de polimerização, assim como as propriedades das partículas poliméricas obtidas. Inicialmente, o diâmetro médio das partículas, ao longo da reação de polimerização, foi determinado por DLS e os resultados do diâmetro médio final das partículas são apresentados na Figura 65 e Tabela 15.

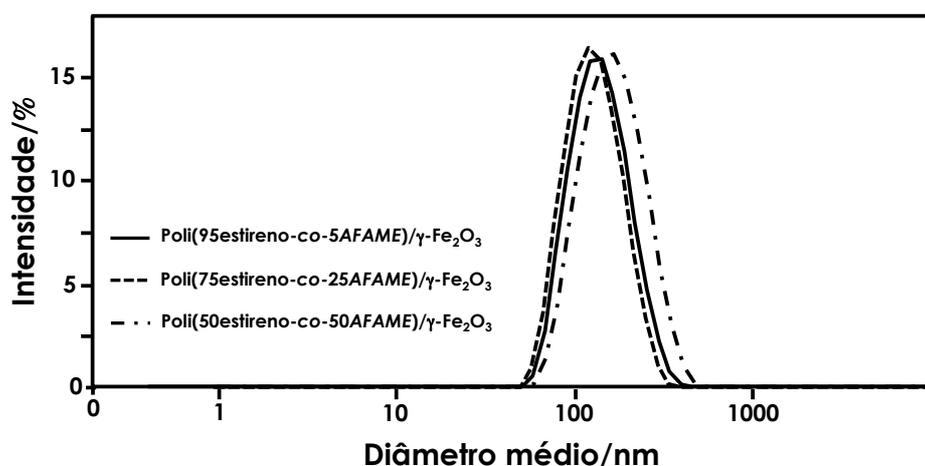


Figura 66. Distribuição do diâmetro médio das partículas dos copolímeros poli(est-co-AFAME)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 15. Diâmetro médio e índice de polidispersividade determinados por medidas de DLS.

| Copolímero | Diâmetro/nm | PDI |
|---|-------------|------|
| Poli(est95- <i>co</i> -AFAME5)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 129,8 | 0,13 |
| Poli(est75- <i>co</i> -AFAME25)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 122,8 | 0,12 |
| Poli(est50- <i>co</i> -AFAME50)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 149 | 0,13 |

A partir das curvas de dispersões na Figura 66, observou-se distribuições unimodais para todos os sistemas. Uma vez que os diâmetros médios foram medidos durante as reações contendo baixas e elevadas concentrações de AFAME, é possível afirmar que os sistemas se apresentaram estáveis sem indícios de fenômenos causadores de instabilidades, tais como degradação difusional ou coalescência, em razão da estabilização do diâmetro médio das partículas ao longo das reações.

Com base na Tabela 15, pode-se notar que o tamanho médio das partículas sofre um aumento nos casos em que o sistema contém elevada concentração de AFAME. Além disso, o índice de polidispersão é relativamente elevado devido à presença SPIONs no sistema, uma vez que estas SPIONs podem formar aglomerações.

A quantidade de SPIONs incorporadas nas partículas poliméricas foi determinada por termogravimetria e os termogramas obtidos são apresentados na Figura 67.

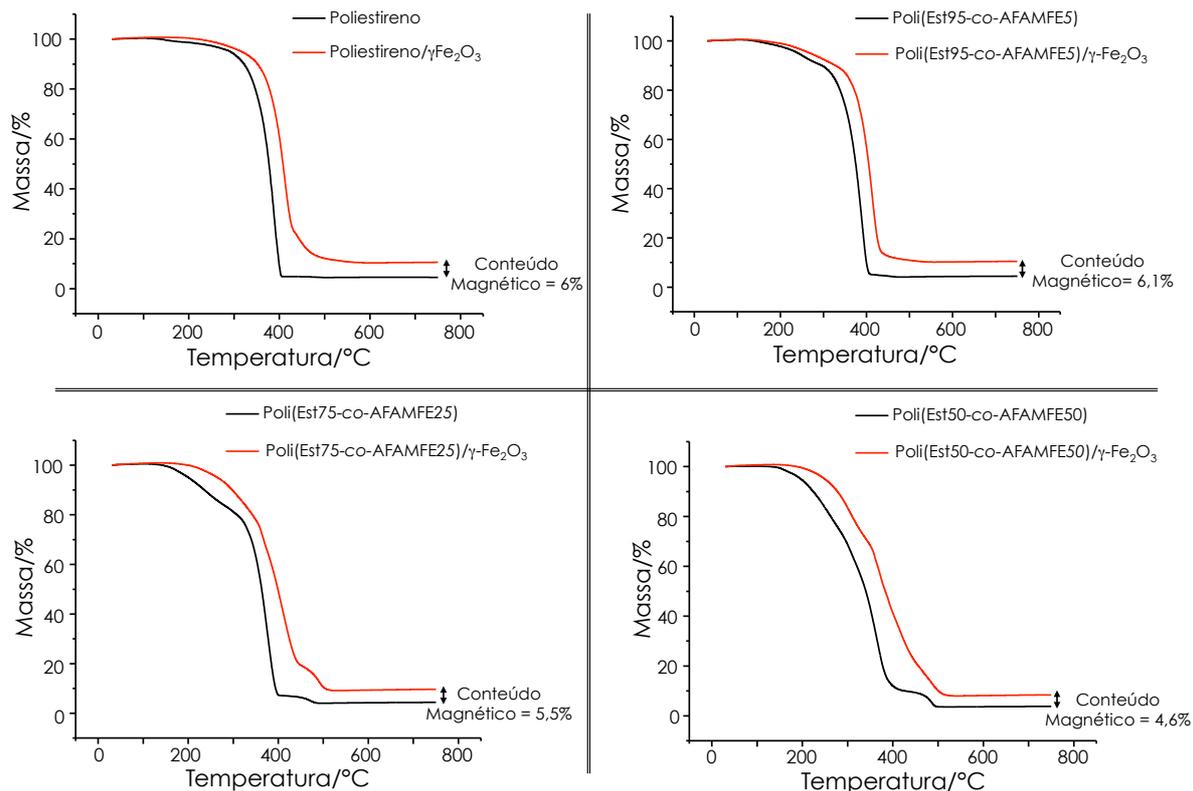


Figura 67. Termogramas de (a) poliestireno/ γ -Fe₂O₃, (b) poli(est95-co-AFAME5)/ γ -Fe₂O₃, (c) poli(est75-co-AFAME25)/ γ -Fe₂O₃, (d) poli(est50-co-AFAME50)/ γ -Fe₂O₃.

Os termogramas dos copolímeros com SPIONs encapsuladas apresentam comportamento semelhante aos dos respectivos copolímeros sem as SPIONs. No entanto, as curvas de perda de massa dos copolímeros magnéticos mostraram uma massa residual maior do que os termogramas dos copolímeros sem SPIONs, indicando que essa diferença de massa estava relacionada com a presença das SPIONs no copolímero, uma vez que os óxidos de ferro são térmica e quimicamente estáveis na faixa analisada.

Comparando os termogramas dos copolímeros magnéticos e não magnéticos (ver Figura 67), determinou-se a presença de aproximadamente 6% de SPIONs encapsuladas no poli(est-co-AFAME). Ainda, de acordo com os termogramas, foi evidenciado a diminuição da presença de γ -Fe₂O₃ com o aumento do teor AFAME no copolímero. Esse comportamento pode ser explicado pela relativa afinidade entre γ -Fe₂O₃@AO e AFAME. Igualmente citado no trabalho de Sanchez et. al,¹⁷⁸ no qual afirma-se que a introdução de partículas inorgânicas à uma matriz orgânica acarreta no melhoramento das propriedades térmicas e mecânicas, cabe destacar que o encapsulamento das SPIONs à estrutura polimérica atribui estabilidade térmica e mecânica ao material sintetizado, uma vez que em todos os casos, em uma mesma

temperatura, o copolímero magnético apresenta maior estabilidade térmica que o não magnético.

Medidas de DSC determinaram as temperaturas de transição vítrea dos copolímeros magnéticos, e os resultados são mostrados na Figura 68 e Tabela 16.

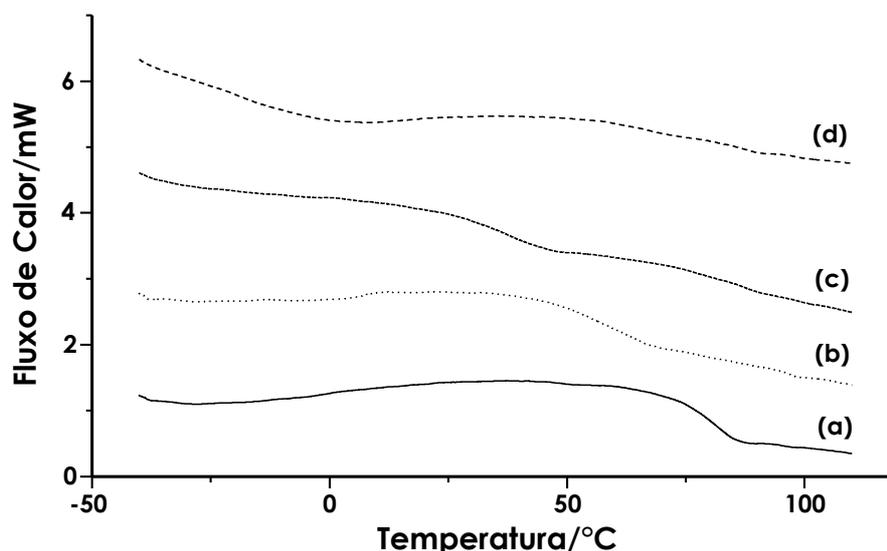


Figura 68. Curvas de DSC de (a) poliestireno/ γ -Fe₂O₃, (b) poli(est95-co-AFAME5)/ γ -Fe₂O₃, (c) poli(est75-co-AFAME25)/ γ -Fe₂O₃ e (d) poli(est50-co-AFAME50)/ γ -Fe₂O₃.

Tabela 16. Dados extraídos das curvas de DSC dos copolímeros magnéticos e não-magnéticos.

| Copolímero Não-Magnético [#] | | Copolímero Magnético | |
|---------------------------------------|---------------------|--|---------------------|
| Amostra | T _g (°C) | Amostra | T _g (°C) |
| Poliestireno | 86 | Poliestireno/ γ -Fe ₂ O ₃ | 83,2 |
| Poli(est95-co-AFAME5) | 51,2 | Poli(est95-co-AFAME5)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 61,7 |
| Poli(est75-co-AFAME25) | 24,7 | Poli(est75-co-AFAME25)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 37,9 |
| Poli(est50-co-AFAME50) | -9,9 | Poli(est50-co-AFAME50)/ γ -Fe ₂ O ₃ | -4,8 |

[#] Dados retirados de resultados apresentados anteriormente neste trabalho.

A partir de curvas de DSC apresentadas na Figura 68 e Tabela 16, observa-se que as temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras com elevado teor de AFAME são mais baixas do que aqueles com teor menores de AFAME. A T_g das amostras com 5%, 25% e 50% são 61,7, 37,9 e -4,8, respectivamente. Os resultados de DSC estão de acordo com o aspecto macroscópico uma vez que o aumento do teor de AFAME promoveu a formação de materiais com alta maciez e maleabilidade.

De acordo com o trabalho de Fu *et al.*,¹⁷⁹ a introdução de partículas inorgânicas à uma matriz polimérica proporciona o mudança de características mecânicas como: aumento da rigidez. Baseado neste estudo e comparando as curvas de DSC dos copolímeros magnéticos poli(est-*co*-AFAME/ γ -Fe₂O₃) com os não-magnéticos (poli(est-*co*-AFAME)), foi possível detectar que as T_g dos copolímeros magnéticos apresentam valores superiores, levando em consideração a mesma composição. Este efeito indica que a presença das SPIONs na estrutura dos copolímeros promove o aumento da rigidez, assim como sugerem a efetiva interação entre SPIONs e polímero.

A morfologia e polidispersividade do poli(est-*co*-AFAME)/ γ -Fe₂O₃ foram determinadas a partir das imagens de MET e *cryo*-MET, como mostrado na Figura 69.

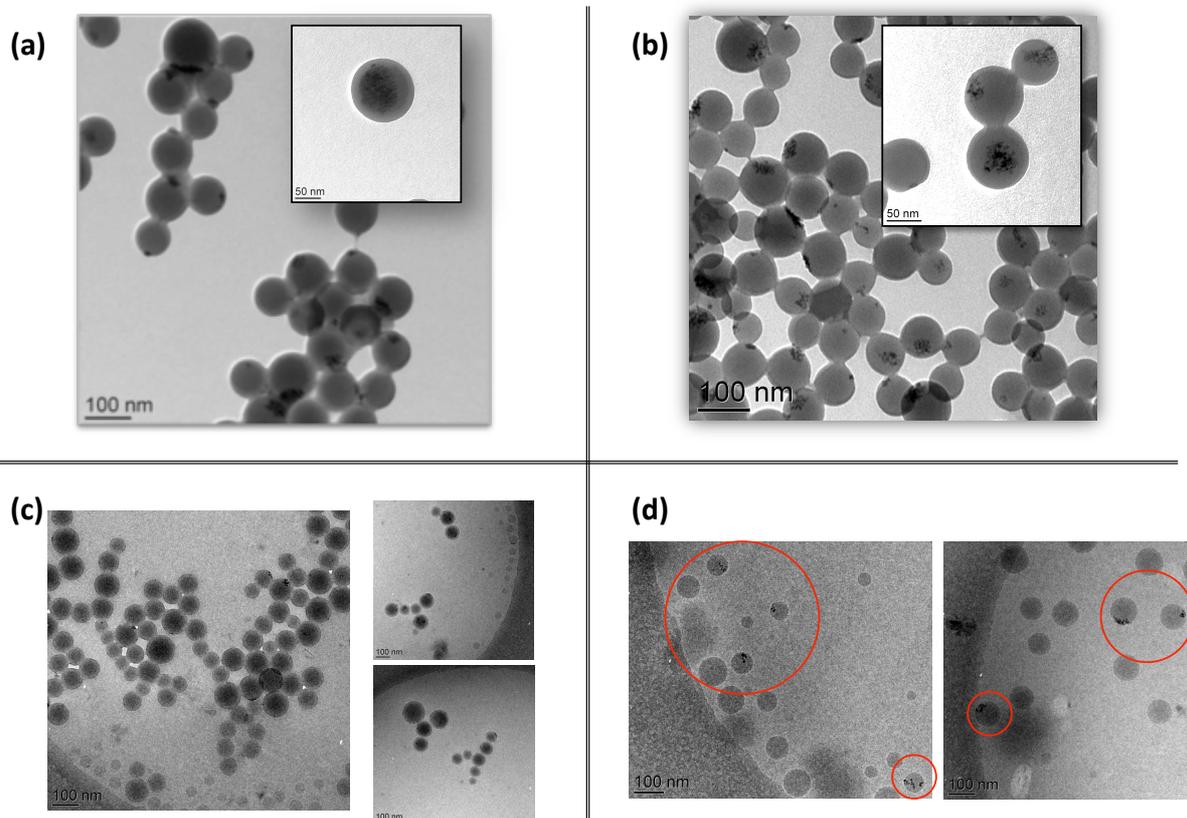


Figura 69. Imagens de MET de (a) poliestireno/ γ -Fe₂O₃, (b) poli(est95-*co*-AFAME5)/ γ -Fe₂O₃ e imagens de *cryo*-MET de (c) poli(est75-*co*-AFAME25)/ γ -Fe₂O₃ e (d) poli(est50-*co*-AFAME50)/ γ -Fe₂O₃.

As imagens MET e *cryo*-MET, mostradas na Fig. 69, sugerem uma distribuição de tamanho de partícula relativamente estreita (como visto por meio de medidas de DLS), bem

como morfologia esférica. Notadamente, a partir das imagens acima, é evidente a presença de nanopartículas encapsuladas nos copolímeros. No entanto, o aumento do teor de AFAME proporciona um encapsulamento heterogêneo, haja vista que as imagens mostram que em sistemas com menores teores de AFAME, a quantidade de partículas poliméricas com SPIONs encapsuladas é superior. Estes resultados estão de acordo com as medidas termogravimétricas, indicando que o aumento do teor de AFAME promoveu a diminuição da quantidade de SPIONs encapsuladas.

E por fim, o comportamento magnético de poli(est-co-AFAME)/ γ -Fe₂O₃ foi avaliado por meio de medidas de magnetização e as curvas de histerese registradas à 300 K são apresentadas nas Figuras 70 e 71.

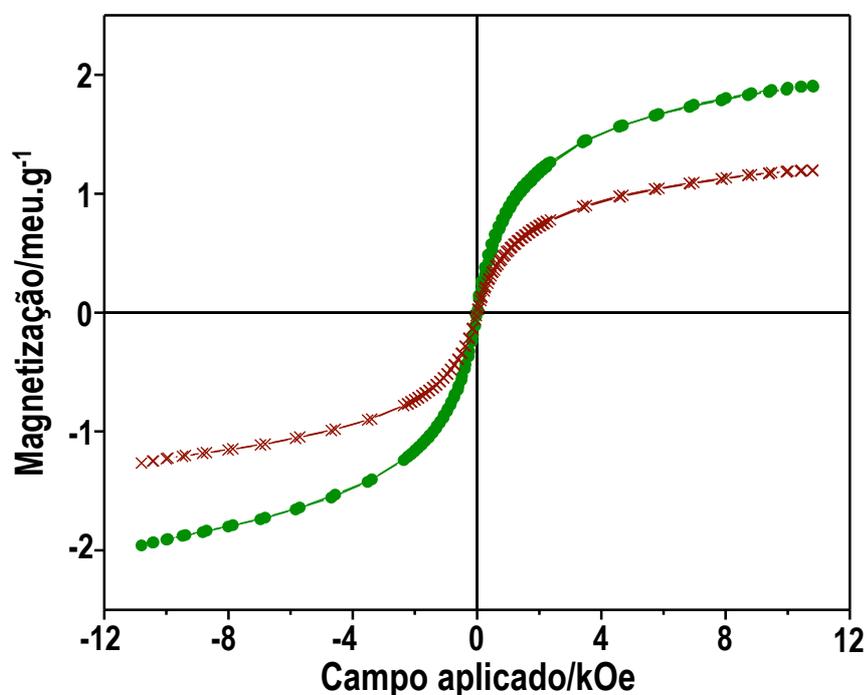


Figura 70. Curvas de Histerese à 300 K do poliestireno (verde) e poli(est-co-AFAME) (marrom).

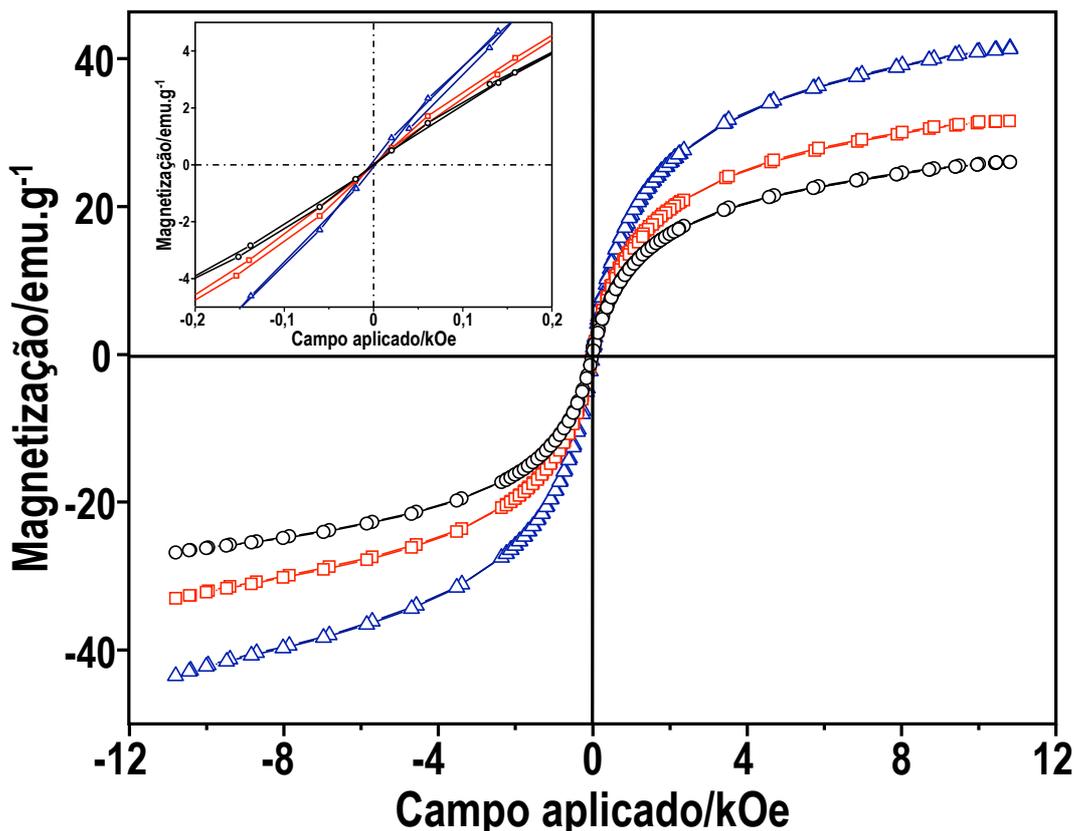


Figura 71. Curva de Histerese à 300 K de, poli(est50-co-AFAME50)/ γ -Fe₂O₃ (em preto), poli(est75-co-AFAME25)/ γ -Fe₂O₃ (em vermelho) e poli(est95-co-AFAME5)/ γ -Fe₂O₃ (em azul).

Tabela 17. Magnetização de Saturação (M_s), Magnetização Remanescente (M_r) e Coercividade (H_c).

| Amostra | M_s^a | M_r^a | H_c^b |
|---|---------|---------|----------------------|
| Poliestireno | 1,9 | - | - |
| Poli(est-co-AFAME) | 1,8 | - | - |
| Poli(Estireno95-co-AFAME5)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 41,5 | 0,1 | 0,002 |
| Poli(Estireno75-co-AFAME25)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 31,5 | 0,01 | $3,6 \times 10^{-4}$ |
| Poli(Estireno50-co-AFAME50)/ γ -Fe ₂ O ₃ | 26,2 | 0,02 | $3,3 \times 10^{-4}$ |

^a M_s e M_r = [emu.g⁻¹]; ^b H_c = [kOe]

Os dados de magnetização exibidos nas Figuras 70, 71 e na Tabela 17 indicam que os copolímeros magnéticos sintetizados demonstraram comportamento superparamagnético, uma vez que a magnetização de remanência e coercividade apresentam valores insignificantes. Com base nas Figuras 70 e 71, fica evidente que o comportamento magnético dos

copolímeros sintetizados foram conferidos pela incorporação das NPMs à estrutura polimérica, haja visto que polímeros sem SPIONs apresentam magnetização de saturação muito baixo (vide Tabela 17).

Além disso, o aumento da quantidade AFAME promoveu a diminuição da resposta magnética do copolímero, em conformidade com os resultados de TGA e MET, os quais demonstraram que o aumento do teor de AFAME no copolímero promoveu a diminuição da quantidade de SPIONs incorporadas. As curvas de histerese da Fig.71 mostraram que o aumento da quantidade AFAME incorporado resultaram em menores valores de magnetização de saturação.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões Gerais

Neste trabalho foi estudado a obtenção de nanocompósitos magnéticos empregando processos de polimerização em meios homogêneo (massa) e heterogêneo (miniemulsão). Além disso, foram obtidos copolímeros derivados de óleos vegetais.

Na primeira parte do trabalho foi desenvolvido um nanocompósito magnético impregnando NPMs do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em uma matriz polimérica formada por poli(AE-co-AFACO). A estratégia utilizada para a melhor dispersão das NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na matriz polimérica foi funcionalizar a superfície das NPMs com o próprio co-mônômero derivado do óleo de mamona. O procedimento de modificação superficial utilizado neste trabalho é inovador e extremamente promissor.

A segunda parte do trabalho descreveu a obtenção de copolímeros poli(est-co-AFAME) e poli(est-co-AFAME)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em meio de miniemulsão. Foram realizadas diversas reações de polimerização variando o teor de AFAME com o objetivo de avaliar o comportamento do copolímero em relação à quantidade de AFAME incorporado.

Vale ressaltar que as NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ empregadas na síntese do poli(AE-co-AFACO)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via polimerização em massa, as quais foram obtidas via oxidação térmica da magnetita apresentaram maior dificuldade na re-dispersão quando comparadas às NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilizadas no desenvolvimento do poli(est-co-AFAME)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que foram obtidas por meio da oxidação da magnetita com HNO_3 .

Conclusões Polimerização em massa

Foi demonstrado que NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, as quais foram obtidas a partir da oxidação da Fe_3O_4 , podem ser usadas na síntese de um nanocompósito derivado de óleo de rícino modificado quimicamente AFACO. A estratégia adotada envolveu a modificação química do FACO derivado de óleo de rícino, que foi realizada em duas etapas. Inicialmente, a epoxidação do FACO seguida por sua acilação empregando ácido acrílico, o que resultou em uma mistura de ácidos graxos acrilados (AFACO) com rendimento de 84%.

A análise de FTIR e RMN¹H mostrou a efetividade da obtenção, bem como da modificação estrutural do FACO. O AFACO foi, então, utilizado na modificação superficial das NPM de γ -Fe₂O₃ proporcionando uma dispersão mais homogênea das NPMs no meio reacional.

As γ -Fe₂O₃@AFACO apresentaram um diâmetro médio de *ca.* 9,0 nm e os dados de FTIR e TGA indicam que estas NPMs foram revestidas com ao menos quatro monocamadas de AFACO, conferindo uma boa dispersão no meio reacional de polimerização.

A reação de polimerização realizada na presença de acrilato de etila, AFACO e γ -Fe₂O₃@AFACO resultou na formação do bio-nanocompósito magnético intitulado poli(AE-*co*-AFACO)/ γ -Fe₂O₃@AFACO contendo 2.0% (m/m) de material magnético (γ -Fe₂O₃). Dados de espectroscopia Micro-Raman mostraram que as NPMs estão distribuídas homogeneamente na matriz polimérica.

Os resultados das medidas de magnetização indicaram que a modificação química das NPMs com AFACO e a sua incorporação na matriz de polímero não afetaram significativamente as propriedades magnéticas das NPMs à uma temperatura 300 K, tais como a magnetização de saturação, remanência e coercividade.

A presença de AFACO no meio reacional produziu uma mistura altamente viscosa, dificultando a reação de polimerização na presença de uma maior quantidade de γ -Fe₂O₃@AFACO (> 2 (m/m)). As tentativas de aumento na quantidade relativa de γ -Fe₂O₃@AFACO no meio de reação promoveram a formação de agregados de NPMs, levando à formação de um material menos homogêneo.

E por fim, demonstrou-se a formação do poli(AE-*co*-AFACO)/ γ -Fe₂O₃, constituído por cerca de 30 % (m/m) de AFACO. A utilização de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ modificadas com AFACO apontam para novas perspectivas de modificação da superfície de NPMs com moléculas susceptíveis a sofrer reações de radicais livres, o que permite uma melhor dispersão das NPMs nas matrizes poliméricas, evitando a lixiviação das NPMs.

Síntese do Poli(est-*co*-AFAME) em miniemulsão

O monômero AFAME derivado do óleo de soja foi sintetizado com sucesso, assim como foi caracterizado por RMN¹H e FTIR.

Partículas de poli(est-*co*-AFAME) com diâmetro médio variando na faixa de 100 a 150 nm, determinados por DLS, dependendo da quantidade de AFAME no sistema de polimerização. Baixos teores de AFAME não influenciam significativamente no diâmetro

médio das partículas. Entretanto, observou-se que aumentando a quantidade de AFAME, o diâmetro médio também aumenta.

Análises dos materiais por FTIR e RMN¹H mostram que o AFAME foi efetivamente incorporado ao copolímero. A composição do poli(Est-co-AFAME) foi determinada por RMN¹H e os resultados mostraram uma incorporação de 1,4, 18,9 e 44,1% de AFAME no copolímero obtido.

Medidas térmicas de TGA forneceram evidências sobre a formação de estruturas ramificadas e reticuladas. A temperatura de transição vítrea sofreu uma diminuição com o aumento da quantidade de AFAME comprovado por medidas de DSC. Conseqüentemente, os diversos teores de AFAME na estrutura do poli(Est-co-AFAME) conferem propriedades distintas, gerando polímeros mais flexíveis e processáveis, aumentando a possibilidade de aplicações tais como: revestimentos, resinas e pinturas. Finalmente, foi possível concluir que o AFAME foi efetivo na modificação das propriedades do poliestireno comercial.

Encapsulamento das NPMs em Poli(est-co-AFAME)

Em resumo, os copolímeros de poli(est-co-AFAME)/ γ -Fe₂O₃ cujas proporções foram de 95:5, 75:25 e 50:50 foram sintetizados com sucesso. O AFAME teve sua estrutura caracterizada por FTIR e RMN¹H. A síntese, oxidação e a modificação da superfície γ -Fe₂O₃ foram avaliadas por espectroscopias Raman e FTIR-ATR e por TGA que mostraram resultados convergentes e efetivos. Os espectros Raman mostraram a efetiva oxidação empregando HNO₃ concentrado, assim como os espectros FTIR-ATR indicaram a presença de ácido oleico na superfície das SPIONs. Os termogramas sugeriram ao menos três monocamadas de ácido oleico na superfície das nanopartículas de γ -Fe₂O₃. Os resultados de DRX e MET mostraram que as nanopartículas de γ -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃@OA sintetizadas apresentam um diâmetro médio de *ca.* 7 nm.

De acordo com resultados de DLS, o poli(est-co-AFAME)/ γ -Fe₂O₃ com diversos teores de AFAME apresentaram um tamanho médio de partícula em uma faixa de 120 - 150 nm. As partículas poliméricas no sistema de polimerização com maior teor de AFAME apresentaram diâmetro superior.

Os termogramas e imagens de MET do poli(est-co-AFAME)/ γ -Fe₂O₃ mostraram que as SPIONs foram incorporadas com sucesso ao copolímero. Os resultados de TGA indicaram que o aumento da quantidade AFAME promoveu uma pequena redução de nanopartículas magnéticas encapsuladas. Medidas de DSC sugeriram que a temperatura de transição vítrea reduziu com o aumento do teor de AFAME no copolímero.

Medidas de magnetização indicaram que poli(est-co-AFAME)/ γ -Fe₂O₃ apresentou comportamento compatível com material superparamagnético dado que coercitividade e magnetização remanescente são desprezíveis.

5.2 Perspectivas

Como sugestão para continuação deste trabalho, propõe-se a modificação estrutural do ácido oleico empregando reação de epoxidação e ácido acrílico. Dessa forma, a interação das NPMs com o AFAME pode aumentar, atuando no aumento das NPMs encapsuladas.

Também se apresenta como sugestão de continuação do estudo, testes de biodegradabilidade dos copolímeros derivados do óleo de mamona e de soja com o objetivo de afirmar a natureza biodegradável do copolímero.

CAPÍTULO 6

Referências

6 REFERÊNCIAS

- (1) DeOliveira, E. Q., R.L.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S.; *Thermochim Acta* **2006**, 450.
- (2) Suarez, P. A. Z. M., S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; *Quím. Nova* **2007**, 30.
- (3) Chen, R., Iowa University, 2014.
- (4) Gandini, A. B., M. N.; In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Gandini, A. B., M. N., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2008, p 39.
- (5) Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 3854.
- (6) USDA, F. A. S.; Agriculture, D. o., Ed. United of States.
- (7) Mosiewicki, M. A. A., M.I.; *Eur. Pol. J* **2013**, 49.
- (8) Meier, M. A. R. M., J.O.; Schubert, U.S.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36.
- (9) Corcuera, M. A. R., L.; d'Arlas, B. F.; Arbelaiz, A.; Marieta, C.; Mondragon, I.; Eceiza, A.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95.
- (10) Freire, R. M. M. S., L.S.; Machado, O.L.T.; In *Agronegócio da mamona no Brasil*.; 2ed ed.; Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, 2006.
- (11) Freire, R. M. M. In *O agronegócio da mamona no Brasil*; Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, 2001.

- (12) Braun, D. C., H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B.; ; Springer, Ed.; Springer: New York, 2004.
- (13) Comércio, M. d. I. e. d.; Industrial, S. d. T., Ed. Brasília, 1985, p 195.
- (14) Cangemi, J. M. S., M.A.; Neto, S.C.; *QNES* **2010**, 32.
- (15) <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona>, acessado em 12/05/2014.
- (16) Savy Filho, A. B., N.V.; Barboza, M.Z.; In *Mamoneira* Campinas, 1999.
- (17) Moshkin, V. A. *Castor*; Amerind: New Delhi, 1986.
- (18) Weiss, E. A. *Oil seed crops*; Longman: London, 1983.
- (19) Alves, M. *Super Saudável* **2004**, 21, 11.
- (20) Ereno, D. *Pesquisas Fapesp* **2003**, 91.
- (21) Cangemi, J. M. S., A.M.; Neto, S.C.; Chierice, G.O.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2008**, 18.
- (22) Barrett, L. W. S., L. H.; *Polym. Eng. Sci.* **1993**, 33, 913.
- (23) Kunduru, K. R.; Basu, A.; Haim Zada, M.; Domb, A. J. *Biomacromolecules* **2015**, 16, 2572.
- (24) De, B.; Gupta, K.; Mandal, M.; Karak, N. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2, 445.
- (25) Uzoh, C. F. O., O.D.; Emeka, M.; *J. Chem. Eng. Process. Technol.* **2015**, 6, 1000240.
- (26) Singh, P.; Kaushik, A.; Gupta, P. *J. Reinf. Plast. and Comp.* **2005**, 24, 1479.
- (27) Totaro, G.; Cruciani, L.; Vannini, M.; Mazzola, G.; Di Gioia, D.; Celli, A.; Sisti, L. *European Polymer Journal* **2014**, 56, 174.
- (28) Lluch, C.; Calle, M.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *Eur. Polymer J.* **2015**, 72, 64.

- (29) Pramanik, S.; Sagar, K.; Konwar, B. K.; Karak, N. *Prog. Org. Coatings* **2012**, *75*, 569.
- (30) de Espinosa, L. M.; Meier, M. A. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 837.
- (31) Xia, Y.; Larock, R. C. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1893.
- (32) Lu, Y.; Larock, R. C. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 3332.
- (33) Can, E.; Wool, R. P.; Küsefoğlu, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 1497.
- (34) Bunker, S. P.; Wool, R. P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 451.
- (35) Becchi, D. M. L., M.A.; Martinelli, M.; Mitidieri, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *30*, 101.
- (36) Kolot, V. G., S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 3835.
- (37) Odian, G. *Principles of Polymerization*; John & Wiley Sons: New York, 2004.
- (38) Akcelrud, L. *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*; Manole: São Paulo, 2007.
- (39) Landfester, M. A. K. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.
- (40) Machado, F. L., E.L.; Pinto, J.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2007**, *17*, 166.
- (41) Moraes, S. B., Universidade de Campinas, 2013.
- (42) Schork, F. J. L., Y.; Smulders, W.; Russum, J.P.; Butté, A.; Fontenot, K.; *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *175*, 129.
- (43) Aizpurua, I. A., J. I.; de la Cal, J. C.; Barandiaran, M.; *J. Polym.* **2001**, *42*, 1417.
- (44) Ouzineb, K. G., C.; McKenna, T. F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 745.
- (45) Landfester, K. B., N.; Tiarks, F.; Antonietti, M.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.
- (46) Landfester, K. B., N.S.F.; Antonietti, M.; *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 81.
- (47) Samer, C. J. S., F. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1801.

- (48) <http://www.lehigh.edu/~inemuls/epi/research.html>, acessado em 01/05/2014.
- (49) Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization – A Mechanistic Approach*; Academic Press Limited: San Diego, 1995.
- (50) Fernandes, F. A. N., Universidade de Campinas, 1999.
- (51) Miles, D. C. B., J. H.; *Polymer Technology*; Temple Press Book: Londres, 1965.
- (52) Warson, H. F., C.A.; *Applications of Synthetic Resin Latices: Fundamental Chemistry of Latices & Applications in Adhesives*; Wiley, 2001; Vol. 1.
- (53) Coote, M. L.; Davis, T. P. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1217.
- (54) Hart, C. E.; Gilbertson, D. G.; Google Patents: 2009.
- (55) Hamley, I. W.; Sons, J. W., Ed. UK, 2004.
- (56) Silva, R. A., Universidade de Minas Gerais, 1995.
- (57) Nic, M. J., J.; Kosata, B.; McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; (IUPAC) *Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*; 2nd ed. Oxford, 1997.
- (58) Oliveira, F. C. C. R., L.M.; Jardim, R.F.; Rubim, J.C.; *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 8566.
- (59) ZIolo, R. F. Estados Unidos; Vol. 05322756.
- (60) Li, Z. W., S. X.; Sun, Q.; Zhao, H. L.; Lei, H.; Lan, M. B.; Cheng, Z. X.; Wang, X.L.; Dou, S.X.; Lu, G.Q.; *Adv. Health. Mat.* **2013**, *2*, 958.
- (61) Kanno, T. K., Y.; Takeishi, Y.; Minagawa, T.; Yamamoto, Y.; *Tribol. Int.* **1997**, *30*, 701.
- (62) Wohlfarth, E. P. *Ferromagnetic materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances*; North-Holland: New York, 1986; Vol. 2.
- (63) <http://www.mrl.ucsb.edu/~dshoe/218>, acessado em 20/05/14.
- (64) Medeiros, A. M. M. S., Universidade de Brasília, 2012.

- (65) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; Wiley J. and Sons Inc.: New York, 1968.
- (66) Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*; Addison-Wesley Publishing Company Inc.: Massachusetts, 1972.
- (67) Craik, D. J. *Structure and Properties of Magnetic Materials* London, 1971.
- (68) Ashcroft, N. M., Mermin, N.D. *Solid State Physics*; Saunders College: Philadelphia, 1976.
- (69) Rosenweig, E. R. *Ferrohydrodynamics*; Cambridge University Press: New York, 1985.
- (70) Ewing, A. *Proc. Phys. Soc.* **1930**, 42, 355.
- (71) University, G. S. acessado em 03/06/2014.
- (72) Paunovic, N. P., Z.V.; Dohcevic-Mitrovic, Z.D.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, 24, 1.
- (73) Neel, L. *Académie des Sciences* **1949**, 228.
- (74) Wolhfarth, E. P. *Ferromagnetic Materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances*; North-Holland Publishing: Amsterdam, 1982; Vol. 3.
- (75) Sousa, M. H., Universidade de Brasília, 1998.
- (76) Tourinho, F. A., Depeyrot, J., da Silva, G.J., Lara, M.C.L. *Braz. J. Phys.* **1998**.
- (77) Scherer, C., Neto, F.A.M. *Braz. J. Phys.* **2005**, 35, 718.
- (78) Campbell, F. C. In *Structural Composite Materials*; International, A., Ed.; ASM International: 2010, p 630.
- (79) Luo, J.-J.; Daniel, I. M. *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 1607.
- (80) Lu, A. S., E. L.; Schüth, F.; *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 1222.
- (81) Shokrollahi, H. *Materials Science and Engineering: C* **2013**, 33, 4485.
- (82) Mou, X. B. A., Z. S.; Li, S.; He, N. Y.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, 15, 54.

- (83) Kobayashi, T.; Kakimi, K.; Nakayama, E.; Jimbow, K. *Nanomedicine* **2014**, *9*, 1715.
- (84) Deatsch, A. E.; Evans, B. A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, *354*, 163.
- (85) Ferreira, G. R.; Segura, T.; de Souza Jr, F. G.; Umpierre, A. P.; Machado, F. *European Polymer Journal* **2012**, *48*, 2050.
- (86) Kaur, M.; Zhang, H.; Martin, L.; Todd, T.; Qiang, Y. *Environmental science & technology* **2013**, *47*, 11942.
- (87) Mrówczyński, R.; Nan, A.; Liebscher, J. *Rsc Advances* **2014**, *4*, 5927.
- (88) Rossi, L. M. P., A. L.; Rubim, J. C.; *Green Synthesis and Applications of Magnetic Nanoparticles*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
- (89) Neves, J. N. S., F.G.; Suarez, P.A.Z.; Umpierre, A.P.; Machado, F.; *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 1107.
- (90) Araujo, R. T.; Ferreira, G. R.; Segura, T.; Souza Jr, F. G.; Machado, F. *European Polymer Journal* **2015**, *68*, 441.
- (91) Feuser, P. E.; Fernandes, A. C.; Nele, M.; Viegas, A. d. C.; Ricci-Junior, E.; Tedesco, A. C.; Sayer, C.; de Araújo, P. H. H. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2015**, *135*, 357.
- (92) Horák, D. B., M.; Macková, H.; Benes, M.J.; *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 1751.
- (93) Gubin, S., Dzhardimalieva, G., Eremenko, I., Filinova, E., Grebenschikov, Y., Kiskin, M., Khomutov, G., Kliava, J. *Magnetic Nanoparticles*; Wiley: Moscow, 2009.
- (94) Ziolo, R. F., Braungart, K.M. In *European Patent Office* 1996; Vol. CA2151967.
- (95) Prakash, J., Tripathi, A., Pivin, J.C., Tripathi, J., Chawla, A.K., Chandra, R., Kim, S.S., Asokan, K., Avasthi, D.K. *Advanced Materials Letters* **2011**, *1*, 71.
- (96) Antonietti, M.; Landfester, K. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 689.
- (97) Asua, J. M. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1283.

- (98) Xu, X.; Friedman, G.; Humfeld, K. D.; Majetich, S. A.; Asher, S. A. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1249.
- (99) Sacanna, S.; Philipse, A. P. *Langmuir* **2006**, *22*, 10209.
- (100) Gong, T.; Yang, D.; Hu, J.; Yang, W.; Wang, C.; Lu, J. Q. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *339*, 232.
- (101) Hong, R. Y.; Feng, B.; Liu, G.; Wang, S.; Li, H. Z.; Ding, J. M.; Zheng, Y.; Wei, D. G. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *476*, 612.
- (102) Chen, Y.; Qian, Z.; Zhang, Z. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *312*, 209.
- (103) Wang, Y.; Teng, X.; Wang, J.-S.; Yang, H. *Nano Letters* **2003**, *3*, 789.
- (104) Feuser, P. E.; Bubniak, L. d. S.; Silva, M. C. d. S.; Viegas, A. d. C.; Castilho Fernandes, A.; Ricci-Junior, E.; Nele, M.; Tedesco, A. C.; Sayer, C.; de Araújo, P. H. H. *European Polymer Journal* **2015**, *68*, 355.
- (105) Mahdavian, A. R.; Sehri, Y.; Salehi-Mobarakeh, H. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 2482.
- (106) Li, T.; Han, X.; Wang, Y.; Wang, F.; Shi, D. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *477*, 84.
- (107) Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *Materials Today* **2013**, *16*, 337.
- (108) Alam, M.; Akram, D.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Ahmad, S. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, *7*, 469.
- (109) Pramanik, S.; Konwarh, R.; Sagar, K.; Konwar, B. K.; Karak, N. *Progress in Organic Coatings* **2013**, *76*, 689.
- (110) Maisonneuve, L.; Lebarbe, T.; Grau, E.; Cramail, H. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 5472.
- (111) Liu, K.; Madbouly, S. A.; Kessler, M. R. *European Polymer Journal* **2015**, *69*, 16.
- (112) Yang, X.; Zhang, S.; Li, W. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *85*, 216.

- (113) Fertier, L.; Koleilat, H.; Stemmelen, M.; Giani, O.; Joly-Duhamel, C.; Lapinte, V.; Robin, J.-J. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 932.
- (114) Lu, Y.; Larock, R. C. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 136.
- (115) Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S. *Acta biomaterialia* **2014**, *10*, 1692.
- (116) Gobin, M.; Loulergue, P.; Audic, J.-L.; Lemiègre, L. *Industrial Crops and Products* **2015**, *70*, 213.
- (117) Stemmelen, M.; Lapinte, V.; Habas, J.-P.; Robin, J.-J. *European Polymer Journal* **2015**, *68*, 536.
- (118) Raquez, J. M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 487.
- (119) Sharmin, E.; Zafar, F.; Akram, D.; Alam, M.; Ahmad, S. *Industrial Crops and Products* **2015**, *76*, 215.
- (120) Islam, M. S.; Yeum, J. H.; Das, A. K. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *368*, 400.
- (121) Vendamme, R.; Olaerts, K.; Gomes, M.; Degens, M.; Shigematsu, T.; Eevers, W. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1933.
- (122) Ahn, B. K.; Kraft, S.; Wang, D.; Sun, X. S. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1839.
- (123) Mello, V. M.; Martins, G. B. C.; Montenegro, M. d. A.; Suarez, P. A. Z. *Industrial Crops and Products* **2015**, *66*, 255.
- (124) Jacintho, G. V. M.; Kosaka, P. M.; Petri, D. F. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 3617.
- (125) Péres, E. U. X.; Souza Jr, F. G. d.; Silva, F. M.; Chaker, J. A.; Suarez, P. A. Z. *Industrial Crops and Products* **2014**, *59*, 260.
- (126) Meiorin, C.; Muraca, D.; Pirota, K. R.; Aranguren, M. I.; Mosiewicki, M. A. *European Polymer Journal* **2014**, *53*, 90.

- (127) Jacintho, G. V. M. B., A.G.; Corio, A.P.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7684.
- (128) Campanella, A. F., C.; Baltanas, M. A.; *Chem Eng J* **2008**, *144*.
- (129) Clayden, J. G., N.; Warren, S.; *Organic Chemistry*; Oxford University Press, 2012.
- (130) La Scala, J. W., R.; *JAOCS* **2002**, *79*, 59.
- (131) Aransiola, E. F. B., E.; Layokun, S.K.; Solomon, B.O.; *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **2010** *4*, 391.
- (132) Campanella, A.; Fontanini, C.; Baltanás, M. A. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *144*, 466.
- (133) Bunker, S. S., C.; Willenbacher, N.; Wool, R.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23*, 29.
- (134) Massart, R. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *MAG-17*, 1247.
- (135) Drummond, A. L.; Feitoza, N. C.; Duarte, G. C.; Sales, M. J. A.; Silva, L. P.; Chaker, J. A.; Bakuzis, A. F.; Sousa, M. H. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, *12*, 8061.
- (136) Park, S. J. J., F.L.; Lee, R.J.; *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 724.
- (137) Habib, F. B., M.; *Chem. Chem. Tech.* **2011**, *5*, 317.
- (138) Nunes, M. R. S. M., M.; Pedroso, M.M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 818.
- (139) Bunker, S. P. W., R. P.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 451.
- (140) Liang, P.; Wang, H.; Chen, C.; Ge, F.; Liu, D.; Li, S.; Han, B.; Xiong, X.; Zhao, S. *Journal of Spectroscopy* **2013**, *2013*, 1.
- (141) Siatis, N.; Kimbaris, A.; Pappas, C.; Tarantilis, P.; Polissiou, M. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**, *83*, 53.
- (142) Mahamuni, N. N.; Adewuyi, Y. G. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 3773.

- (143) Jin, F.; Kawasaki, K.; Kishida, H.; Tohji, K.; Moriya, T.; Enomoto, H. *Fuel* **2007**, *86*, 1201.
- (144) Park, S.-J.; Jin, F.-L.; Lee, J.-R. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*.
- (145) Zhang, C.; Yan, M.; Cochran, E.; Kessler, M. R. *Materials Today Communications*, *5*, 18.
- (146) Scala, J.; Wool, R. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2002**, *79*.
- (147) Zhang, P.; Zhang, J. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 641.
- (148) Qu, Y. Y., H.; Yang, N.; Fan, Y.; Zhu, H.; Zou, G.; *Mat. Lett.* **2006**, *60*, 3548.
- (149) Liu, C. R., A.J.; Zhang, Z.J.; *Pure Appl. Chem.* **2002**, *72*, 37.
- (150) Jiang, H. G. R., M.; Lavernia, E.J.; *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 549.
- (151) O'Neil, H. S. C. D., W.A.; *Phys. Chem. Min.* **1994**, *20*, 541.
- (152) Gasparov, L. V., Tanner, D.B., *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7939.
- (153) Shebanova, O. N.; Lazor, P. *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *174*, 424.
- (154) Chamritski, I. B., G.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4965.
- (155) Jacintho, G. V. M. C., P.; Rubim, J.C.; *J. Eletroanal. Chem.* **2007**, *603*, 27.
- (156) Silverstein, R. M. W., F.X.; Kiemle, D.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 7 ed.; Wiley: New York, 2005.
- (157) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*.; Wiley: New York, 1986.
- (158) Tourinho, F. A. C., A.F.C.; Aquino, R.; Lara, M.C.F.L.; da Silva, G.J.; Depeyrot, J.; *Braz. Journal of Phys.* **2002**, *32*, 501.
- (159) Chamritski, I.; Burns, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 4965.

- (160) Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Rubim, J. C. *Journal of Raman Spectroscopy* **2000**, *31*, 185.
- (161) de Faria, D. L. A.; Venâncio Silva, S.; de Oliveira, M. T. *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, *28*, 873.
- (162) Patterson, A. L. *Physical Review* **1939**, *56*, 978.
- (163) Jacintho, G. V. M.; Brolo, A. G.; Corio, P.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7684.
- (164) Guivar, J. A. R. M. n., A. I.; Anaya, A. O.; Valladares, L. LS.; Félix, L. L.; Dominguez, A. B.; *Adv. in Nanoparticles* **2014**, *3*, 114.
- (165) Barick, K. C. H., P.A.; *J. Coll. Int. Science* **2012**, *369*, 96.
- (166) Medeiros, A. M. M. S. P., A.L.; Oliveira, V.M.; Neto, B.A.D.; Bakuzis, A.F.; Sousa, M.H.; Rossi, L.M.; Rubim, J.C.; *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5458.
- (167) Ozaki, Y. S., S.; *Raman, Infrared and Near-Infrared Chemical Imaging*; Jonh Wiley & Sons: New Jersey, 2010.
- (168) Villanova, O. C. J., Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- (169) Kano, Y. A., S.; *Polym. Bulletin* **1992**, *29*, 97.
- (170) Zheng, W. G., F.; Gu, H.; *J. Magn. Magn. Mat.* **2005**, *288*, 403.
- (171) Guo, F. Z., Q.; Zhang, B.; Zhang, H.; Zhang, H.; *Polymer* **2009**, *50*, 1889.
- (172) Nayak, R. R.; Lee, K. Y.; Shanmugaraj, A. M.; Ryu, S. H. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 4916.
- (173) Martínez-Barrera, G.; López, H.; Castaño, V. M.; Rodríguez, R. *Radiation Physics and Chemistry* **2004**, *69*, 155.
- (174) Coral, N.; Rodrigues, E.; Rumjanek, V.; Zamian, J. R.; da Rocha Filho, G. N.; da Costa, C. E. F. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2013**, *51*, 69.
- (175) Eren, T.; Küsefoğlu, S. H. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *94*, 2475.

- (176) Grishchuk, S. K.-K., J.; *eXPRESS Polym Lett* **2011**, 5, 2.
- (177) Behera, D.; Banthia, A. K. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 109, 2583.
- (178) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 3559.
- (179) Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B.; Mai, Y.-W. *Compos. Part B: Eng.* **2008**, 39, 933.
- (180) Bresolin, C. C., Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

Apêndice

Testes Iniciais do Sistema de Polimerização em Miniemulsão realizados na Universidade Federal de Santa Catarina no LCP (Aging)

O parâmetros reacionais, tais como: quantidade de iniciador, quantidade de surfactante, amplitude do dispersor ultrassônico e tempo de dispersão, foram testados buscando otimizar o processo de polimerização em miniemulsão. O primeiro deles foi a potência do dispersor ultrassônico empregada no preparo do sistema, como mostrado na Tabela A1. Os dados contidos na tabela foram obtidos a partir do sistema constituído por MMA/AGMEA 10%.

Tabela A1. Relação entre variação na potência do dispersor ultrassônico e diâmetro médio/índice de polidispersividade.

| TEMPO (MIN) | 70% (5on/10off) | | 80% (5on/10off) | | 90% (5on/10off) | |
|----------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|
| | <i>D_p</i> | <i>PDI</i> | <i>D_p</i> | <i>PDI</i> | <i>D_p</i> | <i>PDI</i> |
| 1 | 136 | 0,375 | 222 | 0,696 | 279 | 0,622 |
| 2 | 166 | 0,457 | 1220 | 0,892 | 191 | 0,498 |
| 3 | 152 | 0,335 | 510 | 0,955 | 192 | 0,266 |
| 3,5 | 317 | 0,563 | 620 | 0,651 | 196 | 0,466 |
| 4 | 152 | 0,317 | 747 | 0,759 | 224 | 0,31 |
| 5 | 185 | 0,41 | 384 | 1 | 225 | 0,517 |

Assim, de acordo com a Tabela A1, a potência com 70% (5on/10off) da capacidade total foi utilizada em razão da melhor relação entre diâmetro médio e índice de polidispersividade (PDI).

Com base em estudos prévios realizados para sistemas de miniemulsão empregando o MMA,¹⁸⁰ a formulação inicial utilizada para os sistemas de MMA/AGMEA estão apresentados na Tabela A2.

Tabela A2. Formulações utilizadas no desenvolvimento do sistema MMA/AGMEA.

| Ensaio | Fase Aquosa (g) | Monômero (g) | SLS* (g) | HD** (g) | AIBN*** (g) |
|-----------|-----------------|----------------|----------|----------|-------------|
| MMA | 24 | 6 | 0,060 | 0,360 | 0,010 |
| MMA/AGMEA | 24 | 6 ^a | 0,060 | 0,360 | 0,010 |

*SLS = Dodecilsulfato de sódio; **HD = Hexadecano; ***AIBN = Azobisisobutironitrila
^a Massa (MMA) + Massa (AGMEA) = 6g

Os sistemas contendo MMA/AGMEA foram investigados alterando os teores de AGMEA nas quantidades de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% em relação ao MMA, e a soma dos monômeros sempre resultava em seis gramas. O tamanho das partículas foi monitorado ao decorrer da reação por meio de medidas de espalhamento de luz, os quais são mostrados na Tabela A3.

Tabela A3. Diâmetro médio e índice de polidispersividade obtidos através do DLS.

| Ensaio | Diâmetro Médio (nm) | PDI |
|---------------|---------------------|-------|
| MMA | 102 | 0,095 |
| MMA/AGMEA 5% | 124,1 | 0,054 |
| MMA/AGMEA 10% | 163 | 0,085 |
| MMA/AGMEA 15% | 150,0 | 0,119 |
| MMA/AGMEA 20% | 169,1 | 0,088 |
| MMA/AGMEA 25% | 176,2 | 0,060 |
| MMA/AGMEA 30% | 163,1 | 0,122 |

Embora o tamanho de partícula tenha permanecido estável, após quatro horas e meia de reação, o sistema apresentou separação das fases, conforme apresentado na Figura A1.

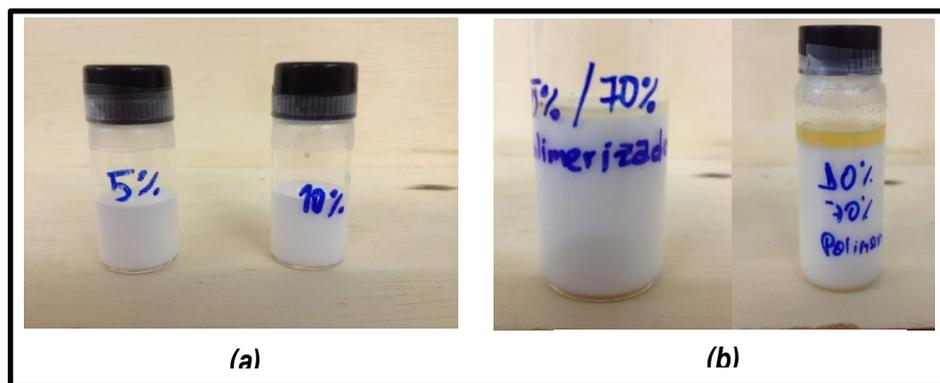


Figura A1. Imagens do sistema de polimerização (a) antes da polimerização e (b) após 4h30 de reação.

Portanto, outro parâmetro que foi modificado na busca pelo aumento da estabilidade do sistema foi a quantidade de iniciador, uma vez que ao introduzir o AGMEA – cadeia com baixa reatividade, mesmo com modificação estrutural – ao sistema, aparentemente, a polimerização ocorreu de forma parcial. Assim, a nova formulação utilizada é descrita na Tabela A4.

Tabela A4. Formulação empregada no sistema de MMA/AGMEA.

| Ensaio | Fase Aquosa (g) | Monômero (g) | SLS* (g) | HD** (g) | AIBN*** (g) |
|-----------|-----------------|----------------|----------|----------|-------------|
| MMA/AGMEA | 24 | 6 ^a | 0,060 | 0,360 | 0,60 |

*SLS = Dodecilsulfato de sódio; **HD = Hexadecano; ***AIBN = Azobisisobutironitrila
^a Massa (MMA) + Massa (AGMEA) = 6g

Conforme é possível observar na imagem da Figura A2, o sistema contendo MMA/AGMEA mesmo após quatro horas e meia sob condições de polimerização, não foi verificado a formação de duas fases, o que indica a manutenção da estabilidade após o processo de polimerização.

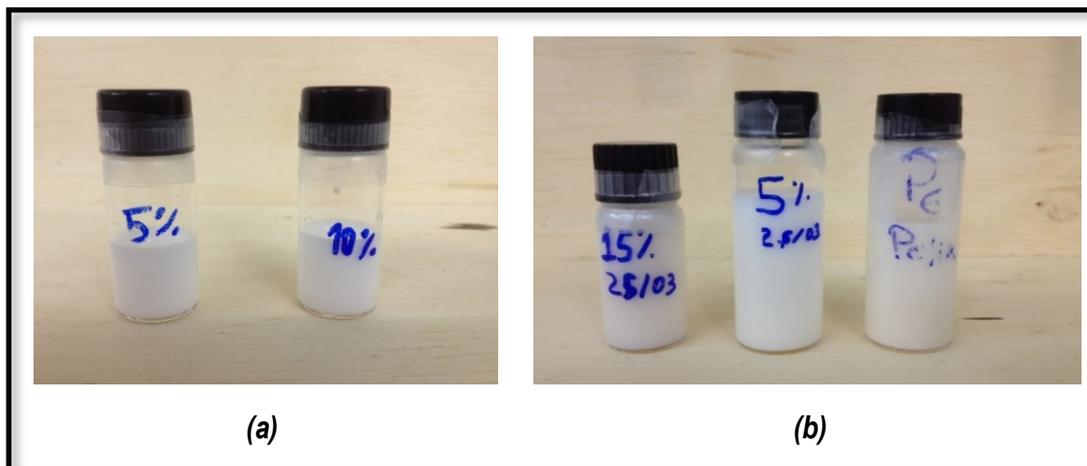


Figura A2. Imagens dos sistemas de Miniemulsão contendo MMA/AGMEA (a) antes e (b) após a polimerização.

Do mesmo modo, o diâmetro médio das gotas foi monitorado por análises de DLS bem como medidas gravimétricas clássicas foram realizadas com o objetivo de determinar o comportamento cinético do sistema através das curvas de conversão.

Os dados decorrentes do acompanhamento da reação são apresentados nas Figuras A3, A4 e A5 em forma de gráfico e mostram a evolução do diâmetro médio das partículas bem como do índice de polidispersão das gotas ao longo do tempo. Ademais, nesta mesmas Figuras (Fig. A3, A4 e A5) também são exibidas as curvas de conversão dos sistemas MMA/AGMEA 5%, MMA/AGMEA 15% e MMA/AGMEA 30%, respectivamente.

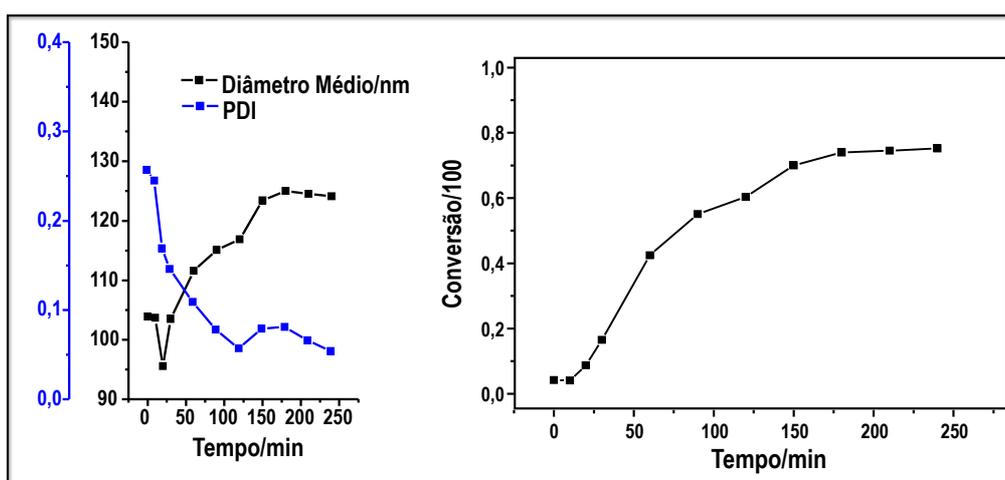


Figura A3. Gráfico da evolução do diâmetro médio das gotas e PDI no sistema de MMA/AGMEA 5%.

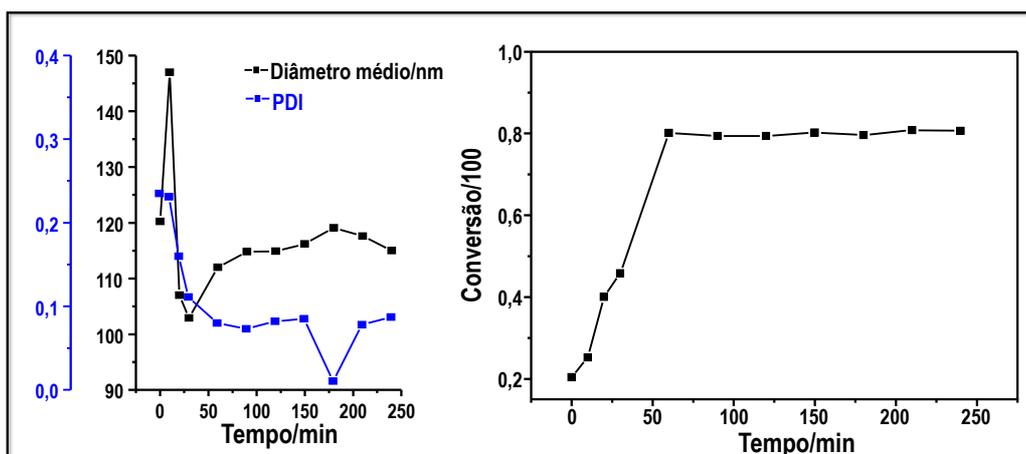


Figura A4. Gráfico da evolução do diâmetro médio das gotas e PDI no sistema de MMA/AGMEA 15%.

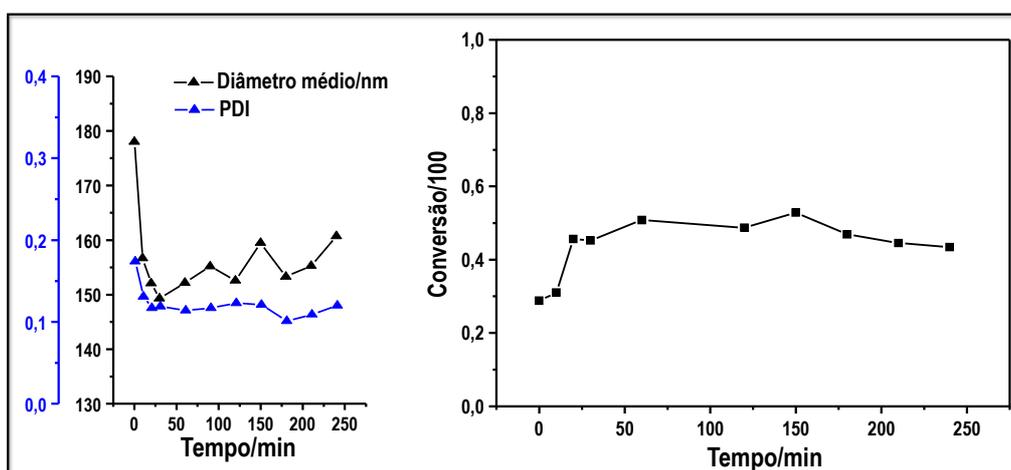


Figura A5. Gráfico da evolução do diâmetro médio das gotas e PDI no sistema de MMA/AGMEA 30%.

O sistema constituído por MMA/AGMEA 5%, apresentou inicialmente um diâmetro médio de *ca.* 104 nm e, ao longo da reação, o diâmetro aumentou atingindo 123,4 nm. Além disso, no decorrer da reação, o índice de polidispersão diminuiu, indicando o aumento da estabilidade do sistema, uma vez que esta propriedade expressa a heterogeneidade do tamanho das partículas, e sua diminuição, representa uma grande população de gotas com tamanhos similares, minimizando os efeitos de coalescência e degradação difusional.

De mesmo modo, os dados obtidos dos outros dois sistemas (MMA/AGMEA 15% e MMA/AGMEA 30%) indicam a conservação da estabilidade do sistema, haja vista a

diminuição do PDI assim como a constância do tamanho médio das partículas durante o processo de polimerização.

Para o sistema composto por MMA/AGMEA 15%, a curva de conversão (vide Fig.A4) revela alta taxa de conversão nos tempos iniciais de reação, até que a conversão estabiliza-se por volta de 80%. Diferentemente dos primeiros, o sistema constituído por MMA/AGMEA 30% apresenta baixas taxas de conversão, como mostrado na Figura A5, uma vez que foi observado a formação de material aglomerado que não foram contabilizados no cálculo da conversão.

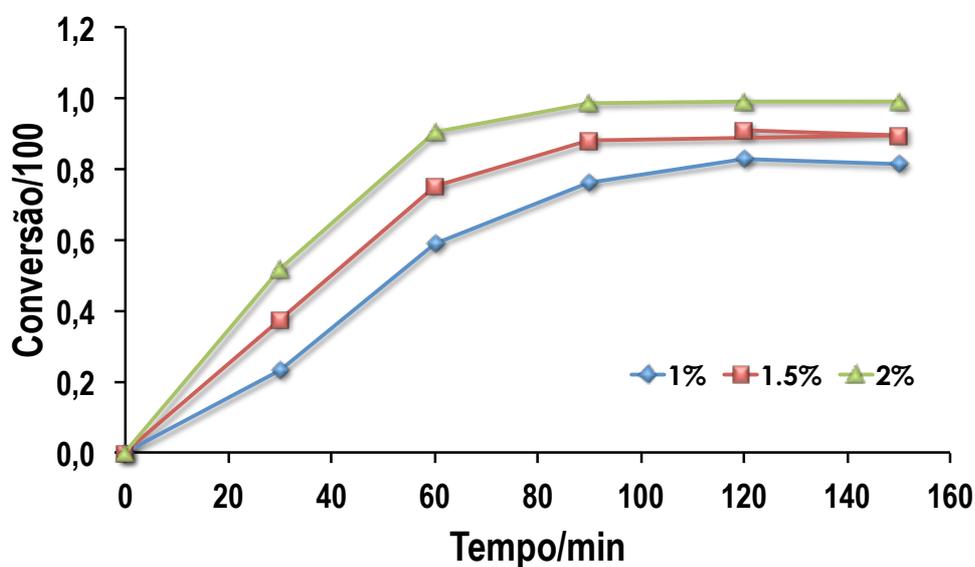


Figura A6. Otimização da concentração de iniciador no sistema.

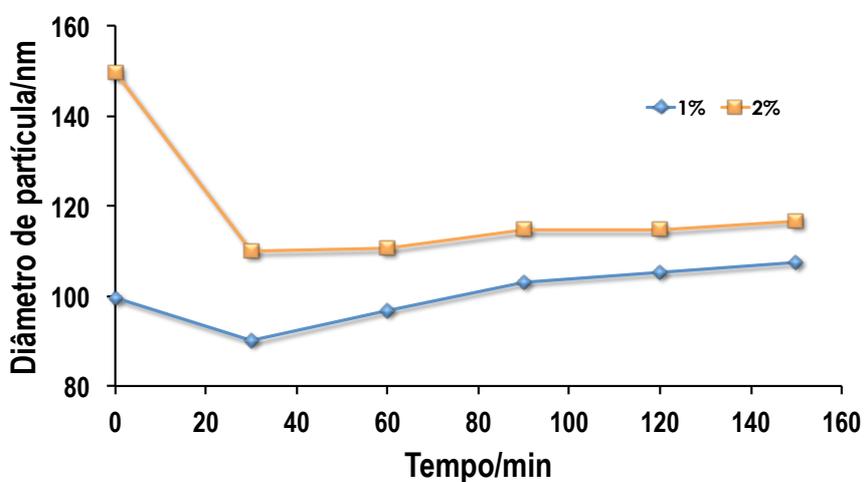


Figura A7. Otimização da concentração de surfactante no sistema.

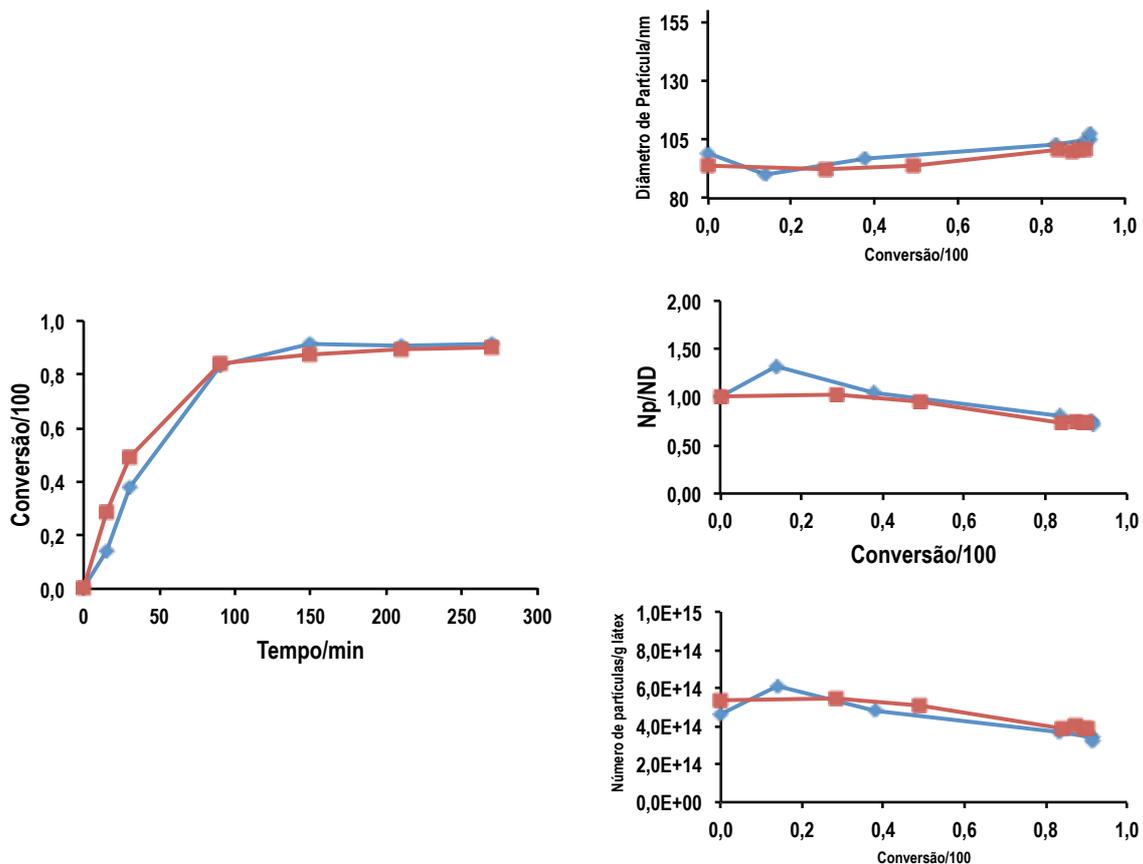


Figura A8. Teste de reproductibilidade da reação.

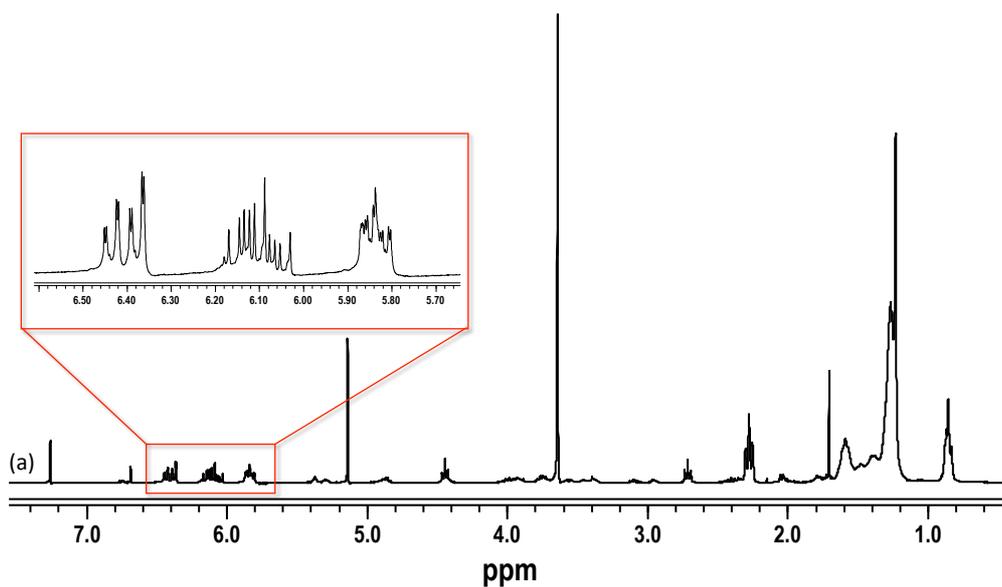


Figura A9. Espectro de RMN¹H de poli(AFAME) no tempo t=0.

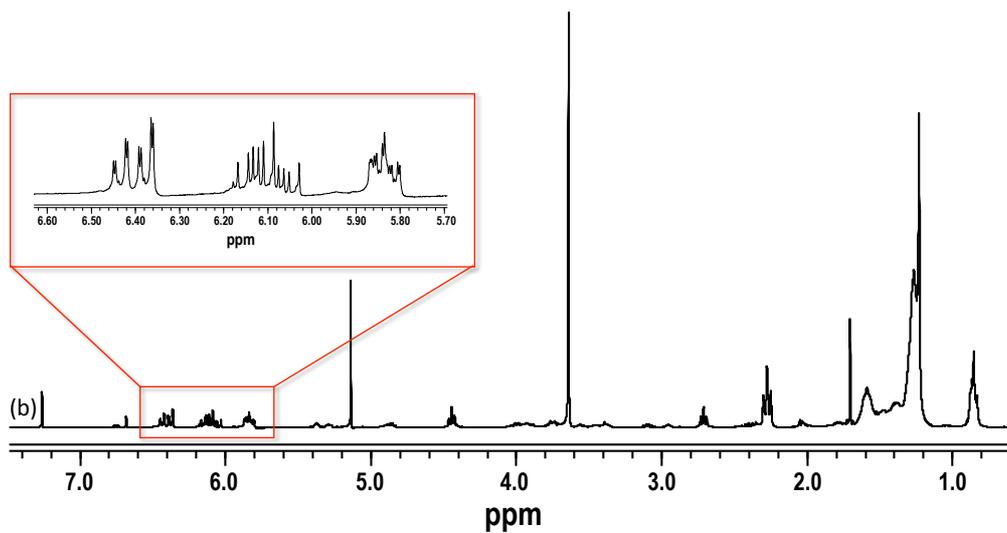


Figura A10. Espectro de RMN^1H de poli(AFAME) no tempo $t = 30$ min.

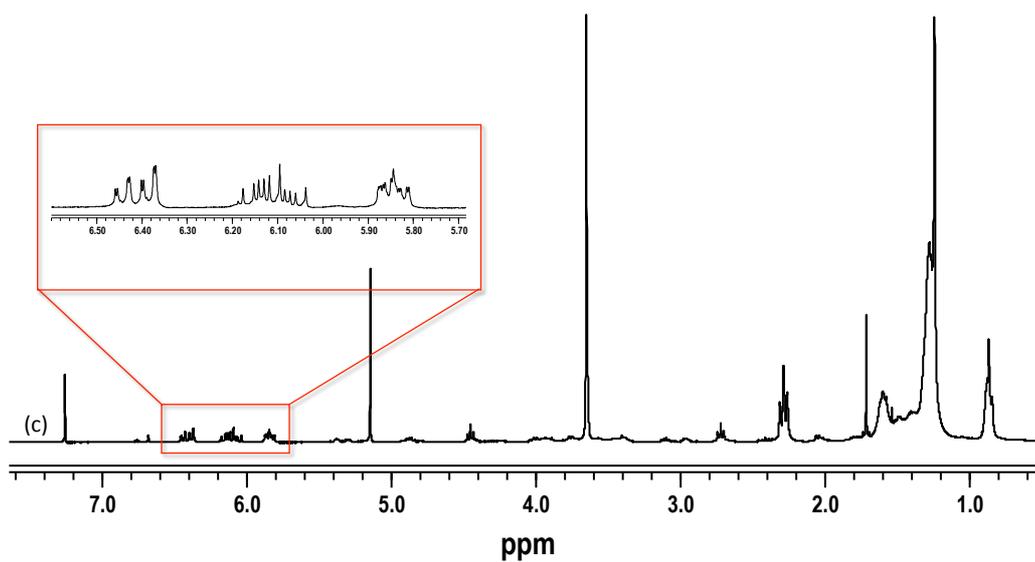


Figure A11. Espectro de RMN^1H de poli(AFAME) no tempo $t = 90$ min.

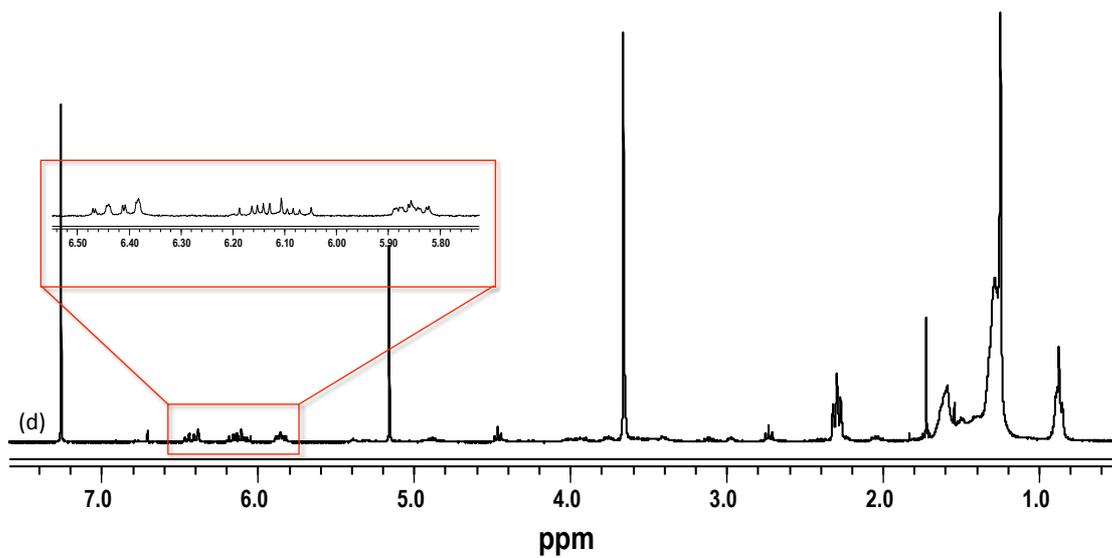


Figure A12. Espectro de RMN ^1H de poli(AFAME) no tempo $t = 120$ min.