

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ  
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

SÍNTESE DE MICROESFERAS MAGNÉTICAS A PARTIR DE  
UMA MATRIZ POLIMÉRICA DERIVADA DO  
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) RECICLADO

MATHEUS FELIPE VIANTE

GUARAPUAVA – PR  
2015

MATHEUS FELIPE VIANTE

SÍNTESE DE MICROESFERAS MAGNÉTICAS A PARTIR DE  
UMA MATRIZ POLIMÉRICA DERIVADA DO  
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) RECICLADO

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de mestre.

**Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida**

Orientador

**Prof. Dr. Edvani Curti Muniz**

Coorientador

GUARAPUAVA – PR  
2015

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

V617s Viante, Matheus Felipe  
Síntese de microesferas magnéticas a partir de uma matriz polimérica derivada do poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado / Matheus Felipe Viante. -- Guarapuava, 2015  
x, 57 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2015

Orientador: Carlos Alberto Policiano Almeida

Coorientador: Edvani Curti Muniz

Banca examinadora: Elisângela Corradini, Yohandra Reyes Torres

Bibliografia

1. Química. 2. Química aplicada. 3. Microesferas magnéticas. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir realizar este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida, pela orientação e amizade.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Edvani Curti Muniz, pela ajuda, amizade e realização das análises de ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

Aos meus pais e familiares, pelo carinho, incentivo e compreensão.

Aos colegas do laboratório LAPECI, em especial a Adriana Stoski e Joslaine Jacumazo, e aos colegas de pós-graduação Cristiano Klippe e Tatiane Milão de Oliveira pela ajuda e amizade.

A Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro (UNICENTRO), pela disponibilidade nas análises de difração de raios X (DRX).

A Profa. Dra. Yohandra Reyes Torres (UNICENTRO) e a doutoranda Christiane Kolc (UNICENTRO), pela ajuda nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Ao Prof. Dr. Dante Mosca (UFPR), pela sua disponibilidade nas medidas de magnetização.

Ao Prof. Dr. Dimas Zaia (UEL) e ao doutorando Pedro Anizelli (UEL), pela realização das análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Ao doutorando Filipe Mariani (UNICENTRO), pela ajuda nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A UNICENTRO e a CAPES, pela realização deste trabalho e ajuda de suporte financeiro.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1. Polímeros.....	04
3.1.1. Definição e classificação.....	04
3.1.2. Reações de polimerização.....	05
3.2. Poli(tereftalato de etileno) - PET.....	07
3.2.1. Aplicações e síntese.....	07
3.2.2. Reciclagem do PET.....	08
3.3. Modificação química de polímeros com o metacrilato de glicidila (GMA).....	109
3.4. Nanopartículas magnéticas.....	110
3.4.1. Definição e propriedades.....	12
3.4.2. Nanopartículas de magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	16
3.5. Microesferas magnéticas.....	18
3.5.1. Definição e síntese.....	18
3.5.2. Aplicação na remoção de poluentes.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1. Materiais.....	22
4.2. Métodos.....	22
4.2.1. Obtenção do BHET - Glicólise do PET.....	22
4.2.2. Modificação do BHET com GMA.....	23
4.2.3. Síntese das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> modificadas com ácido oleico.....	24
4.2.4. Síntese das microesferas magnéticas.....	25

4.3. Caracterização.....	26
4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	26
4.3.2. Ressonância magnética nuclear (RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ).....	26
4.3.3. Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	27
4.3.4. Difração de raios X (DRX).....	27
4.3.5. Medidas de magnetização (VSM).....	27
4.3.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	27
4.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	29
5.1. Glicólise do PET e obtenção do BHET.....	29
5.2. Modificação do BHET através da reação com GMA.....	34
5.3. Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ modificadas com ácido oleico.....	39
5.4. Síntese das microesferas magnéticas.....	43
6. CONCLUSÕES.....	48
7. REFERÊNCIAS .....	50

## RESUMO

Neste estudo, microesferas magnéticas foram produzidas pela primeira vez a partir de um produto da reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo, obtido pelo método de glicólise catalisada. Os efeitos do tempo de reação e quantidade de catalisador foram avaliados e, de acordo com os resultados experimentais, a melhor condição para a glicólise do PET foi encontrada para o tempo de reação de 2 horas e razão catalisador/PET de 10,0%. Análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) comprovaram que o tereftalato de bis(2-hidroxietila) (BHET) foi o principal produto da reação de despolimerização. O BHET obtido foi modificado quimicamente por meio da reação com o metacrilato de glicidila (GMA), realizada a 30 e 60°C em dimetilsulfóxido (DMSO) e catalisada por N,N,N',N' tetrametiletlenodiamina (TEMED). Análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  indicaram que houve a inserção de grupos vînicos provenientes do GMA na estrutura do BHET, que a modificação ocorreu em maior extensão a temperatura de 60°C e que a reação ocorre predominantemente via abertura do anel epóxido. Nanopartículas de magnetita hidrofóbica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ ) foram sintetizadas com a finalidade de conferir propriedades magnéticas às microesferas poliméricas. As nanopartículas foram produzidas através do método de co-precipitação química e foram caracterizadas pelas técnicas de espalhamento dinâmico de luz (DLS), difração de raios X (DRX), medidas de magnetização (VSM) e espectroscopia de infravermelho (FTIR), mostrando que a magnetita foi recoberta com ácido oleico e apresentou um comportamento superparamagnético. As microesferas magnéticas foram obtidas pelo método de polimerização em suspensão, realizada a 80°C, que utilizou o monômero de BHET modificado para a síntese da matriz polimérica e diclorometano como diluente/agente porogênico. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a obtenção de uma partícula esférica com poros e ferro distribuído uniformemente sobre a sua superfície, e que a desestabilização da dispersão durante a reação de polimerização do BHET modificado resulta em um grande número de partículas com morfologia irregular. A mistura de GMA e BHET modificado melhorou a obtenção de partículas esféricas, pois promoveu a diminuição do efeito da ebulição do diclorometano, apontado como uma possível causa da desestabilização das gotículas de fase orgânica. Os resultados mostraram que estudos posteriores devem ser realizados sobre a estabilidade da dispersão para a produção de microesferas magnéticas com matriz polimérica derivada do PET reciclado, as quais poderão ser aplicadas futuramente na remoção de poluentes em meio aquoso.

## ABSTRACT

In this study, magnetic microspheres were produced for the first time from chemical recycling of post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET), obtained through catalyzed glycolysis method. The effects of the reaction time and the amount of catalyst were evaluated and according to the experimental results, the best condition for the glycolysis of PET was found to be 2 hours of reaction time and 10.0% for the ratio catalyst/PET. High performance liquid chromatography (HPLC) analysis and nuclear magnetic resonance of proton ( $^1\text{H}$  NMR) was confirmed that bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) was the main product of the depolymerization reaction. The BHET was chemically modified by reaction with glycidyl methacrylate (GMA). The reaction was performed at 30 and 60°C in dimethylsulphoxide (DMSO) and N, N, N', N' tetramethylethylenediamine - catalyzed (TEMED).  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR analyses indicated the insertion of vinyl groups derived from GMA in the BHET structure, and the modification occurred to a greater extent at 60°C. The reaction occurred, predominantly, via opening of the epoxide ring. Hydrophobic magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ ) were synthesized in order to include magnetic properties to the polymeric microspheres. Nanoparticles were produced via chemical coprecipitation method, and were characterized by dynamic light scattering (DLS), X-ray diffraction (XRD), magnetization (VSM) and infrared spectroscopy (FTIR) techniques, which showed that magnetite was coated with oleic acid and presented a superparamagnetic behavior. The magnetic microspheres were obtained by the suspension polymerization method performed at 80°C. Modified BHET monomer was used for the synthesis of the polymeric matrix and dichloromethane was used as diluent/porogenic agent. Scanning electronic microscopy (SEM) images showed a spherical particle containing pores and iron uniformly distributed on its surface and that the instability of the dispersion during the modified BHET polymerization reaction resulted in a large number of particles with irregular morphology. The mixture of GMA and modified BHET improved the spherical shape of the particles, and it can reduce the effect of boiling dichloromethane, identified as a possible cause of instability of the organic phase droplets. The results have shown that further studies must be carried out on the dispersion stability to produce magnetic microspheres with the polymeric matrix derived from recycled PET, which may be applied in future removal of pollutants from an aqueous medium.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Reação de formação do náilon-6,6 .....	5
<b>Figura 2.</b>	Reação de formação do poliestireno .....	6
<b>Figura 3.</b>	Principais métodos para a síntese do BHET: (a) transesterificação do DMT com o EG e (b) esterificação direta do TPA com o EG .....	7
<b>Figura 4.</b>	Unidade de repetição na estrutura molecular do PET .....	8
<b>Figura 5.</b>	Esquema da reação de glicólise do PET com etilenoglicol (EG) .....	9
<b>Figura 6.</b>	Produtos que podem ser formados pela reação entre o GMA e o polímero .....	10
<b>Figura 7.</b>	Esquema das reações via abertura do anel epóxido com catálise (a) ácida e (b) básica.....	11
<b>Figura 8.</b>	Representação da orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e sua resposta a um campo magnético externo para as classes de materiais magnéticos.....	13
<b>Figura 9.</b>	Curva de magnetização de um material ferromagnético.....	14
<b>Figura 10.</b>	Curva de magnetização de um material superparamagnético.....	15
<b>Figura 11.</b>	Estrutura de espinélio inverso da magnetita ( $Fe_3O_4$ ).....	16
<b>Figura 12.</b>	Modificação superficial da magnetita com ácido oleico (AO).....	18
<b>Figura 13.</b>	Imagens de MEV de algumas microesferas reportadas na literatura.....	19
<b>Figura 14.</b>	Representação da síntese de microesferas pelo método de polimerização em suspensão.....	20
<b>Figura 15.</b>	Processo de separação de microesferas magnéticas de quitosana/poli(ácido acrílico) a partir de uma suspensão aquosa.....	21
<b>Figura 16.</b>	Esquema do reator utilizado para a glicólise do PET.....	23
<b>Figura 17.</b>	Esquema do reator utilizado para a síntese das nanopartículas de $Fe_3O_4$ modificadas com ácido oleico.....	25
<b>Figura 18.</b>	Efeito do tempo de reação na glicólise do PET.....	29
<b>Figura 19.</b>	Cromatogramas de CLAE das frações de monômeros (FM) para cada tempo de reação.....	30
<b>Figura 20.</b>	Efeito da quantidade de catalisador ( $Zn(Ac)_2/PET$ ) na glicólise do PET.....	31
<b>Figura 21.</b>	Cromatogramas de CLAE das frações de monômeros (FM) para cada razão $Zn(Ac)_2/PET$ .....	32

<b>Figura 22.</b>	Espectros de RMN de $^1\text{H}$ , a 500 MHz, do (a) BHET padrão e do (b) BHET produzido pela glicólise do PET.....	33
<b>Figura 23.</b>	Possíveis produtos da reação entre o BHET e o GMA (a) via transesterificação e (b) via abertura do anel epóxido.....	34
<b>Figura 24.</b>	Espectros de RMN de $^1\text{H}$ , a 500 MHz, para o (a) BHET, (b) GMA, (c) BHET modificado a 30°C e (d) a 60°C.....	35
<b>Figura 25.</b>	Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ , a 125 MHz, para o (a) BHET, (b) GMA e (c) BHET modificado a 60°C.....	37
<b>Figura 26.</b>	Espectros de FTIR para o BHET, GMA e BHET modificado a 60°C.....	39
<b>Figura 27.</b>	Espectros de FTIR para o ácido oleico (AO) e para a magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e modificada ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ ).....	40
<b>Figura 28.</b>	Difratogramas das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ .....	41
<b>Figura 29.</b>	Distribuição de tamanho das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ .....	42
<b>Figura 30.</b>	Curvas de magnetização das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ , a temperatura ambiente (277K).....	43
<b>Figura 31.</b>	(a) Imagens de MEV de uma microesfera magnética obtida com o BHET modificado, (b) mapeamento por EDS de ferro na superfície da micro-esfera e (c) região irregular em que não houve a formação de partículas esféricas.....	44
<b>Figura 32.</b>	Imagens de MEV das microesferas produzidas com (a) e (b) GMA; (c), (d) e (e) GMA e BHET modificado; (f) GMA, BHET modificado e nanopartículas magnéticas.....	45

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AO	Ácido oleico
BHET	Tereftalato de bis(2-hidroxietila)
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMT	Tereftalato de dimetila
$D_{sp}$	Diâmetro superparamagnético (nm)
EG	Etilenoglicol
$Fe_3O_4$	Magnetita pura
$Fe_3O_4@AO$	Magnetita modificada com ácido oleico
FM	Fração de monômeros
FO	Fração de oligômeros
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GMA	Metacrilato de glicidila
H	Campo magnético aplicado
$H_c$	Coercividade
M	Magnetização
$M_r$	Magnetização remanente ou remanescente
$M_s$	Magnetização de saturação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PET	Politereftalato de etileno
PVA	Álcool polivinílico
RMN de $^{13}C$	Ressonância magnética nuclear de carbono treze
RMN de $^1H$	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
TEMED	N,N,N',N' tetrametiletilenodiamina
TPA	Ácido tereftálico
UV-Vis	Espectrofotometria na região ultravioleta-vísivel
VSM	Magnetometria de amostra vibrante
$Zn(Ac)_2$	Acetato de zinco

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos fazem parte da nossa vida cotidiana, pois são utilizados na produção de vários materiais como plásticos, borrachas, tintas, roupas, entre outros. Nos últimos anos, a ciência dos polímeros tem contribuído para o progresso científico e tecnológico, principalmente com o desenvolvimento de materiais funcionais para aplicações em diversas áreas.<sup>1</sup>

Dentre os polímeros mais importantes, o poli(tereftalato de etileno) (PET) tem apresentado grande relevância comercial devido às suas propriedades mecânicas e baixo custo, que permitem a esse poliéster uma vasta gama de aplicações.<sup>2</sup> A sua produção industrial vem aumentando nas últimas décadas devido à sua utilização na produção de garrafas e embalagens. Entretanto, o descarte incorreto do PET acaba ocasionando graves problemas ambientais, levando-se em conta que esse polímero não se decompõe rapidamente no meio ambiente.<sup>2,3</sup> Uma maneira de minimizar esse problema é a reciclagem do PET. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), aproximadamente 56% do PET pós-consumo é reciclado no Brasil.<sup>4</sup>

A reciclagem do PET pode ser realizada de forma mecânica, energética ou química.<sup>5</sup> A reciclagem química consiste na quebra das cadeias poliméricas com o auxílio de um solvente, processo conhecido como solvólise, com diferentes agentes despolimerizantes e em diferentes condições de reação.<sup>6</sup> A glicólise, processo que utiliza um glicol para quebrar as cadeias, tem recebido atenção especial em virtude da obtenção do BHET (tereftalato de bis (2-hidroxi-*o*-etil)) como produto principal. O BHET pode ser reutilizado na síntese do PET e usado na produção de corantes, amaciantes têxteis, copolímeros e poliésteres insaturados, e como matriz polimérica em compósitos.<sup>7-11</sup>

Os compósitos poliméricos, especialmente na forma de microesferas, vêm sendo utilizados com sucesso em muitas áreas, principalmente na área ambiental para a remoção de poluentes do ar e do meio aquoso através do processo de adsorção. A incorporação de nanopartículas magnéticas na matriz polimérica das microesferas, como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e outros óxidos de ferro, tem recebido atenção devido ao superparamagnetismo que as microesferas magnéticas apresentam, o que facilita a separação e recuperação do adsorvente através da aplicação de um campo magnético externo.<sup>12,13</sup>

As microesferas magnéticas são sintetizadas por polimerizações radiculares de monômeros que contém um ou mais grupos vinílicos terminais. O BHET não possui esse tipo

de instauração sendo, portanto, necessária a adição desses grupos em sua estrutura para que o mesmo seja utilizado na síntese de microesferas poliméricas. Muitos acrilatos e metacrilatos vêm sendo utilizados para a inserção de grupos vinílicos em polímeros naturais e sintéticos. Além de possibilitar a polimerização radicalar, a presença de insaturações terminais permite o entrecruzamento das cadeias poliméricas sem o uso de agentes de reticulação.<sup>14</sup>

No presente trabalho, o monômero BHET obtido a partir da glicólise do PET foi modificado quimicamente através da reação inédita com o metacrilato de glicidila (GMA), para aplicação na síntese de um compósito polimérico com propriedades magnéticas. As microesferas magnéticas, sintetizadas a partir do produto da reciclagem de um poluente (o PET pós-consumo), podem ter aplicação na remoção de contaminantes presentes em meio aquoso pela técnica de adsorção, seja no tratamento de efluentes industriais como também para a remediação da água em acidentes ambientais.

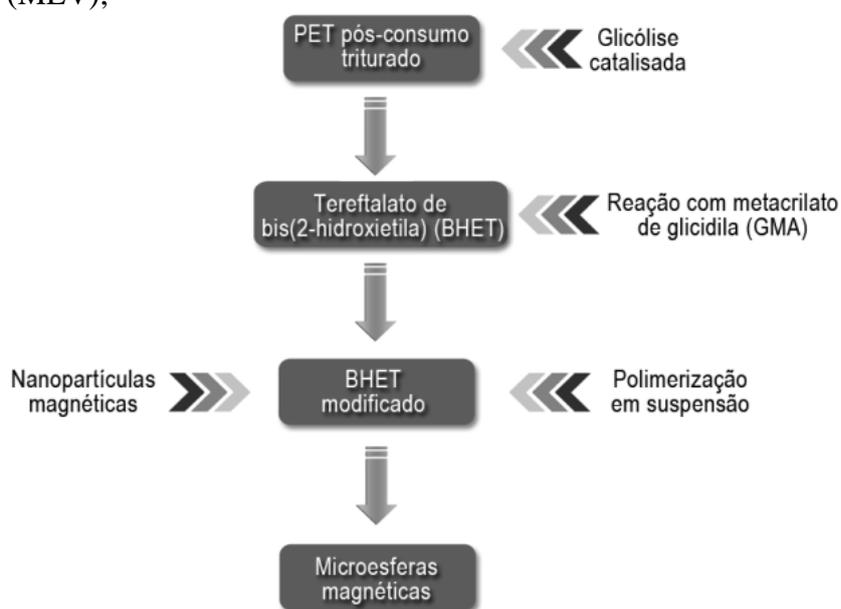
## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Sintetizar microesferas magnéticas utilizando uma matriz polimérica derivada do PET pós-consumo reciclado para aplicação na remoção de poluentes em meio aquoso.

### 2.2. Objetivos específicos

- Obter o monômero BHET do PET pós-consumo através do método de glicólise catalisada e analisar os produtos da despolimerização por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Inserir grupos vinílicos na estrutura do BHET por meio da reação com o metacrilato de glicidila (GMA) e comprovar a modificação através da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ );
- Sintetizar nanopartículas de magnetita com superfície hidrofóbica e caracterizá-las por espalhamento dinâmico de luz (DLS), difração de raios X (DRX), medidas de magnetização (VSM) e espectroscopia de infravermelho (FTIR);
- Utilizar o monômero modificado e as nanopartículas magnéticas para a produção de um compósito na forma de microesferas, e caracterizá-lo pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);



Esquema dos objetivos específicos do presente estudo.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Polímeros

##### 3.1.1. Definição e classificação

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de um grande número de unidades estruturais simples, denominadas monômeros, conectadas entre si por ligações covalentes. Os compostos poliméricos formados por monômeros iguais são chamados de homopolímeros, e os constituídos por dois ou mais tipos de monômeros são chamados de copolímeros.<sup>15,16</sup>

A origem dos polímeros pode ser natural ou sintética. Os polímeros naturais, também chamados de biopolímeros, podem ser encontrados em tecidos vegetais e animais, como a celulose, o amido e as proteínas. Os polímeros sintéticos são produzidos através de reações químicas artificiais, e em geral, são obtidos a partir de derivados do petróleo. Polímeros naturais modificados quimicamente são denominados semissintéticos.<sup>17</sup>

Os polímeros são sintetizados através de reações químicas entre os monômeros, processo conhecido como polimerização.<sup>1</sup> O comprimento das moléculas depende do número de unidades repetidas, conhecido como grau de polimerização, que representa a média dos tamanhos das cadeias em uma dada amostra. As cadeias poliméricas formadas podem apresentar diferentes tipos de organização, como cadeias lineares e ramificadas ou redes tridimensionais, que influenciam nas propriedades físico-químicas e mecânicas do polímero.<sup>12,16</sup>

Em relação ao seu comportamento, os polímeros podem ser classificados em três categorias:<sup>1,17</sup>

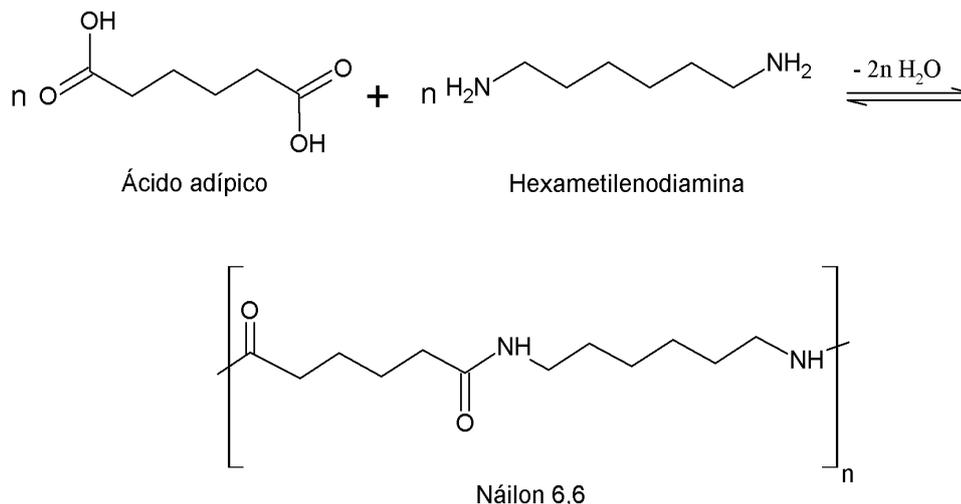
- (i) Termoplásticos: polímeros lineares ou ramificados que se tornam fluídos em altas temperaturas, e que retornam ao estado sólido quando resfriados. Esta propriedade permite que eles sejam moldados e remoldados, através de técnicas de injeção e extrusão.
- (ii) Termorrígidos ou termofixos: materiais rígidos devido à estrutura de rede tridimensional, que restringe o movimento das cadeias. Frequentemente podem ser conformados com aplicação de calor e pressão, mas o número de ciclos é seriamente limitado.

- (iii) Elastômeros ou borrachas: polímeros reticulados que podem ser esticados e voltar ao estado original, após sofrer uma tensão.

### 3.1.2. Reações de polimerização

Quanto ao tipo de reação de polimerização, os polímeros são classificados em polímeros de condensação e de adição. O tipo de polimerização depende da natureza dos grupos funcionais existentes na molécula do monômero.<sup>15</sup>

Os polímeros de condensação são formados por meio de reações que envolvem a eliminação de pequenas moléculas como água, ácido clorídrico ou metanol.<sup>1,15</sup> A Figura 1 mostra a reação de formação do náilon-6,6, resultante da condensação entre a hexametilenodiamina com o ácido adípico.



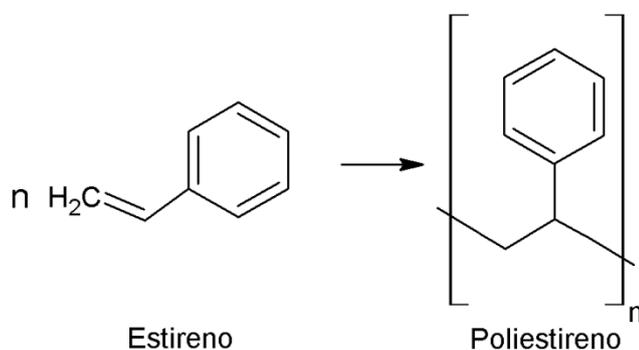
**Figura 1.** Reação de formação do náilon-6,6.

Muitos polímeros naturais são formados por reações de condensação, como a celulose e o amido, onde moléculas de glicose são ligadas entre si com a eliminação de moléculas de água. Muitos polímeros sintéticos também são polímeros de condensação, como as poliamidas, poliésteres, poliéteres, polifenóis e policarbonatos.<sup>15</sup>

Os polímeros de condensação são formados pelo mecanismo de polimerização em etapas. Nesse tipo de reação, os monômeros são consumidos nos momentos iniciais e reagem sucessivamente para formar oligômeros (cadeias curtas), que em seguida se conectam para formar as cadeias poliméricas.<sup>1,15,18</sup>

Os polímeros de adição são sintetizados pela reação entre monômeros que contém

ligações duplas carbono-carbono, que são quebradas durante o processo de polimerização para formar ligações simples entre as unidades repetidas da cadeia polimérica.<sup>15</sup> O polietileno, policloreto de vinila (PVC) e politetrafluoretileno (Teflon) são alguns exemplos de polímeros de adição. A Figura 2 mostra a reação de formação do poliestireno, obtido a partir da adição sucessiva de moléculas de estireno.



**Figura 2.** Reação de formação do poliestireno.

Os polímeros de adição são formados pelo mecanismo de polimerização em cadeia, que requer a presença de um iniciador para gerar um centro ativo ao qual os monômeros serão adicionados sucessivamente para formar o polímero. A polimerização em cadeia pode ocorrer via radical livre, onde é usado um iniciador termicamente instável, ou por polimerização iônica, onde o centro ativo tem excesso ou deficiência de elétrons.<sup>15,19</sup>

A polimerização via radical livre é o método mais utilizado para reações em cadeia, principalmente para a ligação entre monômeros que contém grupos vinílicos ( $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ ). A reação via radical livre é dividida em três estágios principais:<sup>1</sup>

- (i) **Iniciação:** Envolve a criação de um centro ativo radicalar, que pode ser formado por cisão homolítica ou pela transferência de um elétron para moléculas ou íons. Após a formação do iniciador, um dos radicais livres obtidos é adicionado à molécula do monômero;
- (ii) **Propagação:** Corresponde ao crescimento da cadeia polimérica devido à adição sucessiva de monômeros ao centro ativo formado;
- (iii) **Terminação:** Etapa em que ocorre a desativação do centro ativo, interrompendo o crescimento das cadeias.

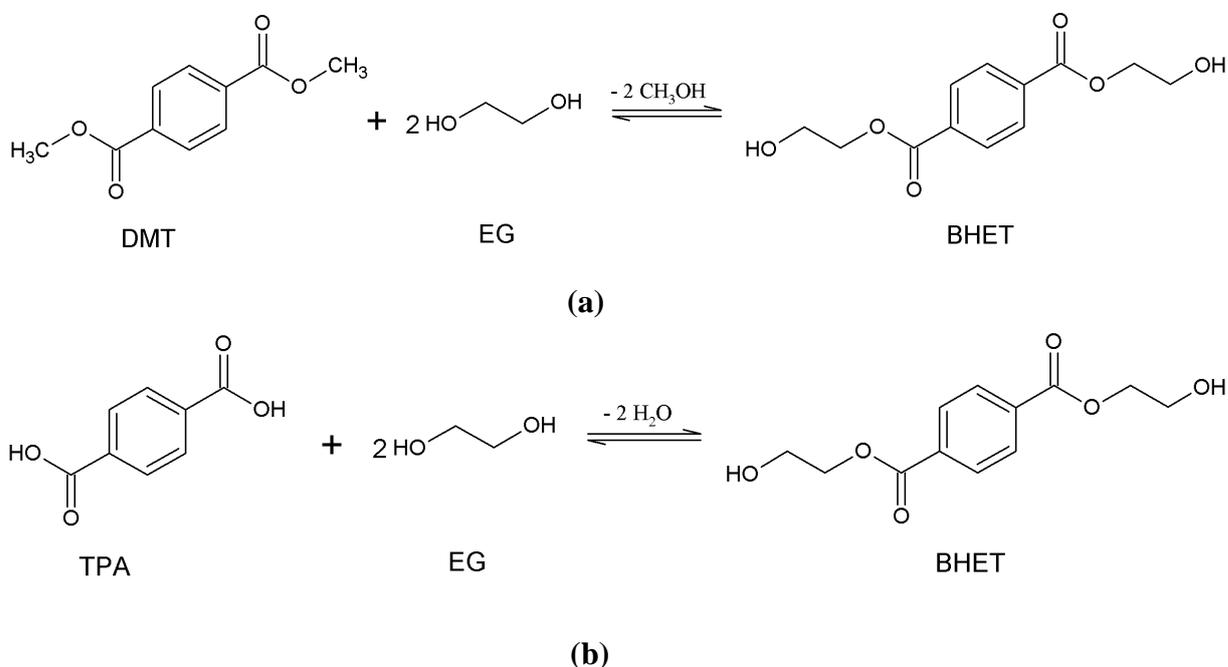
## 3.2. Poli(tereftalato de etileno) - PET

### 3.2.1. Aplicações e síntese

O poli(tereftalato de etileno), conhecido pela sigla em inglês PET, surgiu em 1941 e atualmente é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo. O sucesso deste poliéster deve-se as suas propriedades mecânicas e à versatilidade de aplicações, além do baixo custo de produção.<sup>20,21</sup>

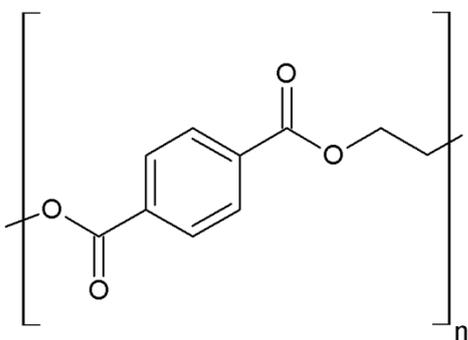
Esse polímero apresenta importantes características, como resistência mecânica e química, brilho, leveza, transparência e barreira a gases. O PET é utilizado na fabricação de garrafas e embalagens para águas, bebidas, óleos comestíveis, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, produção de filmes fotográficos e fitas de áudio e vídeo.<sup>21,22</sup>

O PET é produzido pela condensação do tereftalato de bis(2-hidroxietila) (BHET), também chamado de monômero precursor ou pré-polímero. O BHET pode ser sintetizado por dois métodos: (i) transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG) (Figura 3a); (ii) esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com o EG (Figura 3b).<sup>2,22</sup>



**Figura 3.** Principais métodos para a síntese do BHET: (a) transesterificação do DMT com o EG e (b) esterificação direta do TPA com o EG.

Após a etapa de pré-polimerização, o BHET sintetizado passa por um processo de policondensação em estado fundido. Nessa etapa, o pré-polímero é aquecido sob condições de alta temperatura e pressão reduzida para produzir o PET (Figura 4) com baixo grau de polimerização, usado na produção de fibras têxteis e embalagens. Para se obter o PET com alto peso molecular é necessário realizar a etapa de polimerização no estado sólido, realizada a uma temperatura intermediária entre a de transição vítrea e a de fusão do polímero. O PET obtido possui maior cristalinidade e peso molecular superior a  $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ , utilizado principalmente na produção de garrafas.<sup>2,20,22</sup>



**Figura 4.** Unidade de repetição na estrutura molecular do PET.

### 3.2.2. Reciclagem do PET

A reciclagem do PET traz benefícios ambientais e é considerada uma importante atividade econômica.<sup>2</sup> Existem quatro maneiras de reciclagem do PET: primária, secundária, terciária e quaternária. As duas primeiras se referem à reciclagem mecânica do PET pré-consumo e pós-consumo, respectivamente, a terceira se refere à reciclagem química e a quaternária à energética, que consiste na combustão do polímero.<sup>21</sup>

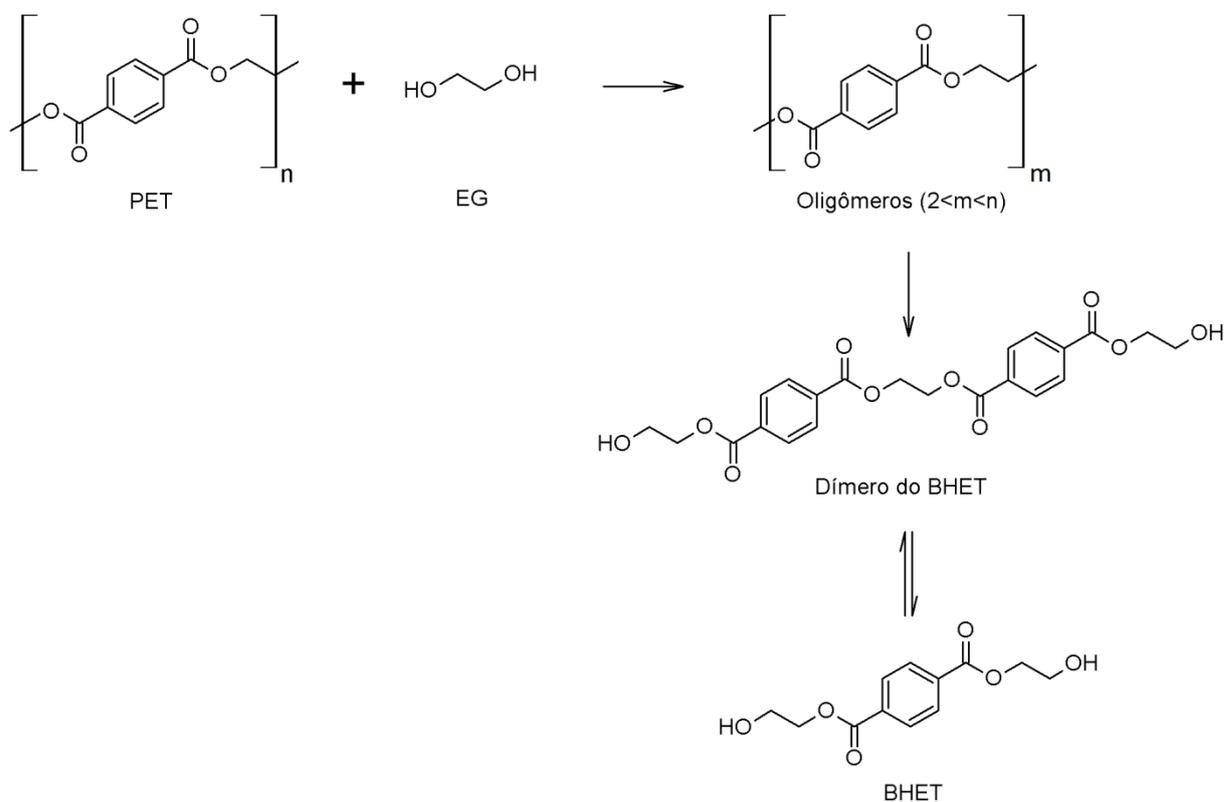
A reciclagem química apresenta vantagens em relação às demais formas, pois permite a obtenção dos monômeros que originalmente formaram o polímero. O PET é facilmente despolimerizado por solvólise, procedimento que promove a quebra das cadeias poliméricas com o auxílio de um solvente. Hidrólise, aminólise e alcoólise são processos normalmente utilizados para a reciclagem química do PET, que utilizam água, aminas e álcoois como agentes despolimerizantes, respectivamente.<sup>3,6</sup>

Quando um glicol ou uma mistura de glicóis são usados na despolimerização do PET, o processo recebe o nome de glicólise. O glicol mais utilizado é o etileno glicol (EG), em

virtude da obtenção do BHET como produto principal. O BHET obtido pode ser reutilizado para produção do PET, copolímeros, compósitos e pode ser modificado quimicamente para a síntese de novos polímeros.<sup>9,21</sup>

A Figura 5 mostra o esquema geral da glicólise do PET. Na reação a molécula de etilenoglicol (EG) promove a quebra das cadeias do PET pelo ataque às ligações ésteres ao longo da estrutura do polímero, na presença de um catalisador de transesterificação. Dependendo das condições de reação, a glicólise pode ocorrer de maneira parcial formando oligômeros de diferentes massas molares, que podem ser utilizados na produção de resinas alquídicas, poliésteres insaturados e poliuretanas.<sup>10,21</sup>

Como a velocidade da reação de glicólise é extremamente baixa, muitos catalisadores tem sido utilizados e estudados para este processo, como acetatos e óxidos metálicos, hidróxidos, fosfatos, sulfatos, carbonatos e líquidos iônicos.<sup>3,9</sup> De acordo com a literatura, o acetato de zinco apresenta boa atividade catalítica para a glicólise realizada a pressão atmosférica, sendo um dos catalisadores homogêneos mais efetivos e mais utilizados para a despolimerização do PET.<sup>21,23</sup>

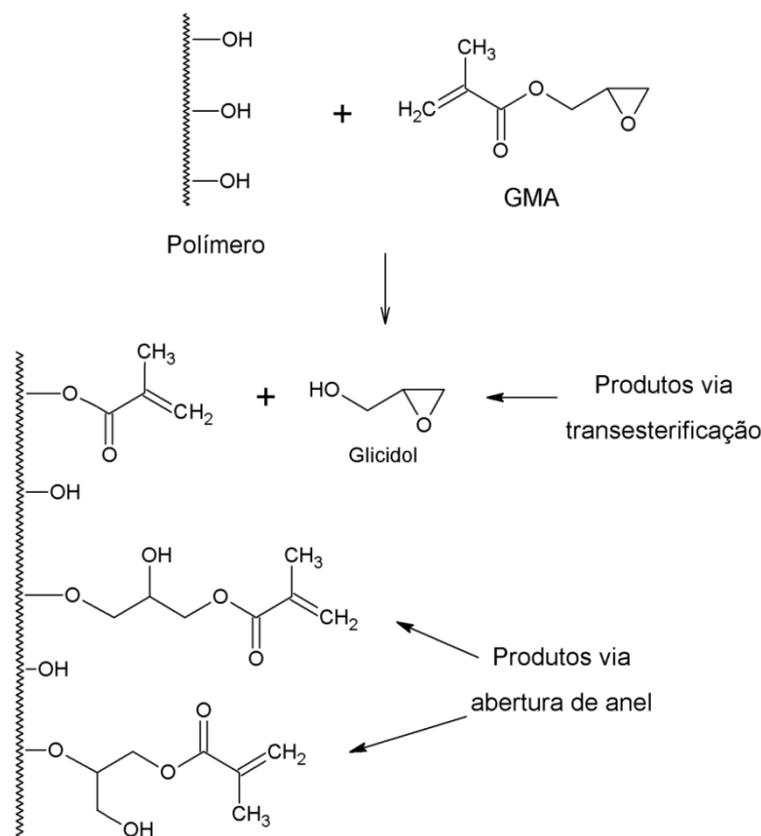


**Figura 5.** Esquema da reação de glicólise do PET com etilenoglicol (EG).

### 3.3. Modificação química de polímeros com o metacrilato de glicidila (GMA)

O metacrilato de glicidila (GMA) é utilizado para a modificação de polímeros naturais e sintéticos, com a finalidade de inserir grupos vínicos na estrutura das macromoléculas e permitir a sua reticulação química.<sup>14</sup> Muitos polissacarídeos são modificados com GMA para a síntese de hidrogéis, que são usados em sistemas de liberação de fármacos e como condicionadores de solo, entre outras aplicações.<sup>24</sup>

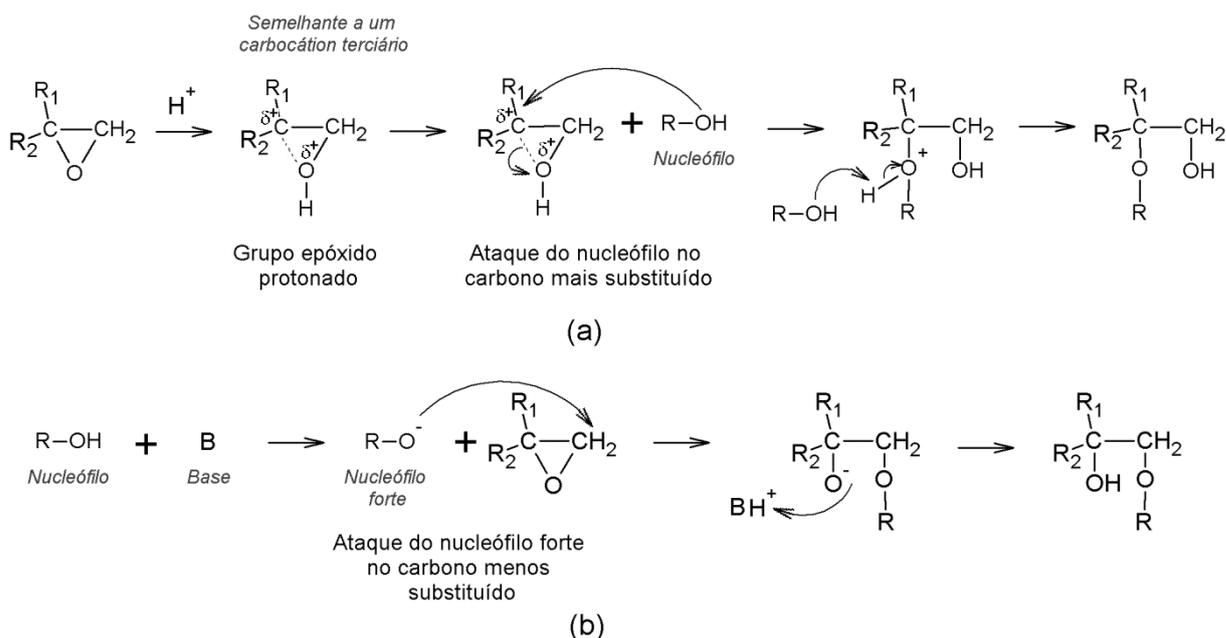
O GMA possui em sua estrutura dois sítios eletrofílicos: a carbonila de éster do grupo metacrilato e o anel epóxido do grupo glicidila (Figura 6), mais reativo devido ao tensionamento do anel de três membros.<sup>25</sup> O grupo hidroxila (-OH), presente nas cadeias dos polissacarídeos, é o grupo químico responsável pela reação entre o GMA e o polímero. Esse grupo é capaz de atacar as regiões eletrofílicas da molécula de GMA, sendo que a reação pode acontecer por duas vias: transesterificação ou abertura do anel epóxido, conforme mostra a Figura 6.<sup>24,26</sup> É sabido que estes mecanismos podem ocorrer simultaneamente e, dependendo da natureza química do solvente utilizado, uma via pode ser predominante.<sup>26</sup>



**Figura 6.** Produtos que podem ser formados pela reação entre o GMA e o polímero.

A reação via transesterificação produz o polímero metacrilatado e a molécula de glicidol como sub-produto, enquanto que a reação via abertura do anel pode gerar dois produtos, ou mistura de ambos, de acordo com o modo de abertura do anel epóxido.<sup>24</sup> A maneira de abertura depende do tipo de catálise utilizada, ácida ou básica.<sup>25</sup>

Na reação catalisada por ácido, um grupo retirante melhor é originado no carbono que sofreu o ataque do nucleófilo. Para epóxidos assimétricos, como é o caso da molécula de GMA, o nucleófilo ataca preferencialmente o carbono mais substituído, como mostra a Figura 7a. Após a protonação do grupo epóxido, a ligação carbono-oxigênio se torna assimétrica com a formação de uma considerável carga positiva no carbono mais substituído, pois este se assemelha a um carbocátion. Portanto, a reação apresenta um caráter intermediário entre S<sub>N</sub>1 e S<sub>N</sub>2. Na catálise básica, um nucleófilo forte é formado pela desprotonação causada pela base, que então consegue atacar os carbonos do anel por uma reação S<sub>N</sub>2 direta. Os ataques ocorrem preferencialmente no carbono menos substituído, pois são menos impedidos estericamente (Figura 7b).<sup>25</sup>



**Figura 7.** Esquema das reações de abertura do anel epóxido com catálise (a) ácida e (b) básica. Adaptado de Solomons.<sup>25</sup>

Muitos pesquisadores vêm estudando a modificação de diferentes polímeros com o GMA. van Dijk-Wolthuis et al. estudaram a modificação da dextrana em dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente e catalisada por dimetilaminopiridina (DMAP), e sugeriram que o

mecanismo da reação ocorria por abertura do anel epóxido.<sup>27</sup> Em estudo posterior, os autores encontraram a presença de glicidol nos produtos da reação e demonstraram que a modificação da dextrana ocorreu por transesterificação.<sup>28</sup> Estudos realizados em solventes apróticos com outros polímeros tais como a inulina, sacarose, galactomanana e álcool polivinílico (PVA), mostraram resultados semelhantes quanto ao mecanismo de reação.<sup>24</sup>

Li et al realizaram a modificação do sulfato de condroitina com GMA em solvente prótico, utilizando um meio aquoso heterogêneo com pH tamponado em 7,4. Os autores observaram que as duas vias de reação podem ocorrer simultaneamente, sendo que no início ocorre a predominância da transesterificação, que é rápida e reversível. Com o progresso da reação, a diminuição do pH favorece a reação irreversível entre o GMA e o sulfato de condroitina por abertura do anel epóxido.<sup>29</sup> Reis et al estudaram a modificação do álcool polivinílico (PVA) e o poli(ácido acrílico) em meio aquoso, em diferentes valores de pH. Os autores encontraram que a via de reação entre o GMA e os grupos carboxila e hidroxila dos polímeros é dependente do pH do meio. Em meio ácido, o GMA reage com ambos os grupos via abertura do anel epóxido, enquanto que em meio básico ocorre a hidrólise do GMA que reage com os grupos hidroxila por ambos os mecanismos, sendo a abertura do anel o mecanismo preferencial.<sup>30</sup>

A molécula de BHET possui grupos hidroxila que podem, similarmente aos polímeros, reagir com o GMA pelos mecanismos já relatados. Esta reação é inédita na literatura e foi realizada neste estudo com o objetivo de inserir grupos vinílicos na estrutura do BHET, para permitir a sua polimerização via radical livre e formar a base polimérica das microesferas magnéticas.

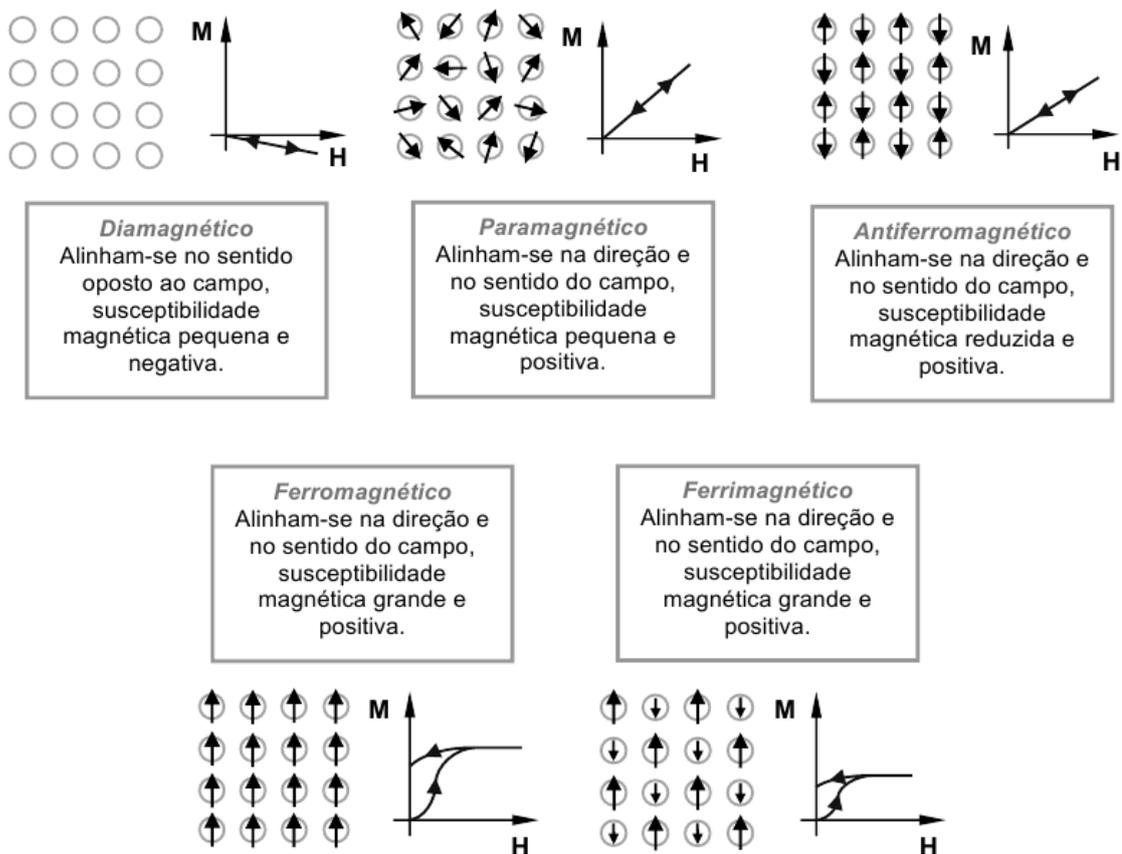
### **3.4. Nanopartículas magnéticas**

#### **3.4.1. Definição e propriedades**

Com o surgimento da nanociência, materiais magnéticos em escala nanométrica têm sido desenvolvidos e aplicados em diferentes áreas da ciência, tais como biomedicina e bioengenharia. Devido ao seu tamanho reduzido, esses materiais apresentam propriedades magnéticas diferentes dos materiais em escalas de tamanho maiores, possibilitando assim novas aplicações tecnológicas do magnetismo.<sup>31,32</sup>

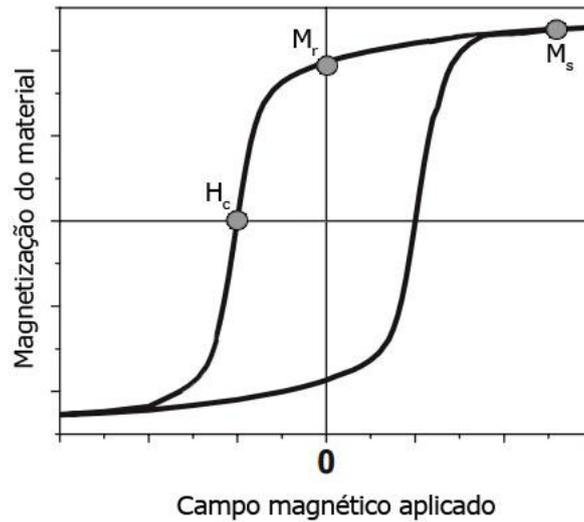
Materiais magnéticos que apresentam três dimensões em escala nanométrica são denominados nanopartículas magnéticas. As nanopartículas possuem, geralmente, tamanho entre 1 e 100 nm e apresentam aplicações promissoras em fluidos magnéticos, armazenamento de dados, catalisadores, sensores, aplicações biomédicas, entre outras.<sup>33-35</sup> As nanopartículas magnéticas podem ser obtidas por métodos físicos, químicos ou biológicos, sendo que neste último as nanopartículas são biossintetizadas por micro-organismos magnetotáticos.<sup>36</sup>

Os materiais magnéticos são classificados de acordo com o tipo de alinhamento dos momentos magnéticos atômicos no material devido à presença de um campo externo, como mostra a Figura 8. Apenas os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea abaixo da temperatura Curie, ou seja, não necessitam da aplicação de um campo magnético para apresentar magnetismo.<sup>32</sup>



**Figura 8.** Representação da orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e sua resposta a um campo magnético externo para as classes de materiais magnéticos.<sup>32</sup> M é a magnetização da amostra e H o campo magnético aplicado.

As propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos podem ser obtidas através de curvas de magnetização, que medem as mudanças irreversíveis da magnetização ( $M$ ) pela aplicação de um campo magnético ( $H$ ) de valores positivos e negativos, resultando em um laço de histerese como mostra a Figura 9.<sup>37</sup>



**Figura 9.** Curva de magnetização de um material ferromagnético.  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $M_r$  a magnetização remanente e  $H_c$  a coercividade. Adaptado de Sun.<sup>38</sup>

Das informações que podem ser extraídas da curva de magnetização, três parâmetros são essenciais para descrever o comportamento magnético do material:<sup>37</sup>

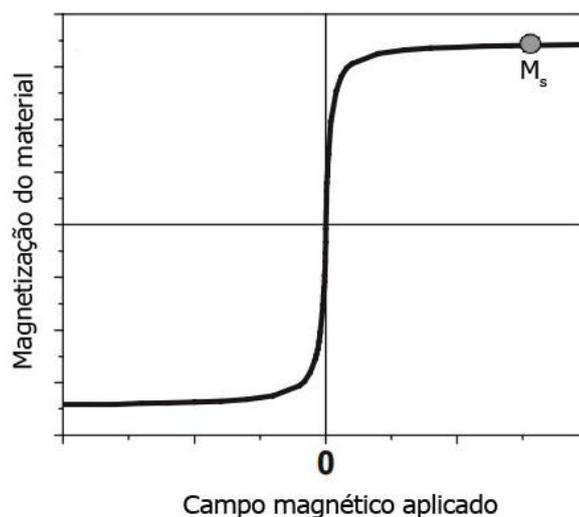
- (i) Magnetização de saturação ( $M_s$ ): o valor limite que a curva alcança dentro da região de alto-campo, que é alcançado quando todos os momentos magnéticos do material estão alinhados com o campo magnético externo;
- (ii) Magnetização remanente ou remanescente ( $M_r$ ): é a quantidade de magnetização retida pelo material quando o campo externo é zero, ou seja, a amostra não retorna ao seu estado não-magnetizado com a ausência do campo magnético;
- (iii) Coercividade ( $H_c$ ): Representa o campo magnético necessário para desmagnetizar o material.

Os materiais magnéticos possuem regiões de alinhamento paralelo entre os momentos magnéticos de átomos vizinhos, denominadas domínios magnéticos. Em escala macroscópica os materiais apresentam vários domínios (multidomínios), que são separados por regiões de fronteira chamadas paredes de domínio que minimizam a energia magnetostática das

partículas. A magnetização do material depende do movimento entre as paredes de domínio e da rotação dos momentos magnéticos dentro de cada domínio.<sup>31,32</sup>

Nos materiais com dimensões muito reduzidas, a quantidade de energia para produzir paredes de domínio se torna maior que a redução da energia magnetostática, o que desfavorece a formação de multidomínios.<sup>31</sup> Por isso, as nanopartículas possuem um monodomínio magnético devido ao alinhamento dos domínios em uma única direção espacial. O monodomínio é representado por um único vetor e corresponde à soma de todos os momentos magnéticos atômicos do material.<sup>32</sup>

Com isso, um novo comportamento magnético é observado quando o tamanho das partículas é reduzido a escalas nanométricas: o superparamagnetismo. Esse fenômeno ocorre abaixo de certo tamanho crítico, também chamado de diâmetro superparamagnético ( $D_{sp}$ ). Nessa faixa de tamanho as nanopartículas apresentam um único domínio magnético e uma magnetização uniforme, pois todos os domínios estão alinhados na mesma direção. A energia associada aos efeitos anisotrópicos, relacionados à direção da magnetização, diminui até o ponto em que o momento magnético da nanopartícula passa a sofrer efeitos térmicos, que são suficientes para desmagnetizar a partícula de forma espontânea.<sup>31,32</sup> Portanto, um material superparamagnético apresenta magnetização apenas na presença de um campo magnético externo. Como as nanopartículas magnéticas superparamagnéticas não retêm magnetização, os valores de coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanescente ( $M_r$ ) são nulos e a curva de magnetização apresenta ausência do laço de histerese magnética, como mostra a Figura 10.<sup>31,32,36</sup>

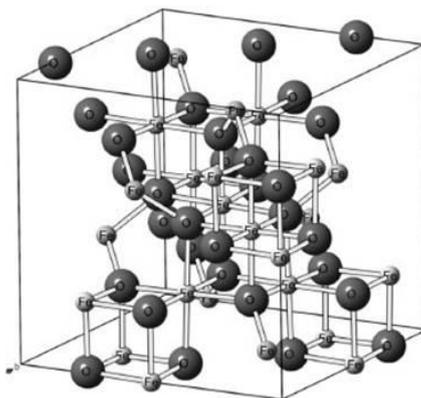


**Figura 10.** Curva de magnetização de um material superparamagnético. A ausência de histerese se deve ao fato do material não reter magnetização após a retirada do campo magnético externo ( $M_r$  e  $H_c$  nulos). Adaptado de Sun.<sup>38</sup>

### 3.4.2. Nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

A magnetita é um óxido de ferro misto que possui estrutura cúbica de espinélio inverso e apresenta fórmula química  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Os íons oxigênio são regularmente distribuídos em posições cúbicas da estrutura, enquanto que os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos entre os interstícios dos ânions  $\text{O}^{2-}$ , como mostra a Figura 11, sendo que metade dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  está coordenada tetraedricamente e a outra metade coordenada octaedricamente junto com os íons  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>31,39</sup>

A magnetita exibe magnetização espontânea devido a sua estrutura de espinélio inverso. Esta magnetização depende somente dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , já que os spins dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  dos sítios octaédricos se cancelam com os spins dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  dos sítios tetraédricos, por serem antiparalelos.<sup>31</sup>



**Figura 11.** Estrutura de espinélio inverso da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>40</sup>.

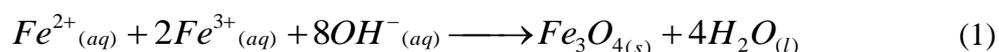
Atualmente as nanopartículas de magnetita tem despertado interesse científico e tecnológico devido ao seu alto potencial de aplicação, como, por exemplo, em sistemas de liberação controlada de fármacos, agentes de contraste em ressonância magnética de imagem, separação de enzimas, entre outros. Além de aplicações biomédicas, as nanopartículas de magnetita também vêm sendo utilizadas como catalisadores, em fluidos magnéticos, filmes magnéticos, produção de microesferas poliméricas magnéticas, entre outros.<sup>34,39,41</sup>

O interesse nas nanopartículas de magnetita deve-se as suas propriedades, tais como partículas pequenas e monodispersas, baixa toxicidade e biocompatibilidade, estabilidade, alta área superficial efetiva, facilidade de preparação e boa resposta magnética em temperatura ambiente.<sup>35,42</sup> Abaixo de 20-25 nm, as nanopartículas de magnetita passam a apresentar comportamento superparamagnético.<sup>42,43</sup> Essa nova propriedade magnética é fundamental

para aplicações biotecnológicas, pois evita a aglomeração das partículas por interações magnéticas e conseqüentemente obstruções capilares em meios fisiológicos.<sup>44</sup>

Entre os métodos de síntese de nanopartículas de magnetita, podemos citar os métodos hidrotérmicos, sol-gel, eletroquímicos, sonoquímicos e de co-precipitação química.<sup>31,42</sup>

A co-precipitação química é considerada um método relativamente simples, eficiente e de baixo custo para a obtenção de nanopartículas de magnetita, que permite produzir partículas em grande escala e com tamanho uniforme.<sup>31</sup> Neste método, a magnetita é formada através da adição de um hidróxido a uma mistura de íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em solução aquosa e ambiente redutor, de acordo com a reação<sup>43</sup>:



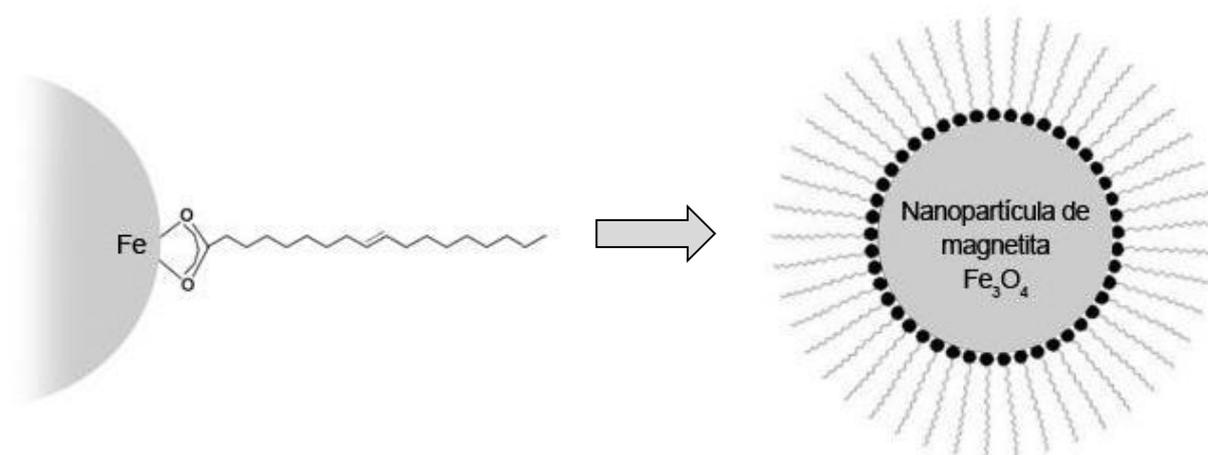
Após a mistura rápida dos reagentes, ocorre o processo de nucleação e o subsequente crescimento das partículas. O tamanho, homogeneidade e comportamento magnético das nanopartículas dependem das condições em que a reação de co-precipitação foi realizada, tais como pH final, ordem de adição dos reagentes, concentração e razão molar dos íons, temperatura e velocidade de agitação.<sup>31</sup>

A aplicação das nanopartículas magnéticas em vários campos de pesquisa depende da uniformidade do seu tamanho, que pode ser controlado durante a síntese.<sup>44,45</sup> No entanto, as nanopartículas de magnetita possuem uma alta relação área/volume superficial e tem tendência de se aglomerar para minimizar a energia de superfície.<sup>45</sup> Com o intuito de evitar a aglomeração e também o crescimento das partículas após a nucleação, um agente estabilizante é adicionado durante a fase inicial de cristalização da magnetita.<sup>46</sup> Esse agente, que pode ser um surfactante ou um polímero, recobre a superfície das nanopartículas e impede o crescimento do cristal e a sua interação com outras partículas através de impedimento estérico.<sup>45,47</sup>

O ácido oleico (AO), um ácido graxo insaturado que possui 18 átomos de carbono, é comumente utilizado como agente estabilizante devido a sua alta afinidade com a superfície da magnetita.<sup>45</sup> As moléculas de ácido oleico recobrem as nanopartículas através do processo de adsorção química (quimissorção), em que o grupo carboxilato do ácido se liga quimicamente aos átomos de ferro presentes na superfície da magnetita por duas posições de coordenação, como mostra a Figura 12.<sup>45,47</sup> As cadeias (caudas) das moléculas de ácido oleico

promovem interações estéricas repulsivas entre as nanopartículas, evitando a sua aglomeração.<sup>47</sup>

O ácido oleico pode formar uma única camada ou duas camadas (bicamada) sobre a superfície das nanopartículas, dependendo da quantidade de surfactante adicionada. A camada secundária se forma através da adsorção física das moléculas de surfactante sobre a primeira camada quimissorvida. Como a magnetita apresenta superfície hidrofílica, o seu recobrimento com uma monocamada de ácido oleico permite a sua dispersão em solventes não polares e melhora a sua adesão em matrizes hidrofóbicas, como é o caso dos polímeros, enquanto que as nanopartículas revestidas com duas camadas podem ser dispersas em solventes polares e apolares, dependendo do ajuste do pH do meio.<sup>45</sup>

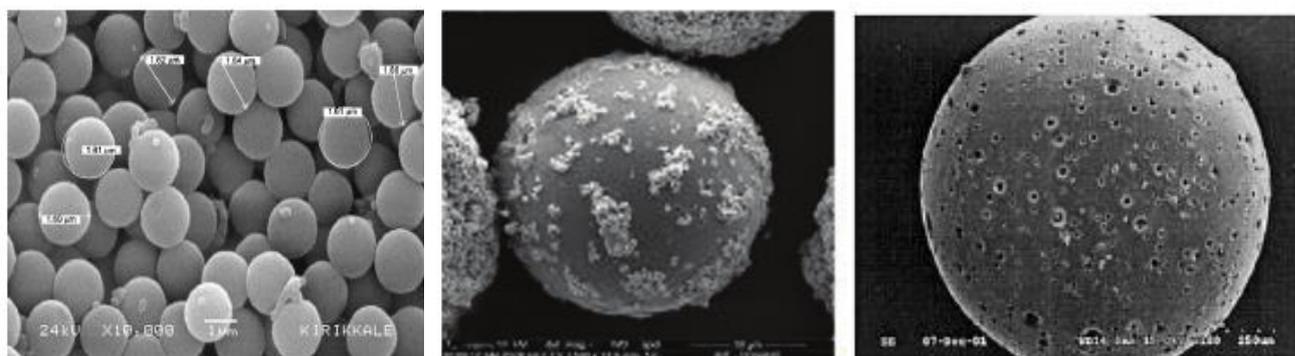


**Figura 12.** Modificação superficial da magnetita com ácido oleico (AO). Adaptado de Sun e Yang.<sup>38,45</sup>

### 3.5. Microesferas magnéticas

#### 3.5.1. Definição e síntese

Partículas poliméricas esféricas têm despertado a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos. As microesferas poliméricas, como são conhecidas, são utilizadas em sistemas de liberação controlada de fármacos, imobilização de enzimas, separação de proteínas, catálise, colunas cromatográficas e aplicações ambientais.<sup>48,49</sup> A Figura 13 mostra imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) de algumas microesferas reportadas na literatur



(a)

(b)

(c)

**Figura 13.** Imagens de MEV de algumas microesferas reportadas na literatura. (a) microesferas magnéticas de poli(metacrilato de glicidila), (b) microesferas magnéticas a base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila e (c) microesferas magnéticas de poli(estireno-divinilbenzeno).<sup>50-52</sup>

Desde 1912 os químicos perceberam que é possível produzir partículas poliméricas por um sistema de emulsão, utilizando uma fase contínua aquosa com gotículas de uma fase dispersa de espécies monoméricas, que depois de polimerizadas produzem partículas na forma de esferas.<sup>53</sup>

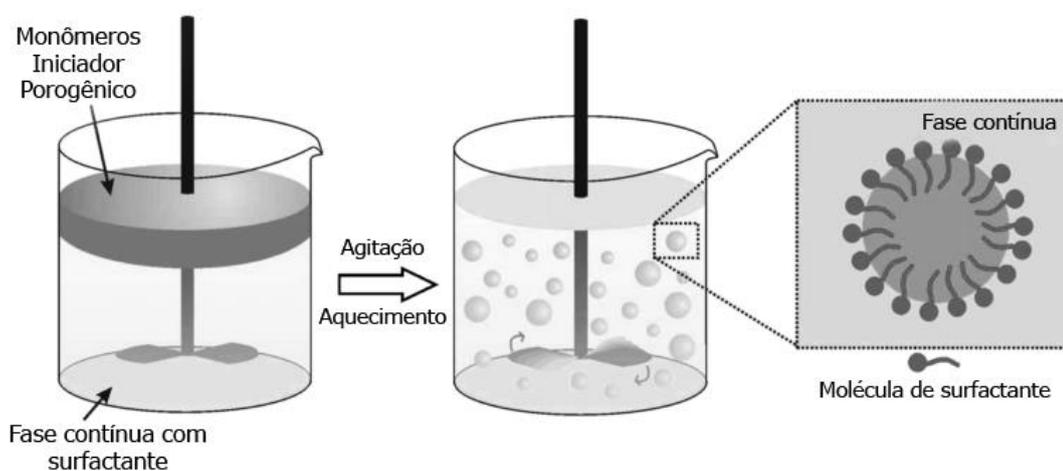
Nos últimos anos houve um grande interesse pela síntese de microesferas com propriedades magnéticas, compostos formados por partículas magnéticas dispersas na matriz polimérica das microesferas. Os materiais magnéticos mais utilizados são óxidos de ferro como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), devido ao baixo custo, facilidade de preparação, baixa toxicidade e estabilidade química.<sup>12</sup> Além disso, a formação de poros na estrutura das microesferas por agentes porogênicos torna suas aplicações mais versáteis, pois proporciona um aumento na alta área superficial das micropartículas.<sup>54</sup>

As microesferas magnéticas são produzidas por polimerizações heterogêneas (ou heterofases) baseadas na imiscibilidade de dois ou mais líquidos, como as técnicas de polimerização em suspensão, dispersão, microemulsão e por precipitação.<sup>24</sup>

A polimerização em suspensão é considerada um método eficiente e rápido para a obtenção de microesferas magnéticas. A Figura 14 mostra a representação da síntese de microesferas por esta técnica. Inicialmente, o sistema é formado por uma fase orgânica que contém os monômeros, o iniciador de polimerização, o agente porogênico e as nanopartículas magnéticas, e por uma fase aquosa que contém um surfactante ou estabilizador polimérico.

Através da agitação constante do sistema, a fase orgânica se dispersa como pequenas gotículas na fase aquosa e então inicia a polimerização dentro das gotículas da fase orgânica, dando origem às microesferas rígidas.<sup>53,54</sup>

A morfologia, o tamanho e a uniformidade das micropartículas são fatores importantes para a maioria das aplicações. Devido a complexidade do sistema, alguns fatores influenciam no tamanho das microesferas e na formação de poros na sua estrutura, tais como a velocidade de agitação do sistema, a estabilidade das gotículas orgânicas dispersas na fase aquosa e a transferência molecular entre as duas fases.<sup>53,54</sup>



**Figura 14.** Representação da síntese de microesferas pelo método de polimerização em suspensão. Adaptado de Prez e Gokmen.<sup>53</sup>

### 3.5.2. Aplicação na remoção de poluentes

O descarte direto de poluentes em corpos receptores de água pode ocasionar graves problemas ambientais. Por isso, muitos métodos de tratamento de efluentes industriais vêm sendo estudados, tais como oxidação química, biodegração, coagulação-floculação, membranas de separação e adsorção.<sup>55,56</sup>

A técnica de adsorção, um fenômeno interfacial que consiste na transferência de massa de uma fase fluída para uma superfície ou interface, tem se destacado no tratamento de efluentes devido à eficiência de remoção, baixo custo e simplicidade de operação. A substância adsorvida, no caso o poluente, é denominada adsorvato e o material onde ocorre a adsorção é denominado adsorvente.<sup>57,58</sup>

O carvão ativado é comumente utilizado como adsorvente, pois apresenta excelente capacidade adsorptiva. No entanto, seu custo elevado tem estimulado a pesquisa de materiais alternativos.<sup>57</sup> Nesse contexto de aplicação ambiental, trabalhos recentes mostram a aplicação das microesferas magnéticas em adsorção de fenol, metais tóxicos e corantes em meio aquoso.<sup>12,41,59</sup> As microesferas apresentam elevada área superficial, uma estrutura porosa e uma superfície que pode conter diferentes grupos funcionais, que podem interagir com diferentes classes de adsorvatos.

Para um sistema de purificação de água é essencial a recuperação dos adsorvatos e do adsorvente, um processo que é dificultado pelo tamanho pequeno das partículas. As propriedades magnéticas das microesferas se destacam nesse propósito, pois permitem uma melhor separação dessas pequenas partículas com o auxílio de um campo magnético externo, como mostra a Figura 15.<sup>13,41</sup>



**Figura 15.** Processo de separação de microesferas magnéticas de quitosana/poli(ácido acrílico) a partir de uma suspensão aquosa.<sup>41</sup>

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Amostras de PET triturado, provenientes de garrafas de bebida pós-consumo, foram fornecidas pela empresa Plaspert da cidade de Maringá-Paraná, Brasil. As partículas de PET, com tamanho médio de 1 x 1 mm, foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 60°C durante 12 h. Partes indesejáveis, como resquícios de rótulos, foram removidas por catação.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: etilenoglicol (>99,5%, Biotec), acetato de zinco (98,0-101,0%, Perquim), FeCl<sub>3</sub> anidro (98,0%, Lafan), FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (99,0%, Aldrich), NH<sub>4</sub>OH (28,0-30,0%, Nuclear), ácido oleico (Synth), acetona (99,5%, Synth), N,N,N',N' tetrametiletilenodiamina – TEMED (99,0%, Sigma-Aldrich), DMSO (>99,9%, Dinâmica), metanol grau HPLC (99,9%, Panreac), BHET (CAS 959-26-2, Aldrich), diclorometano (98,0%, Vetec), peróxido de benzoíla (72,0-80,0%, Vetec), hexano (99,0%, Vetec) e álcool polivinílico – PVA (grau de hidrólise de 86,5-89,5% e massa molar ponderal de 85.300 g mol<sup>-1</sup>, Vetec).

Água ultra-pura foi utilizada para a preparação das soluções aquosas. As vidrarias utilizadas ficaram imersas durante 12 horas em solução de permanganato de potássio 1,0% (m/v) e foram lavadas com uma solução de peróxido de hidrogênio acidificada e água ultra-pura.

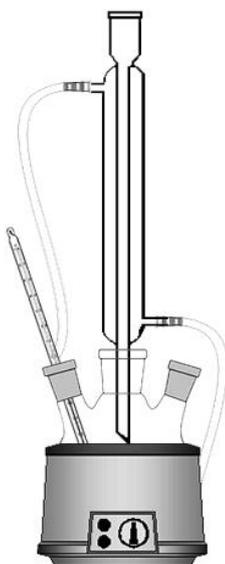
### 4.2. Métodos

Os procedimentos experimentais foram executados no Laboratório de Pesquisa em Ciências Interfaciais – LAPECI, na Universidade Estadual do Centro-Oeste, conforme descrito a seguir.

#### 4.2.1. Obtenção do BHET - Glicólise do PET

A glicólise do PET foi realizada de acordo com o trabalho de Viana et al, variando-se o tempo de reação e a quantidade de catalisador.<sup>9</sup> A reação de glicólise foi realizada a pressão atmosférica em um balão de três bocas colocado sob uma manta de aquecimento com agitação magnética e equipado com termômetro e condensador de refluxo, como mostra a Figura 16.

Inicialmente, 60,0 g de etilenoglicol e acetato de zinco (1,0, 5,0 ou 10,0%  $Zn(Ac)_2/PET$ ) foram adicionados ao reator e aquecidos a  $190\pm 2^\circ C$ . Simultaneamente, 15,0 g de PET foram pré-aquecidos em estufa até atingir aproximadamente  $190^\circ C$  e foram, em seguida, transferidos ao reator. A reação de glicólise prosseguiu por um período de 1 a 5 h, quando então o aquecimento foi retirado e água em ebulição (ca. 200,0 mL) foi adicionada lentamente ao sistema para cessar a reação. O conteúdo do balão foi passado em uma peneira, para a retenção dos grânulos de PET que não reagiram, e em seguida foi filtrado a quente utilizando papel analítico faixa preta. O precipitado foi denominado fração de oligômeros (FO) e foi seco em estufa a  $60^\circ C$  até massa constante. O filtrado resultante foi colocado em banho de gelo (ca.  $4^\circ C$ ) para a precipitação dos demais produtos da glicólise. O precipitado, denominado fração de monômeros (FM), foi filtrado utilizando papel analítico faixa preta, lavado com água gelada e seco em estufa a  $60^\circ C$  até massa constante. Os experimentos foram realizados em duplicata e os rendimentos (% em massa) das frações FO e FM foram determinados.



**Figura 16.** Esquema do reator utilizado para a glicólise do PET.

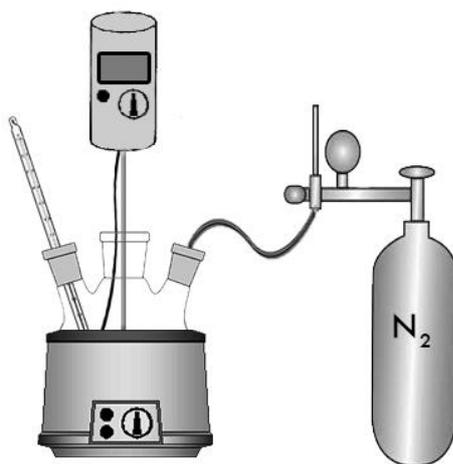
#### 4.2.2. Modificação do BHET com GMA

A modificação do BHET com GMA foi baseada nos estudos de Crispim et al e Reis et al.<sup>14,27</sup> A reação foi realizada sob agitação magnética em um balão de três bocas equipado com termômetro e manta de aquecimento. Inicialmente, 5,0 g (0,020 mol) de BHET da

glicólise do PET foram dissolvidos em 15,0 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) e a solução foi transferida para o balão. Em seguida, foram adicionados 3,45 mL do catalisador TEMED (5,0% mol, em relação aos grupos hidroxila do BHET) e o sistema foi agitado por 10 minutos, a 30 ou 60±2°C . Após esse período, 8,30 mL de GMA (0,060 mol) foram adicionados ao sistema e a reação prosseguiu por 24 horas. O produto foi precipitado pela adição de água ultra-pura ao meio, lavado várias vezes para a remoção do solvente e catalisador, e seco em dessecador durante 72 horas.

#### **4.2.3. Síntese das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modificadas com ácido oleico**

As nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modificadas com ácido oleico foram sintetizadas pelo método de co-precipitação química, adaptado de Petcharoen e Sirivat e Liu et al.<sup>35,60</sup> Os experimentos foram realizados em um balão de três bocas equipado com agitador mecânico (Ika R20 digital), termômetro, manta de aquecimento e entrada de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), como mostra a Figura 17. 4,00 g de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e 6,62 g de FeCl<sub>3</sub> anidro (proporção molar Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup> de 2:1) foram dissolvidos em 300,0 mL de água ultra-pura desaerada e a solução transferida ao reator. A solução, mantida sob agitação vigorosa (1000 rpm) e passagem de N<sub>2</sub>, foi aquecida até atingir a temperatura de 90±2°C. Em seguida, 30,0 mL de solução de NH<sub>4</sub>OH 25,0% foram adicionados ao balão e a coloração da solução passou rapidamente de laranja para preta. Após 10 minutos, 1,5 mL de ácido oleico (25,0% m<sub>AO</sub>/m<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>) foram lentamente adicionados ao sistema, que permaneceu sob agitação e aquecimento por mais uma hora. As nanopartículas foram retiradas do balão por decantação magnética e isoladas do sobrenadante. O precipitado preto obtido foi lavado várias vezes com água ultra-pura para remover os íons cloreto, com acetona para remover o excesso de ácido oleico, e depois seco em estufa a 70°C durante 24 horas. Nanopartículas de magnetita pura foram sintetizadas pelo mesmo procedimento, com exceção da adição de ácido oleico e lavagem com acetona.



**Figura 17.** Esquema do reator utilizado para a síntese das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modificadas com ácido oleico.

#### 4.2.4. Síntese das microesferas magnéticas

A síntese das microesferas magnéticas foi realizada pelo método de polimerização em suspensão, através de duas estratégias de produção da matriz polimérica das microesferas: i) utilizando o BHET modificado como monômero (fase orgânica 1) e ii) uma mistura de monômeros, composta por GMA e BHET modificado (fase orgânica 2). As composições das fases aquosa e orgânica utilizadas são descritas a seguir:

- a) Fase aquosa: 0,75 g de PVA (1,25% m/V), utilizado como agente de suspensão, e 60,0 mL de água ultra-pura foram colocados em um béquer que foi mantido sob aquecimento (ca. 80°C) e agitação magnética até a dissolução completa do PVA (ca. 40 min). A solução foi resfriada e reservada.
- b) Fase orgânica 1: 2,5 g do BHET modificado foram dissolvidos em 12,0 mL de diclorometano, utilizado como solvente, e agente porogênico. Após a dissolução do monômero, 0,035 g de peróxido de benzoíla (iniciador de polimerização) e 0,5 g de nanopartículas de magnetita (1,0% e 20,0% em relação à massa de BHET modificado, respectivamente) foram adicionados à solução, que foi homogeneizada e reservada.
- c) Fase Orgânica 2: 0,75 g do BHET modificado e 5,45 g de GMA (5,0 mL) foram dissolvidos em 12,0 mL de diclorometano, utilizado como solvente e agente porogênico. Após a dissolução dos monômeros, 0,035 g de peróxido de benzoíla (1,0% em relação à massa de BHET modificado) foram adicionados à solução, que

foi homogeneizada e reservada. Para a síntese das microesferas magnéticas, as nanopartículas de magnetita (20,0% em relação à massa de BHET modificado) foram adicionadas após o iniciador de polimerização e dispersas na solução de monômeros.

A fase aquosa foi transferida para um reator equipado com agitador mecânico (Ika R20 digital) e em seguida a fase orgânica (1 ou 2) foi adicionada sob agitação (500 rpm) ao sistema. Ambas as fases foram previamente purgadas com N<sub>2</sub> (ca. 15 min). O sistema permaneceu sob agitação por 30 min para a homogeneização da dispersão e após esse período o reator foi aquecido até a temperatura de 80±2°C °C. A reação prosseguiu durante 5 h, contadas a partir do momento em que a temperatura de reação foi atingida. Após a polimerização, as microesferas foram filtradas, lavadas várias vezes com água ultra-pura e secas em estufa a 50°C durante 24 horas.

### **4.3. Caracterizações**

#### **4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**

As análises de CLAE foram realizadas em um equipamento Waters 600, com sistema de detecção de arranjo de fotodiodos (PDA) Waters 2696, fixado no comprimento de onda de 245,0 nm. As amostras foram solubilizadas em metanol grau HPLC, filtradas separadamente em membranas de PTFE 0,45 µm e injetadas (volume=5,0 µL) em uma coluna de fase reversa C-18 da marca Kromasil (250,0 x 4,6 mm), com tamanho de partícula de 5 µm e poros médios de 100 Å, mantida a temperatura de 30°C. Como fase móvel foi utilizada uma mistura de metanol e água (80:20 v/v), a uma vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

#### **4.3.2. Ressonância magnética nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C)**

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em um equipamento Bruker, modelo AVANCE III HD, software TOPSPIN versão 3.2, operando a 500 MHz para o núcleo de <sup>1</sup>H e 125 MHz para o núcleo de <sup>13</sup>C. O ângulo de pulso foi de 30° e o tempo de espera para reciclagem (d1) foi de 1s para ambos os núcleos. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram dissolvidas em DMSO-d<sub>6</sub> (0,015M) contendo 0,05 % de TMS como referência interna e transferidas para tubos

de RMN de 5,0 mm de diâmetro. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

#### **4.3.3. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)**

A distribuição de tamanho das nanopartículas magnéticas foi obtida em um equipamento Malvern Zetasizer, modelo Nano-ZS90. Para a realização das leituras as nanopartículas foram dispersas em hexano e medidas a 25°C, com ângulo de detecção de 90°. As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

#### **4.3.4. Difração de raios X (DRX)**

Análises de DRX das amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AO foram realizadas em um equipamento da marca Bruker, modelo D2 phaser, com radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) e detector Lynxeye. A varredura das amostras foi realizada com  $2\theta$  variando de 20 a 80° e passo de 0,05°/s. As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

#### **4.3.5. Medidas de magnetização (VSM)**

Medidas de magnetização foram realizadas em um aparelho Quantum Design do sistema de medidas PPMS (Physical Properties Measurement System), modelo EverCool II, acoplado a um sistema de amostra vibrante (VSM), a temperatura ambiente (277 K) e em um campo máximo aplicado de 90 kOe (9T). As análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (UFPR).

#### **4.3.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)**

Espectros de FTIR foram obtidos em um aparelho Bruker Vertex 70, com reflectância total atenuada (ATR) e operando em modo transmissão. As amostras foram analisadas no intervalo de 4500 a 450 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 scans. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

#### **4.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

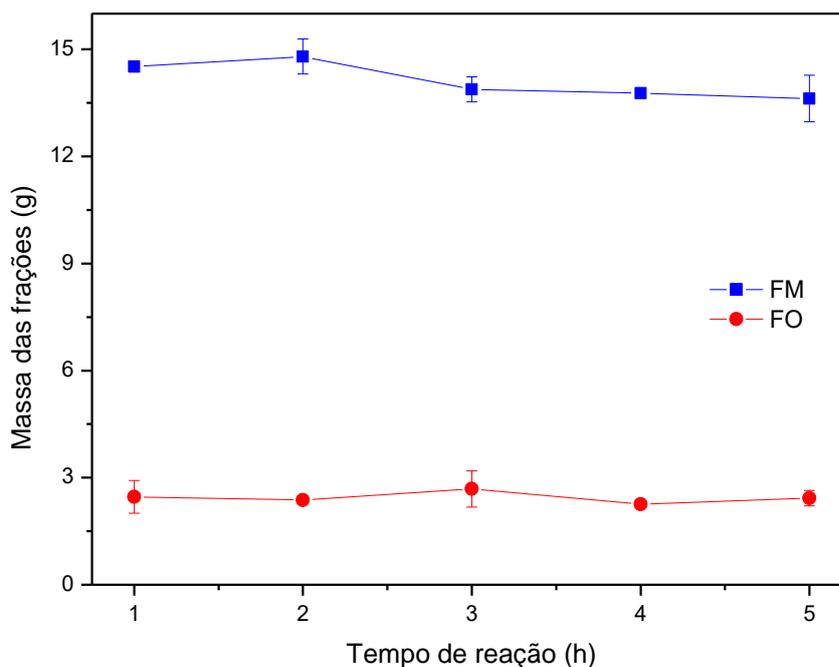
As morfologias das microesferas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TM3000 operando com feixe de 15kv, fonte de filamento de tungstênio, detector de elétrons retroespalhados com câmara de vácuo com redução de carga acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) SwiftED3000, com detector de silício tipo SDD de 30 mm<sup>2</sup> e resolução 161 eV (Cu-K $\alpha$ ) com analisador multicanal 2048 canais (10 eV/canal), ambos da marca Hitachi. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e colocadas em um suporte de alumínio. As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Glicólise do PET e obtenção do BHET

O principal produto obtido pela glicólise é o monômero BHET. Outros produtos também podem ser produzidos, como dímeros e oligômeros de diferentes massas molares provenientes da despolimerização parcial do PET.<sup>61</sup> A proporção desses produtos depende das condições em que a reação é realizada. No presente estudo, foram avaliados os efeitos do tempo de reação e da quantidade de catalisador (acetato de zinco –  $Zn(Ac)_2$ ).

Para estudar a influência do tempo de reação, os experimentos foram realizados em períodos de 1 a 5 horas, a temperatura de  $190\pm 2^\circ C$  e 10,0% de catalisador. A Figura 18 mostra o rendimento em massa das frações FM e FO em cada tempo avaliado.

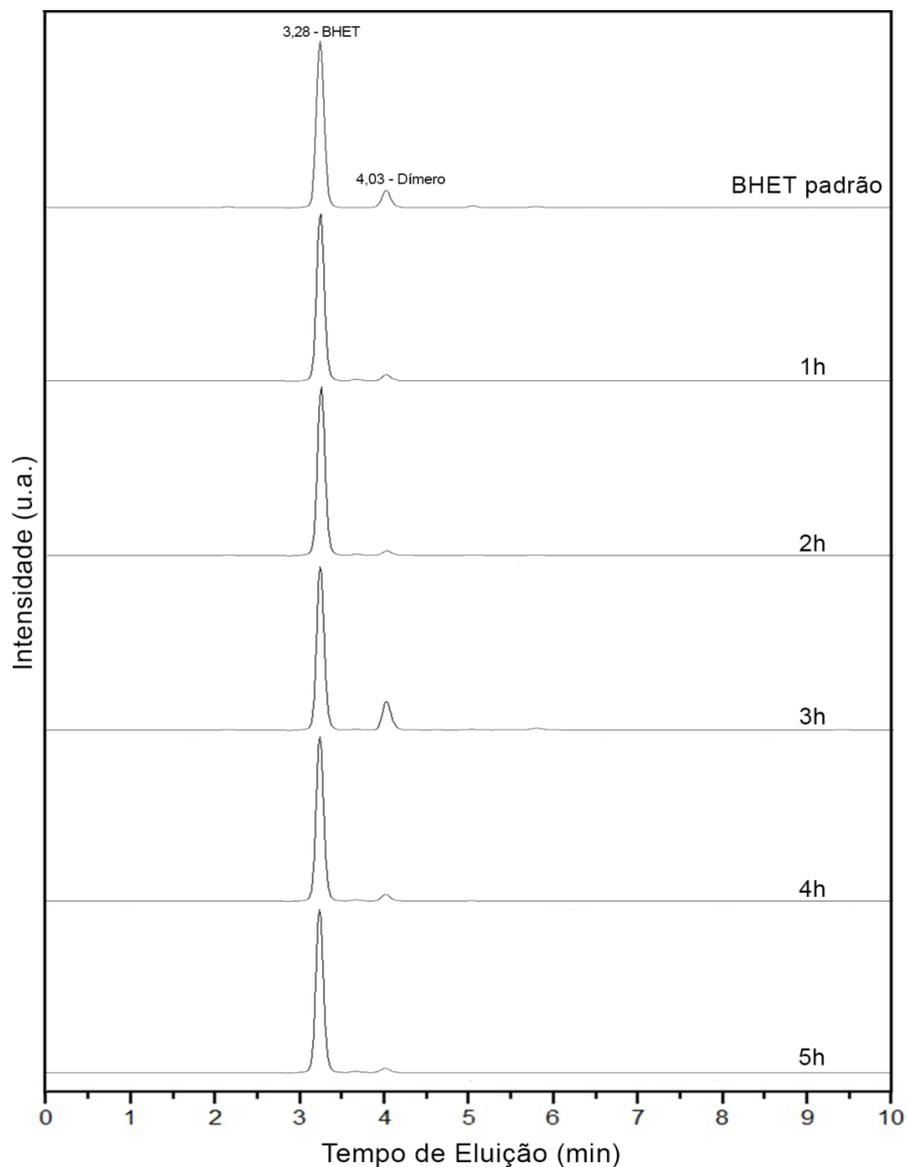


**Figura 18.** Efeito do tempo de reação na glicólise do PET;  
FM= Fração de monômeros e FO= Fração de oligômeros.

Como pode ser observado, a glicólise apresenta o maior rendimento da fração de monômeros (FM) em 2 horas de reação. Com o aumento do tempo de 2 para 3 horas é verificado um pequeno decaimento no rendimento da FM, provavelmente devido à dimerização ou policondensação do BHET.<sup>23</sup> A partir de 3 horas, não há variação significativa

e o sistema parece atingir o equilíbrio. Não foi observada mudança considerável no rendimento da fração de oligômeros (FO) com o aumento do tempo de reação. A porcentagem de despolimerização do PET foi de  $97,49 \pm 0,39\%$  para a glicólise realizada em 1 hora, e alcançou 100% após 2 horas de reação.

Para verificar a formação do BHET e de possíveis sub-produtos, a fração de monômeros em cada tempo de reação foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os cromatogramas das amostras e do padrão de BHET são apresentados na Figura 19.

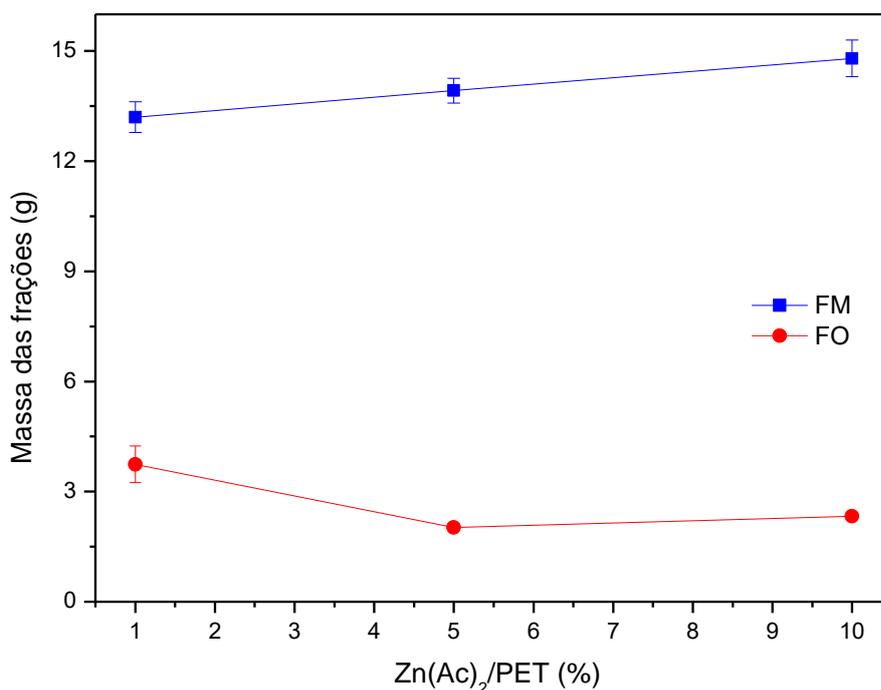


**Figura 19.** Cromatogramas de CLAE das frações de monômeros (FM) para cada tempo de reação.

Em todas as amostras um pico predominante em 3,28 min referente ao BHET e um pico de menor intensidade em 4,03 min, atribuído ao dímero do BHET, foram identificados. O padrão também apresentou o pico associado ao dímero, indicando que possui uma pequena quantidade desse composto como impureza. Em nenhum dos casos foram observados oligômeros na fração FM.

O aparecimento do dímero em todas as amostras se deve a sua ligeira solubilização em água em ebulição, fazendo com que ele não seja completamente removido da fração de monômeros pelo processo de purificação realizado.<sup>62</sup> Com exceção do tempo de 3h, as demais amostras apresentaram pouca formação do dímero, que pode ser considerada desprezível frente à quantidade de BHET produzido.

Para estudar a influência da quantidade de catalisador, os experimentos foram realizados a temperatura de 190°C por 2 horas, e utilizando a razão em massa do catalisador ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PET}$ ) de 1,0, 5,0 e 10,0%. A Figura 20 mostra a relação entre as frações FM e FO e a quantidade de catalisador.



**Figura 20.** Efeito da quantidade de catalisador ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PET}$ ) na glicólise do PET;

FM= Fração de monômeros e FO= Fração de oligômeros.

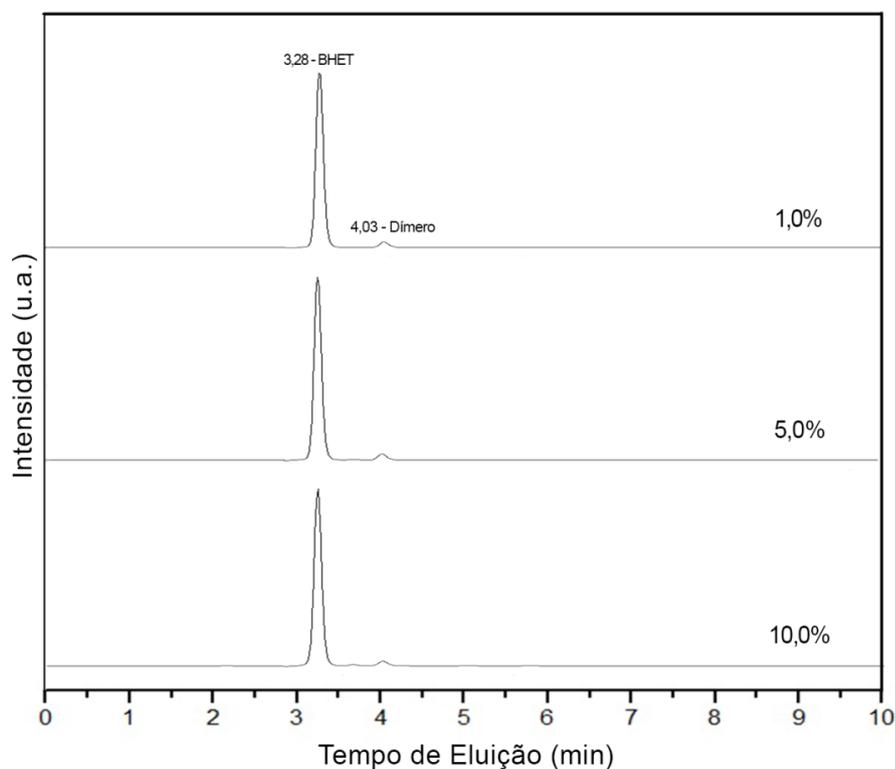
Os resultados mostram um aumento do rendimento da fração de monômeros (FM) com o aumento da quantidade de catalisador, numa tendência linear. Segundo Chen et al., o

acetato de zinco provoca esse aumento linear até um valor crítico devido à redução da solubilidade do sal em etilenoglicol.<sup>63</sup> Como observado, esse valor crítico não foi alcançado e o maior rendimento da FM foi obtido com a razão catalisador/PET de 10,0%.

Percebe-se ainda um aumento na produção de oligômeros (FO) em porcentagens catalisador/PET menores. Isso se deve ao fato da menor quantidade de catalisador, no meio, reduzir a conversão dos oligômeros inicialmente produzidos em monômeros. Para todas as porcentagens avaliadas, a conversão do PET atingiu 100%.

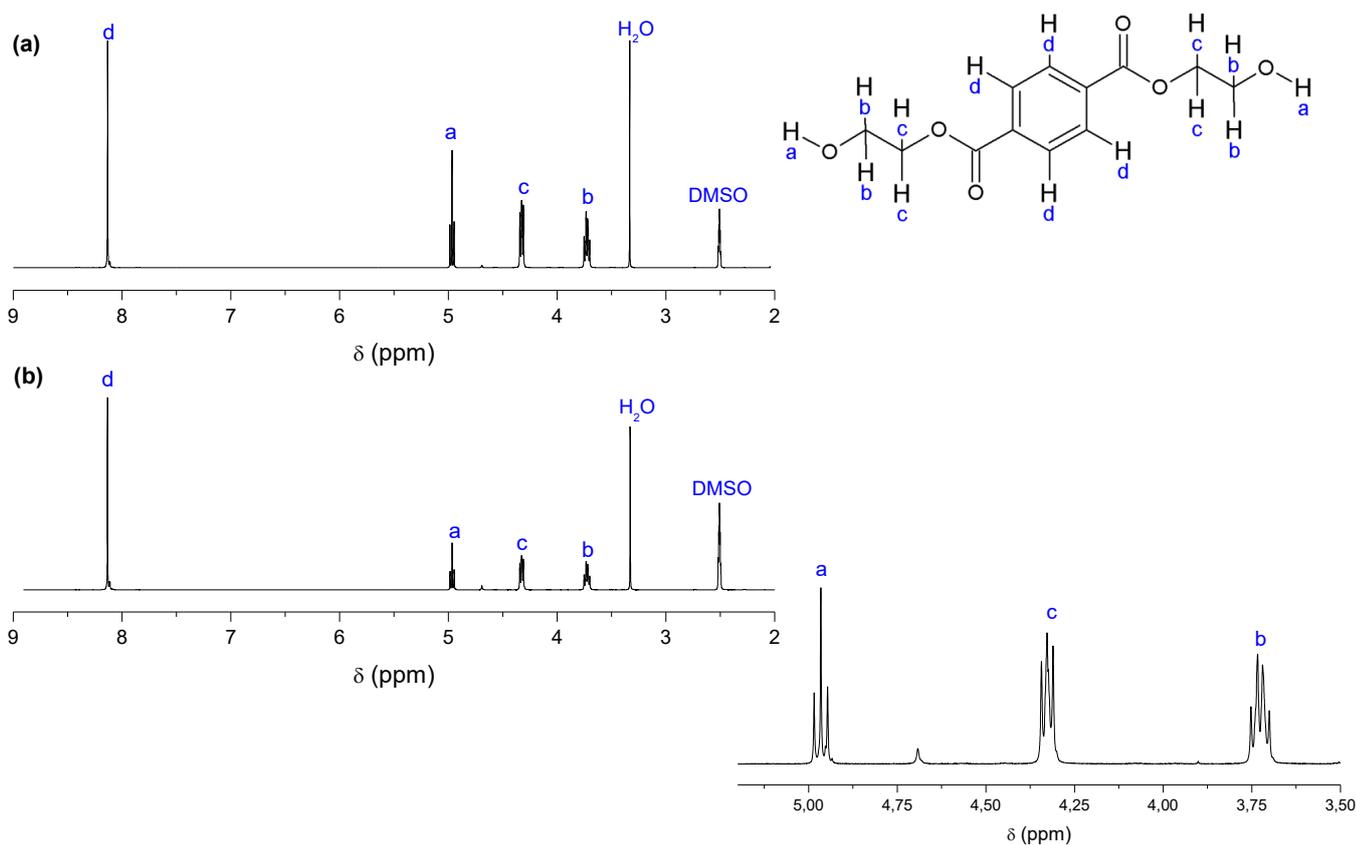
A fração de monômeros em cada razão catalisador/PET também foi analisada por (CLAE) e os resultados são apresentados na Figura 21. Em todos os cromatogramas foram identificados os picos referentes ao BHET e ao dímero (3,28 e 4,03 min, respectivamente). Assim como ocorreu com o tempo de reação, a quantidade de dímero produzida foi relativamente pequena e pode ser considerada desprezível.

De acordo com os resultados obtidos, a melhor condição para a glicólise do PET foi encontrada para o tempo de reação de 2 horas e razão catalisador/PET de 10,0%. A fração de monômeros obtida nesta condição apresentou o maior rendimento e é constituída essencialmente por BHET.



**Figura 21.** Cromatogramas de CLAE das frações de monômeros (FM) para cada razão Zn(Ac)<sub>2</sub>/PET.

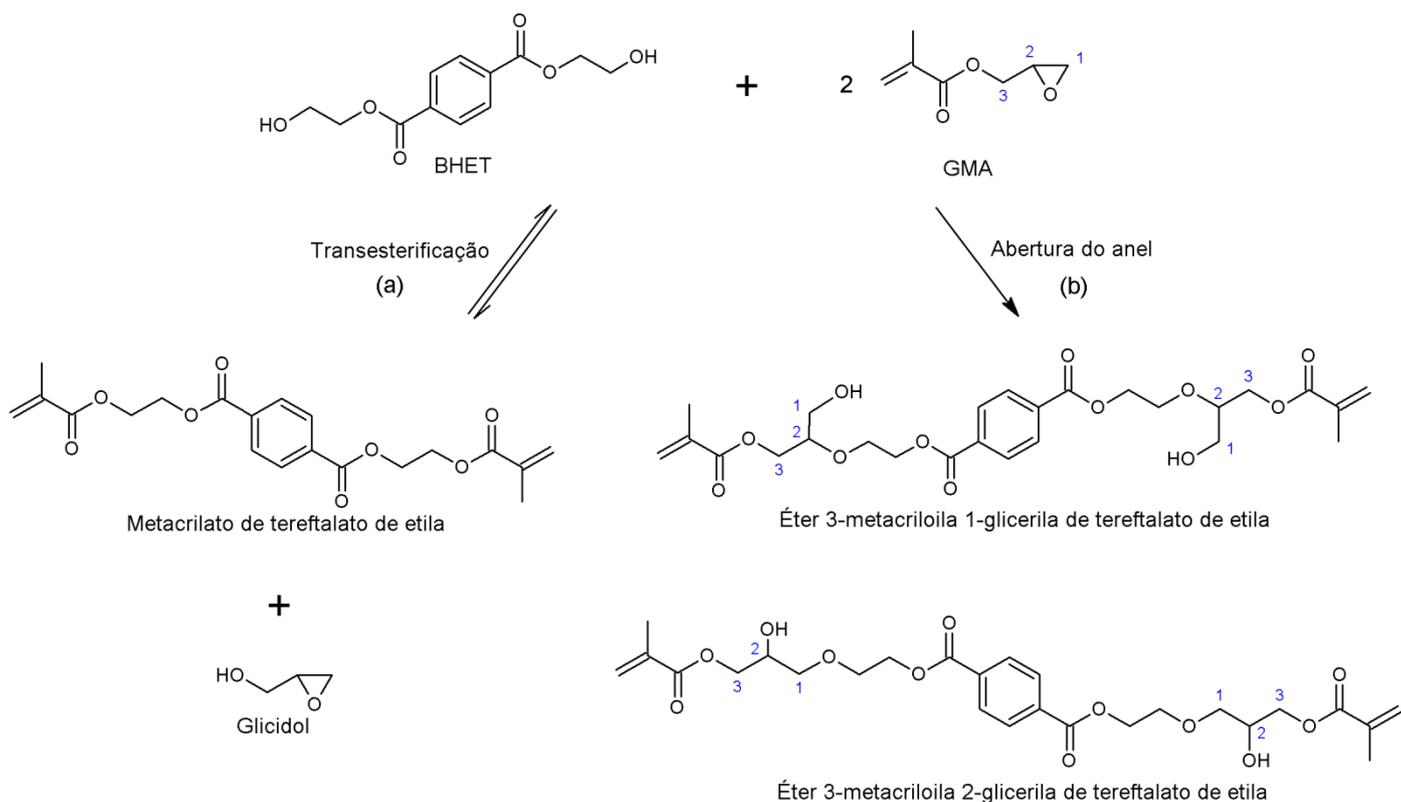
A Figura 22 apresenta espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do BHET padrão e do BHET proveniente da glicólise do PET (2 horas de reação e 10,0% de catalisador). Os sinais do BHET proveniente da glicólise estão de acordo com os sinais do BHET padrão. O singlete em 8,13 ppm (pico d) mostra a presença dos 4 hidrogênios do anel aromático, e o sinal em 4,97 ppm (pico a) dos prótons dos grupos hidroxila. O tripleto em 4,33 ppm (pico c) e o quadrupletto em 3,75 ppm (pico b) representam os hidrogênios dos grupos metileno próximos aos grupos éster e hidroxila, respectivamente.<sup>5,6</sup> Também são observados sinais referentes à água e ao solvente (DMSO). O sinal em 4,69 ppm está relacionado aos prótons dos grupos metileno entre os dois anéis aromáticos do dímero BHET, presentes em pequena quantidade nas amostras.<sup>6</sup> A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirma a estrutura química do monômero BHET da glicólise do PET.



**Figura 22.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , a 500 MHz, do (a) BHET padrão e do (b) BHET produzido pela glicólise do PET, com ampliação dos picos a, b e c.

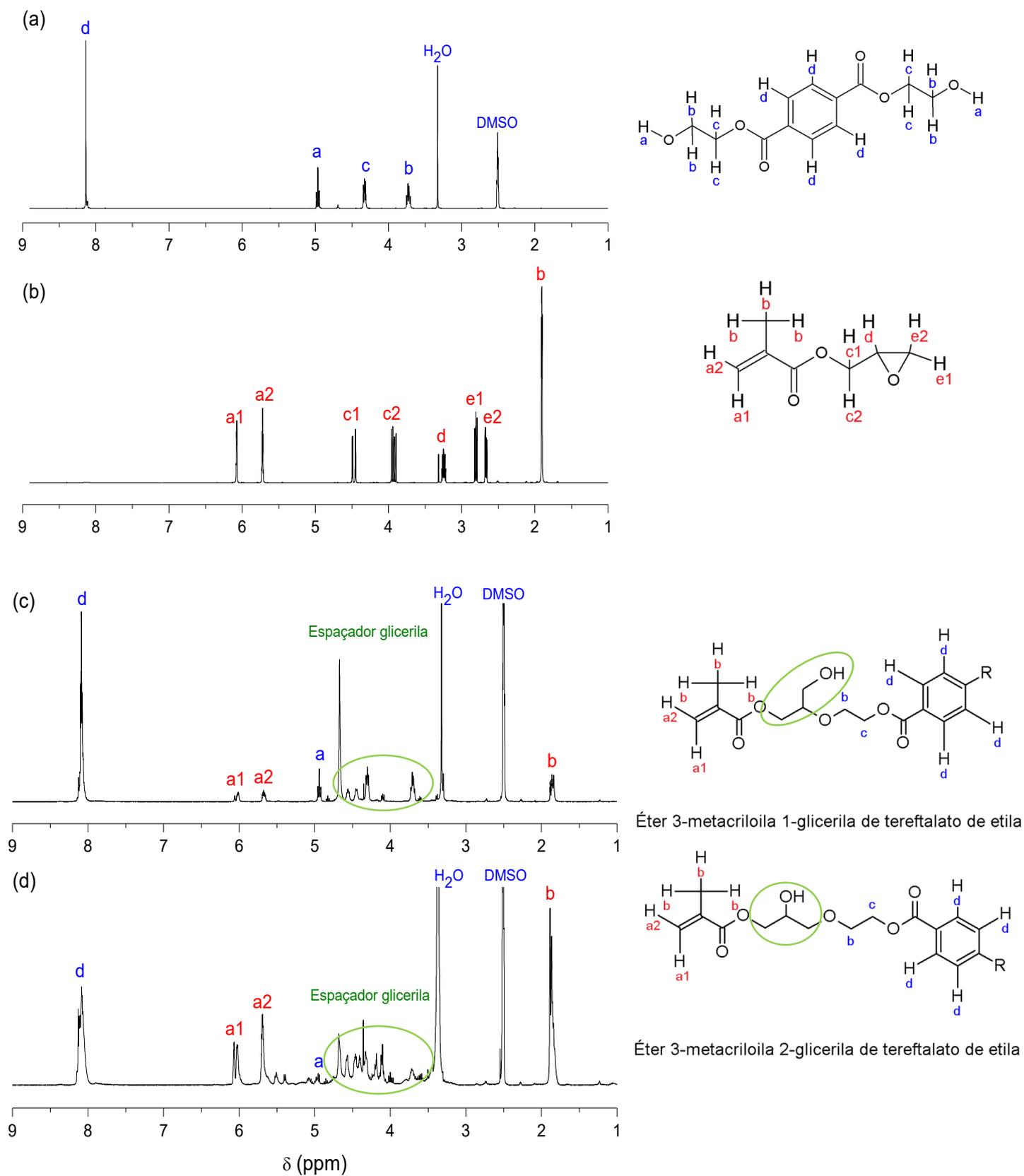
## 5.2. Modificação do BHET com GMA

A molécula de BHET possui grupos hidroxila que podem, similarmente aos polissacarídeos, reagir com o GMA. A Figura 23 mostra os possíveis produtos da reação entre o BHET e o GMA, de acordo com os mecanismos relatados. Na rota (a), a reação ocorre por transesterificação e o grupo metacrilato é inserido na estrutura do BHET, eliminando o glicidol como sub-produto. Na rota (b), a reação ocorre por abertura do anel epóxido, podendo gerar dois produtos de acordo com o modo de abertura do anel.



**Figura 23.** Possíveis produtos da reação entre o BHET e o GMA (a) via transesterificação e (b) abertura do anel epóxido.

A identificação dos produtos da modificação do BHET foi realizada pela técnica de RMN de  $^1\text{H}$ . A Figura 24(a) mostra o espectro do BHET, discutido no item 4.1., e na Figura 24(b) o espectro do GMA, onde os sinais foram atribuídos de acordo com Reis et al.<sup>26</sup>



**Figura 24.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , a 500 MHz, para o (a) BHET, (b) GMA, (c) BHET modificado a 30°C e (d) a 60°C.

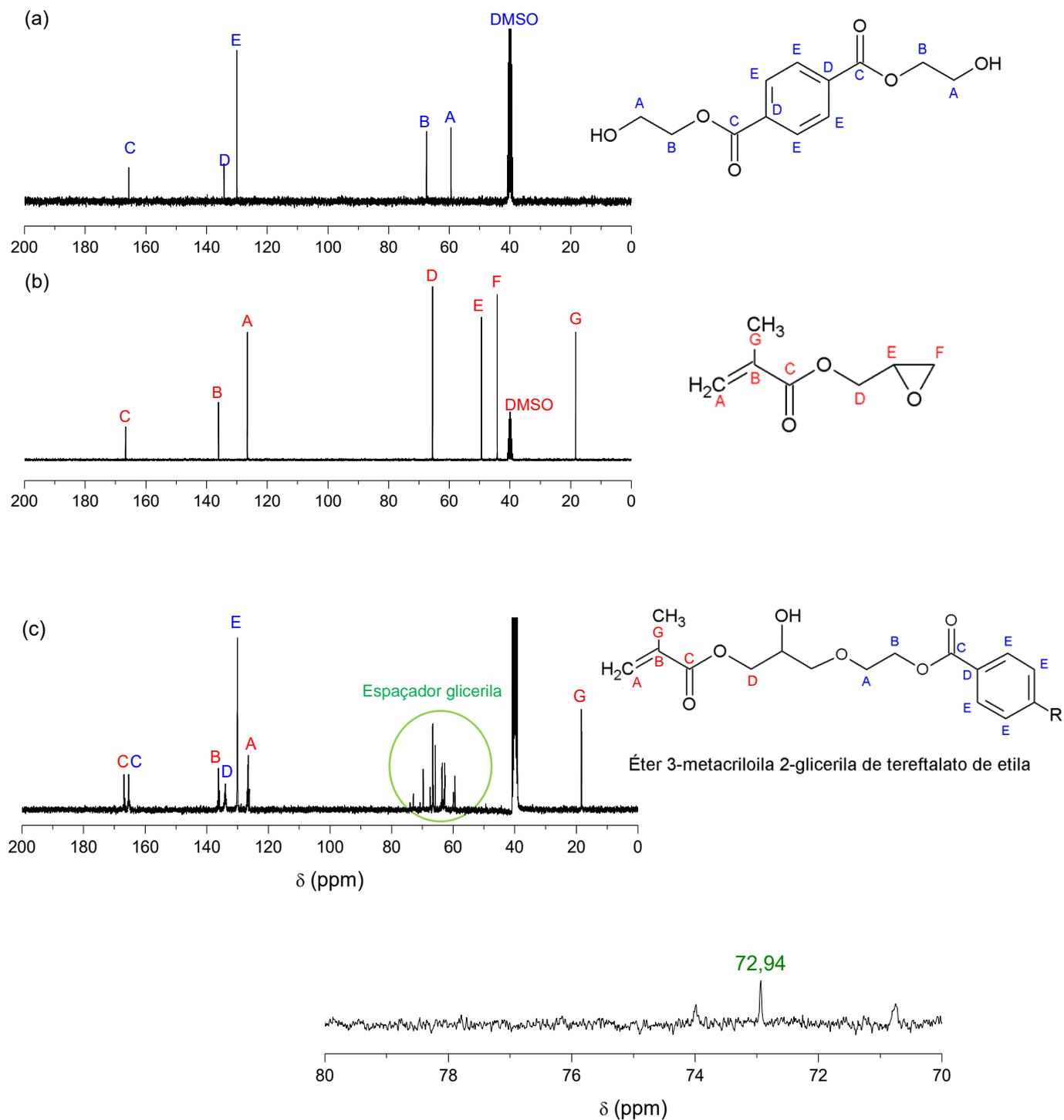
As Figuras 24(c) e 24(d) apresentam os espectros dos produtos da reação entre o BHET e o GMA realizada a 30 e 60°C, respectivamente. Os sinais em 6,18, 5,74 e 1,89 ppm (picos a1, a2 e b), são atribuídos aos hidrogênios e ao grupo metila ligados ao carbono vinílico, confirmando a modificação do BHET pela inserção de grupos vinílicos do GMA em sua estrutura.

No espectro 24(d), as intensidades relativas dos sinais em 6,18 e 5,74 ppm são maiores do que no espectro 24(c), indicando que a modificação ocorreu em maior extensão na temperatura de 60°C. Em ambos os espectros permanece o sinal em 4,94 ppm (pico a) referente ao hidrogênio do grupo hidroxila do BHET, provavelmente devido a quantidade de BHET que não reagiu ou a moléculas em que os grupos hidroxila reagiram parcialmente. Para a reação a 60°C essa diminuição foi mais pronunciada e sugere maior modificação em relação à reação conduzida a 30°C.

Observou-se, também, a presença de sinais dos hidrogênios do espaçador glicerila (3,52-4,49 ppm), que indica que a reação entre o BHET e o GMA ocorre via abertura do anel epóxido.<sup>30</sup> Para grupos epóxidos assimétricos, como é o caso do GMA, o ataque do nucleófilo ao anel ocorre principalmente no carbono menos substituído, por um mecanismo S<sub>N</sub>2.<sup>25</sup> Na reação de modificação do BHET, realizada em um meio polar aprótico (DMSO) e catalisada por base (TEMED), presume-se uma maior formação do éter de 3-metacrilato 2-glicerila de tereftalato de etila, cujo ataque do BHET ocorre no carbono 1 (Figura 23), com menor impedimento estérico em relação ao carbono 2 do anel epóxido do GMA.

Sinais em 5,67 e 5,36 ppm são atribuídos aos hidrogênios vinílicos do produto da reação via transesterificação.<sup>30</sup> Através da razão entre a soma das áreas dos sinais em 5,40 e 5,52 ppm, e a soma das áreas dos sinais em 6,18 e 5,74 ppm, foi possível calcular a proporção entre os produtos obtidos via transesterificação e abertura do anel epóxido. O resultado obtido para a modificação a 60°C foi uma proporção transesterificação/abertura de 1:10,3, indicando que a abertura do anel epóxido é o mecanismo predominante da reação.

Os produtos da modificação do BHET também foram analisados pela técnica de RMN de <sup>13</sup>C, como mostra a Figura 25. Na Figura 25(a) é mostrado o espectro referente ao BHET obtido pela glicólise, onde podem ser verificados os sinais referentes à cadeia carbônica da molécula de BHET: 59,5 ppm (A), 67,52 ppm (B), 165,7 ppm (C), 134,3 ppm (D) e 130,0 ppm (E).<sup>6</sup> Na Figura 25 (b), observa-se os sinais referentes a molécula de GMA: 18,17 ppm (G), 44,0 ppm (F), 49,19 ppm (E), 65,6 ppm (D), 126,7 ppm (A), 136,1 ppm (B) e 166,6 ppm (C).<sup>28</sup>



**Figura 25.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , a 125 MHz, para o (a) BHET, (b) GMA, (c) BHET modificado a  $60^\circ\text{C}$  com ampliação da região de 70-80ppm.

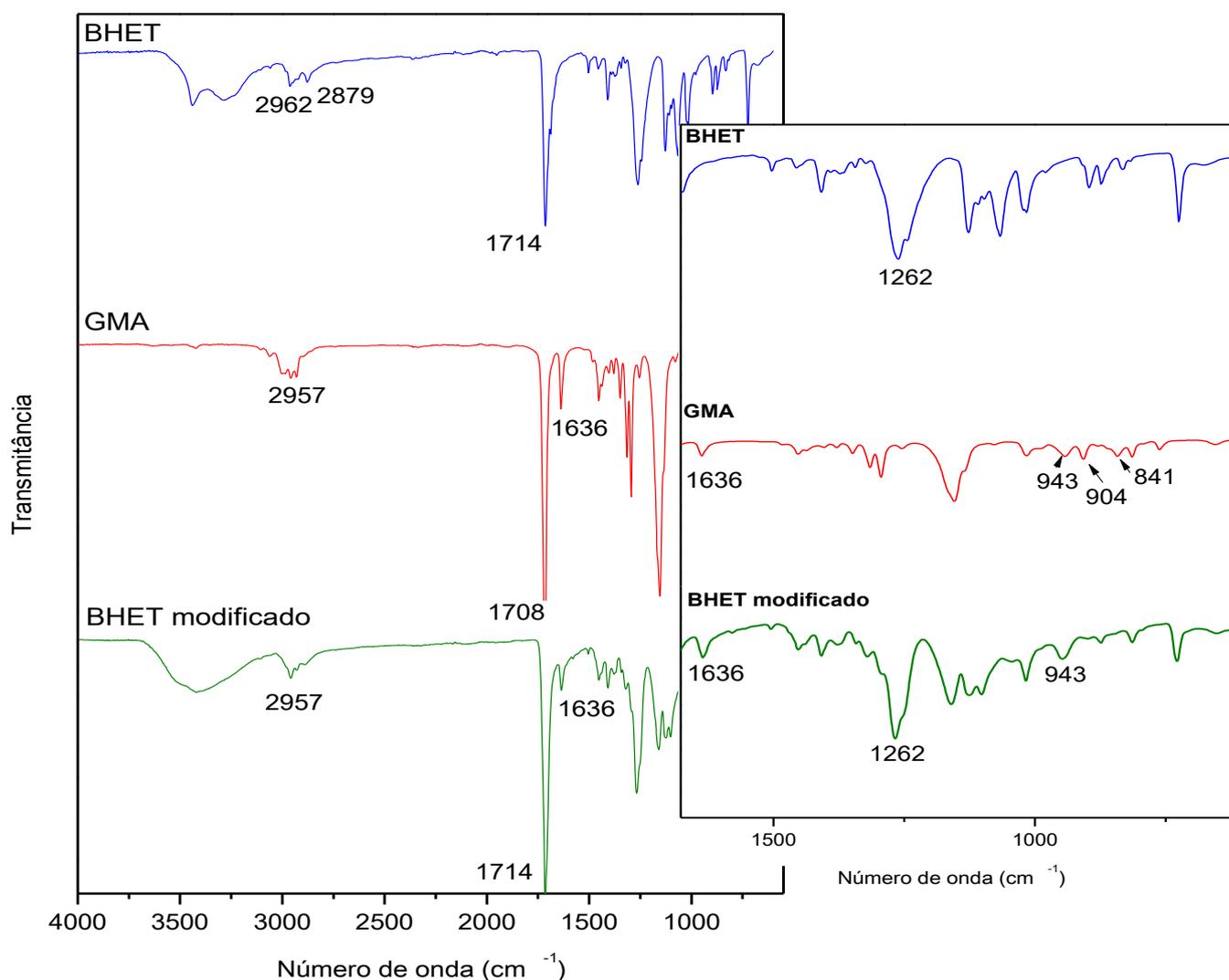
Na Figura 25(c), referente ao BHET modificado a  $60^\circ\text{C}$ , podem ser observados os sinais comuns ao BHET e GMA como também o desaparecimento dos picos em 49,19 ppm

(F) e em 65,6 ppm (E) referentes aos carbonos do anel epóxido do GMA e o surgimento de novos sinais na região de 60-80 ppm referentes aos carbonos do espaçador glicerila, confirmando assim o mecanismo de reação via abertura de anel.<sup>24</sup> De acordo com Reis, é possível diferenciar os sinais dos carbonos quirais que surgem nos dois produtos da reação via abertura do anel epóxido (Figura 23): o produto em que o ataque do nucleófilo ocorre no carbono mais substituído do anel epóxido pode gerar um sinal em aproximadamente 77 ppm, enquanto que o produto do ataque do nucleófilo que ocorre no carbono menos substituído pode gerar um sinal em aproximadamente 73 ppm.<sup>24</sup> Com a ampliação dessa região do espectro da Figura 25(c), pode ser observada a presença apenas do sinal em 72,94 ppm, que pode ser atribuído ao éter de 3-metacrilato 2-glicerila de tereftalato de etila e demonstra que esse é o principal produto formado na reação de modificação do BHET com GMA.

A modificação química do BHET também foi verificada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), como mostra a Figura 26. No espectro do BHET, são identificadas as bandas 3443-3287 e 1126  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo hidroxila, as bandas em 2962 e 2879  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos dos grupos alquila ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), o sinal em 1714  $\text{cm}^{-1}$  referente à carbonila ( $\text{C=O}$ ) de éster, em 1262  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação C-O e as bandas na região de 1457-1503  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à ligação C-H de aromático.<sup>3,23</sup> No espectro do GMA podem ser verificados os estiramentos referentes à carbonila ( $\text{C=O}$ ) e à insaturação  $\text{C=C}$  em 1708  $\text{cm}^{-1}$  e 1636  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, o estiramento C-O de éster em 1169  $\text{cm}^{-1}$ , a respiração do anel epóxido em 1255  $\text{cm}^{-1}$ , as deformações simétrica e assimétrica do anel epóxido em 904  $\text{cm}^{-1}$  e 841  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e a deformação fora do plano do grupo vinílico em 943  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>26</sup>

No espectro do BHET modificado a 60°C permanecem as bandas referentes a estrutura do BHET em 2962 e 2879  $\text{cm}^{-1}$  (C-H de grupos alquila), 1714  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  de éster), 1262  $\text{cm}^{-1}$  (C-O) e de 1457-1503  $\text{cm}^{-1}$  (C-H de aromático). O aparecimento de bandas em 1636  $\text{cm}^{-1}$  e 943  $\text{cm}^{-1}$  confirma a inserção de grupos vinílicos na molécula de BHET. O desaparecimento das bandas 904  $\text{cm}^{-1}$  e 841  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao anel epóxido, sugere que a modificação ocorre por abertura do anel.

De acordo com as análises de FTIR e de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , verificou-se que a estrutura química do BHET foi modificada pelo acoplamento do GMA via abertura do anel epóxido, e que a molécula de BHET modificada pode ser polimerizada via radical livre e também utilizada como agente reticulante devido à presença de grupos vinílicos nas extremidades da cadeia.

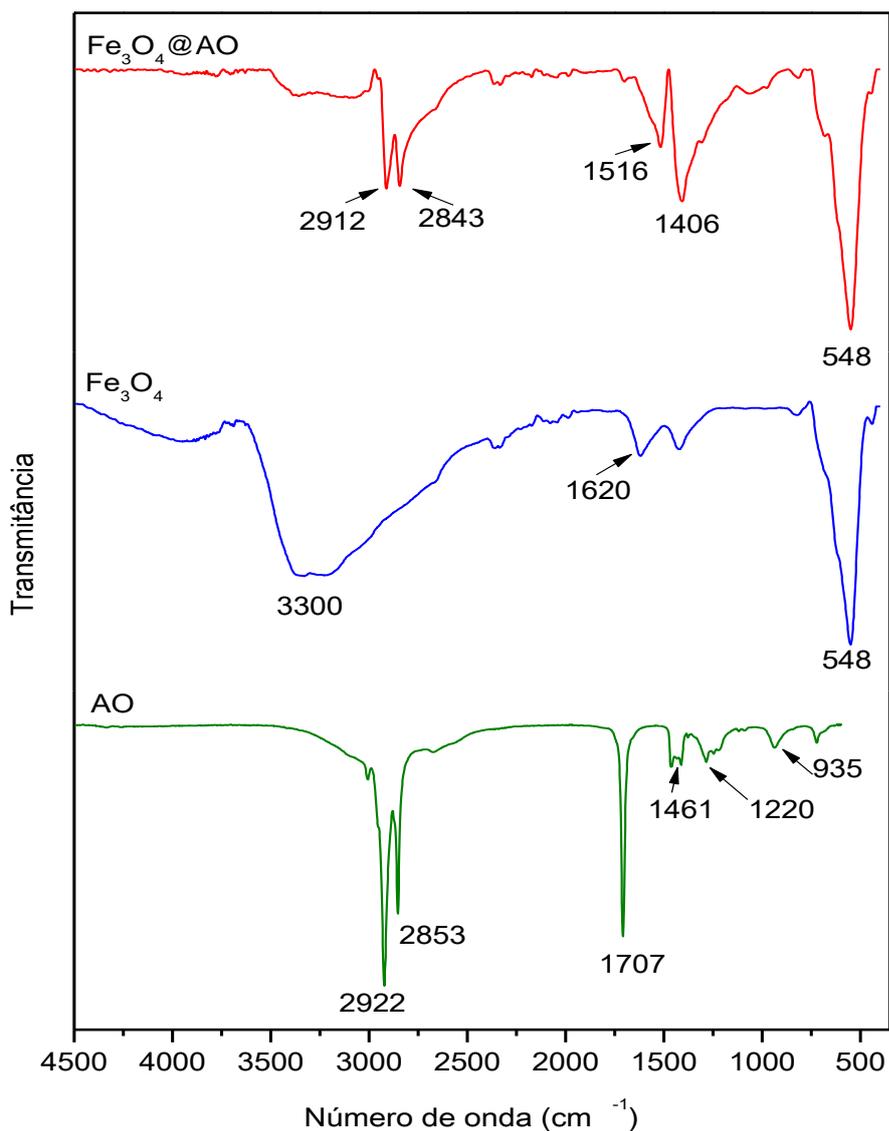


**Figura 26.** Espectros de FTIR para o BHET, GMA e BHET modificado a 60°C.

### 5.3. Síntese de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modificadas com ácido oleico

A presença da camada de ácido oleico (AO) sobre as nanopartículas de magnetita foi confirmada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), como mostra a Figura 27. No espectro do ácido oleico, as bandas em 2922 e 2853 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos simétrico e antissimétrico dos grupos CH<sub>2</sub>, respectivamente; a banda em 1701 cm<sup>-1</sup> é referente à carbonila (C=O); 1220 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento C-O e as bandas 1461 e 935 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas às vibrações do grupo OH dentro e fora do plano.<sup>43,64</sup> Para a magnetita pura (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), observam-se bandas em 3300 e 1620 cm<sup>-1</sup> dos grupos hidroxilas presentes na

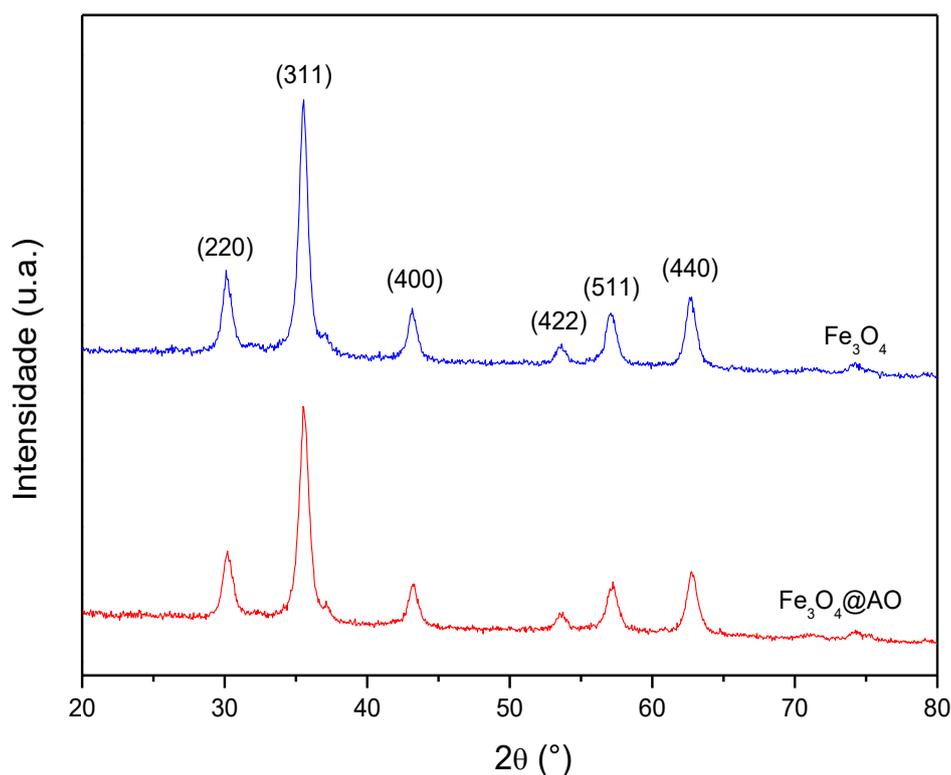
superfície, e a banda em  $548\text{ cm}^{-1}$ , à vibração das ligações Fe-O.<sup>35,64</sup> No espectro da magnetita modificada ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$ ) aparecem bandas em  $2912$  e  $2843\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao ácido oleico, e a banda em  $548\text{ cm}^{-1}$  da magnetita. As novas bandas em  $1406$  e  $1516\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), revelando que o ácido oleico está quimissorvido na superfície das nanopartículas de magnetita.<sup>64</sup>



**Figura 27.** Espectros de FTIR para o ácido oleico (AO) e para a magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e modificada ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$ ).

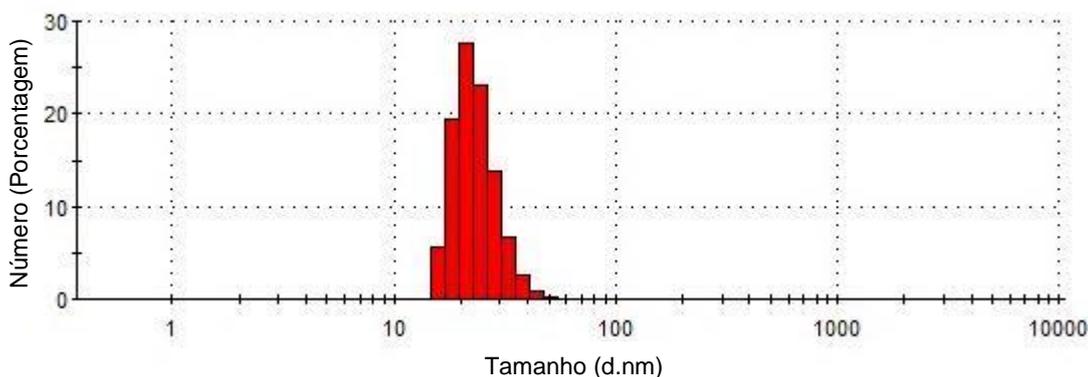
A estrutura cristalina das nanopartículas sintetizadas foi analisada por DRX. A Figura 28 mostra os difratogramas da magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e modificada com ácido oleico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ ). Foram identificados os seguintes picos de difração: (220), (311), (400), (422), (511) e (440), que indicam uma estrutura cúbica de espinélio, característica da magnetita.<sup>35,65</sup>

Comparando-se os difratogramas, percebe-se que as amostras apresentam picos de difração semelhantes, indicando que o recobrimento das nanopartículas com ácido oleico não alterou a estrutura cristalina da magnetita.<sup>35</sup>



**Figura 28.** Difratogramas das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ .

O tamanho das nanopartículas de magnetita modificada com ácido oleico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ ) foi determinado a partir de medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS), como mostra a Figura 29. O resultado encontrado para o diâmetro médio das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$  foi de  $36,63 \pm 13,22 \text{ nm}$ , com índice de polidispersão (PdI) de 0,127. O histograma mostra uma distribuição uniforme cujo tamanho varia de 15,69 (5,7%) a 58,77 nm (0,1%), sendo que 75,7% do tamanho das nanopartículas estão entre 15,69 e 24,36 nm, abaixo do diâmetro superparamagnético ( $D_{sp}$ ) para a magnetita ( $\leq 25 \text{ nm}$ ).<sup>42</sup>

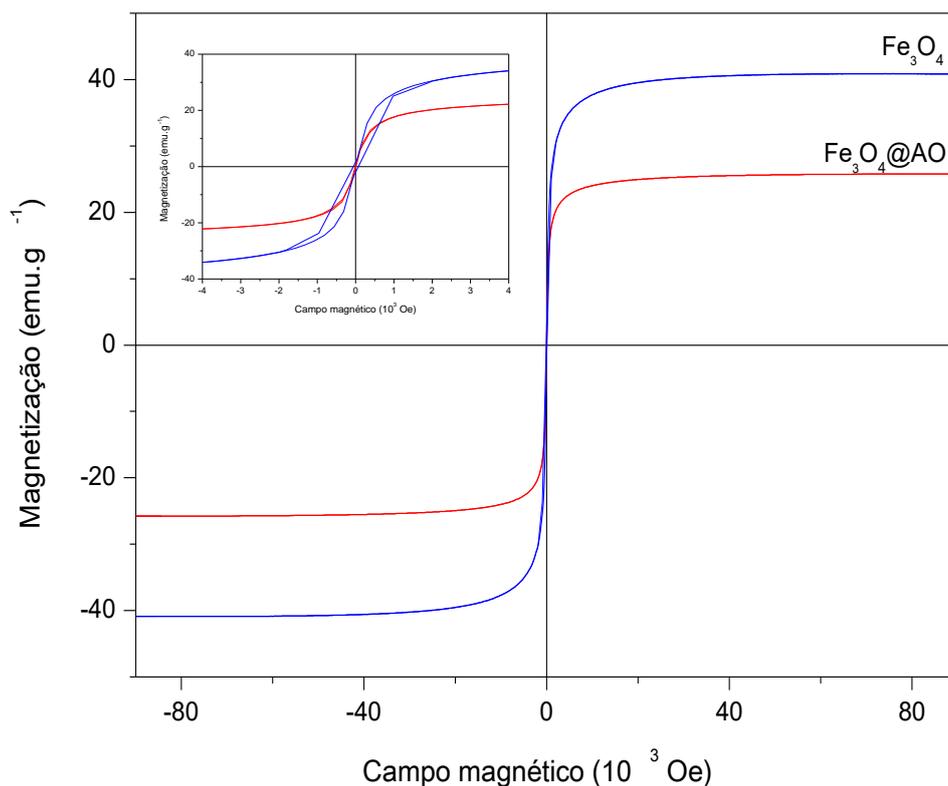


**Figura 29.** Distribuição de tamanho das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AO.

As propriedades magnéticas das nanopartículas foram investigadas através de curvas de magnetização obtidas por VSM (Figura 30). A magnetização de saturação ( $M_s$ ) da magnetita pura foi 40,85 emu g<sup>-1</sup> e para a magnetita modificada com ácido oleico, 25,68 emu g<sup>-1</sup>. Esses valores correspondem, respectivamente, a 43,92 e 27,61% da magnetização de saturação para a magnetita, que apresenta 92,00 emu g<sup>-1</sup> de acordo com a literatura.<sup>35,42</sup> Essa diferença de valores de  $M_s$  encontrada se deve à irregularidade da superfície das nanopartículas, e diferem do valor para o material em dimensões maiores. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AO apresenta um valor de  $M_s$  menor do que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pois a camada de ácido oleico sobre a magnetita pode gerar um domínio não-magnético que diminui as interações magnéticas.<sup>35</sup>

O detalhe da Figura 30 mostra a região de baixo campo magnético do ciclo de histerese. Os valores de coercividade ( $H_c$ ) encontrados para a magnetita pura e modificada foram 64,48 e 20,86 Oe, respectivamente. De acordo com Harris et al, valores menores que 30,0 Oe são considerados desprezíveis e as nanopartículas apresentam propriedade magnética suave (soft), ou seja, o material não retém a magnetização quando o campo magnético externo é removido.<sup>35,66</sup> A magnetização remanescente ( $M_r$ ) para a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1,76 emu g<sup>-1</sup>) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AO (0,45 emu g<sup>-1</sup>) são consideradas desprezíveis e confirmam a não retenção de magnetização pelas nanopartículas.

Os resultados de VSM indicam que as nanopartículas sintetizadas exibem um comportamento superparamagnético. Esta propriedade surge devido ao tamanho reduzido das partículas, confirmados pelos resultados de DLS, que indicaram um diâmetro médio abaixo do  $D_{sp}$  para a magnetita, onde cada cristal apresenta um único domínio, ou seja, um momento magnético em uma única direção.<sup>42,65</sup>

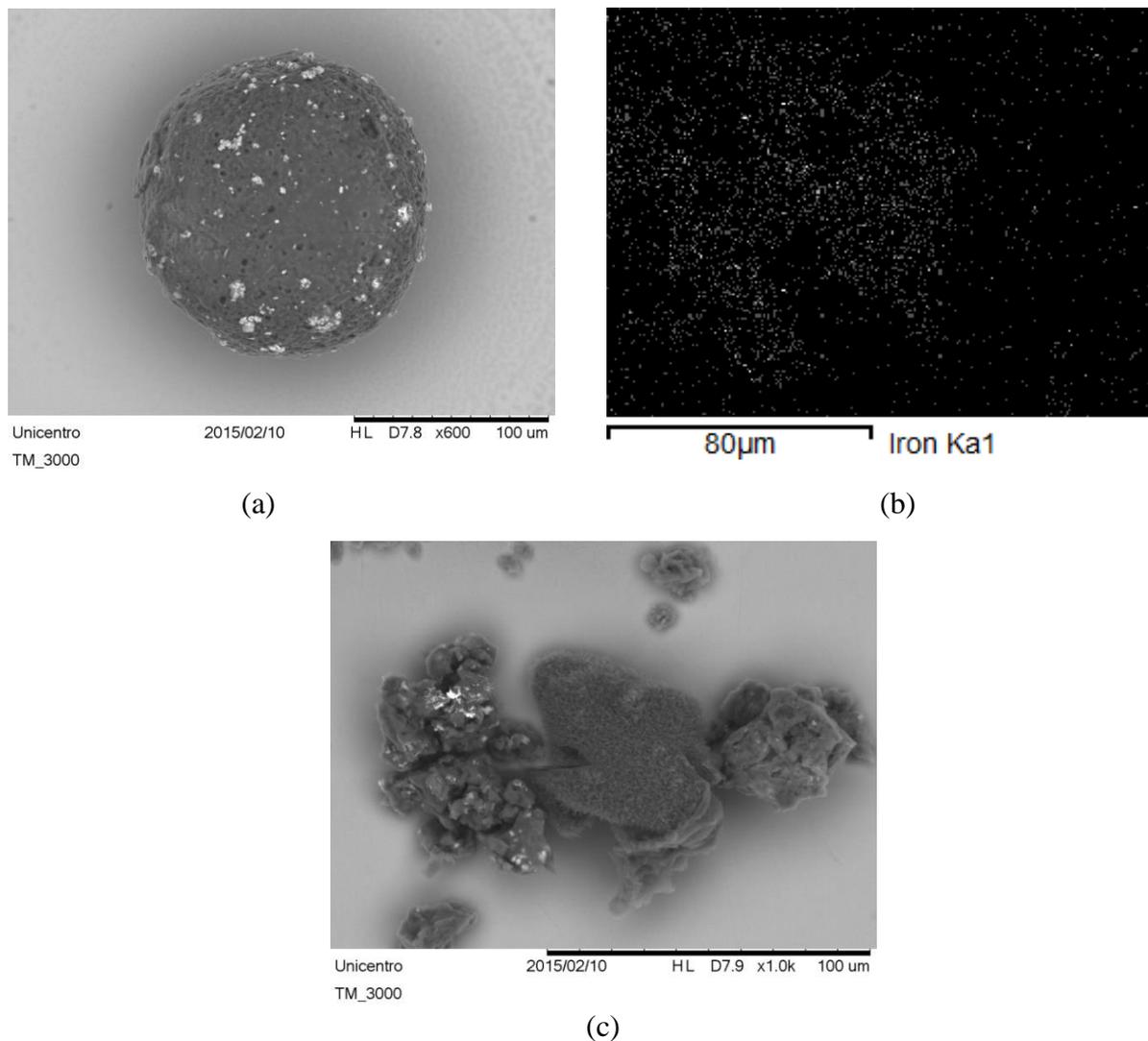


**Figura 30.** Curvas de magnetização das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ , a temperatura ambiente (277K).

#### 5.4. Síntese das microesferas magnéticas

A Figura 31 mostra as imagens de MEV e EDS para as microesferas magnéticas produzidas apenas com o BHET modificado. Na Figura 31(a), observa-se que houve a formação de uma partícula esférica, com uma superfície com poucas irregularidades e que apresenta alguns poros. A Figura 31(b) mostra a imagem de mapeamento por EDS para o ferro, mostrando que este elemento está presente na superfície da micropartícula e que confirma a presença de magnetita. Pode-se observar também que o ferro está distribuído de maneira uniforme sobre a microesfera, indicando que a modificação da superfície da magnetita com ácido oleico promoveu uma boa adesão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica da microesfera. No entanto, a Figura 31(c) mostra outra região da amostra em que a partícula esférica não foi formada, e que resultou em uma morfologia irregular. Isso aconteceu em grande extensão na amostra analisada, que resultou em apenas três partículas esféricas e as demais com uma morfologia indefinida. Uma razão para isso pode ser a falta de

estabilidade da dispersão da fase orgânica na fase aquosa. Fatores como agitação e quantidade de agente estabilizante foram variados, mas não houve êxito na obtenção de um grande número de partículas esféricas.



**Figura 31.** (a) Imagens de MEV de uma microesfera magnética obtida com o BHET modificado, (b) mapeamento por EDS de ferro na superfície da microesfera e (c) região irregular em que não houve a formação de partículas esféricas.

As Figuras 32(a) e 32(b) mostram imagens de MEV de microesferas obtidas com GMA puro como monômero, sem a presença de solvente/agente porogênico e de nanopartículas magnéticas. Como pode ser observado, as partículas formadas apresentaram uma superfície regular e formato esférico, apesar da distribuição de tamanho heterogênea. A obtenção de partículas esféricas a partir da fase orgânica composta apenas por GMA indica

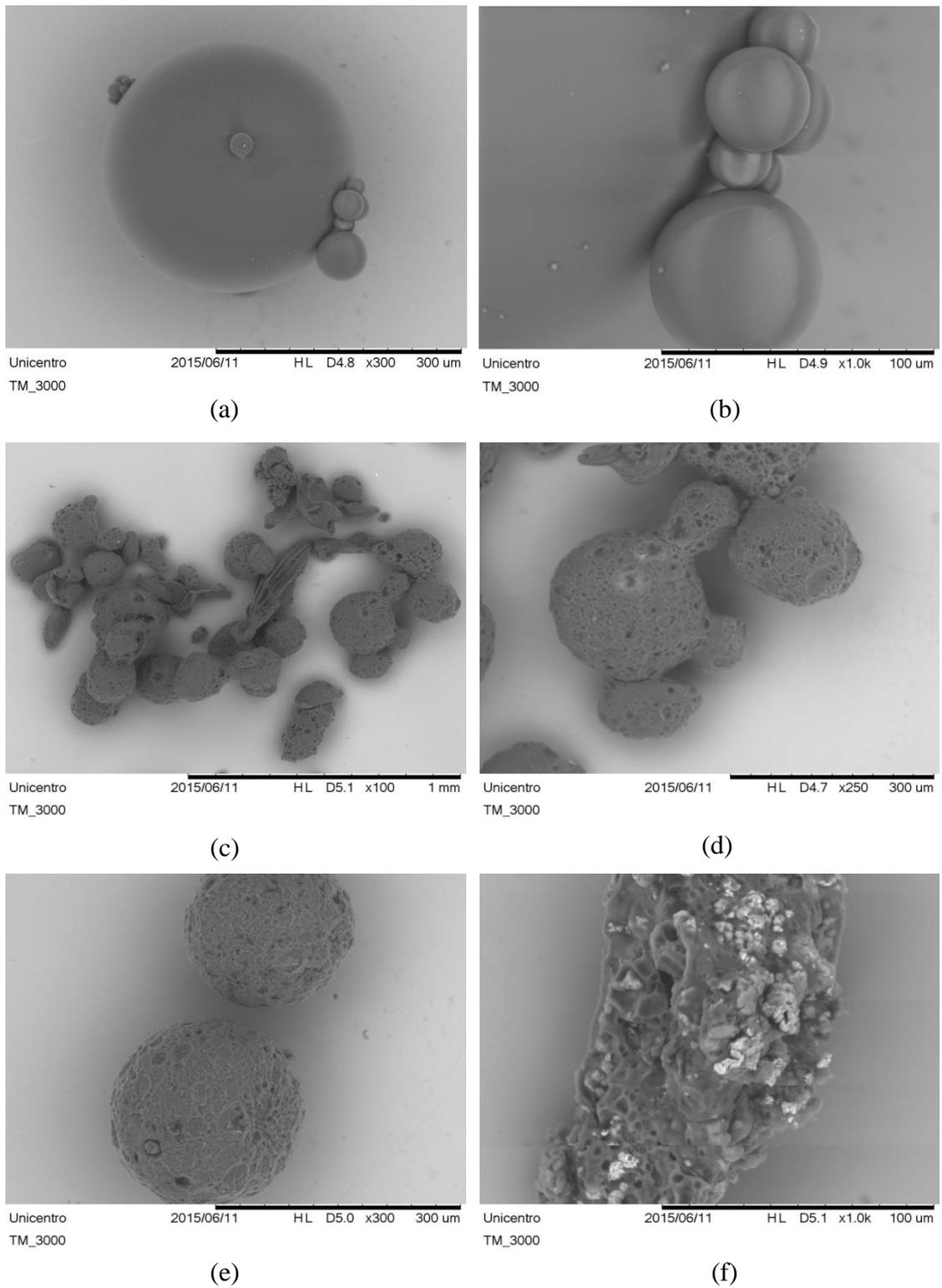
que os demais fatores, como a velocidade de agitação e a quantidade de PVA, podem não ter influência direta na morfologia das partículas, para as condições experimentais utilizadas.

A partir disso, resolveu-se testar a mistura de GMA e BHET modificado (15,0% BHET/GMA em massa) como fase orgânica para a síntese das microesferas. As Figuras 32(c), 32(d) e 32(e) mostram imagens de MEV para microesferas produzidas pela mistura dos dois monômeros, utilizando diclorometano como solvente/agente porogênico e sem a presença de nanopartículas magnéticas. Como observado, um grande número das partículas obtidas apresentou superfície pouco irregular, porosa e um formato aproximadamente esférico. No entanto, nota-se ainda a presença de partículas com morfologias indefinidas e também de esferas agregadas, indicando que a dispersão não foi totalmente estabilizada.

Uma explicação para o fato pode ser o uso do diclorometano como diluente e agente porogênico na reação. A síntese das microesferas dos monômeros foi realizada a  $80\pm 2^\circ\text{C}$ , temperatura de ativação do iniciador de polimerização utilizado (peróxido de benzoíla). No entanto, o ponto de ebulição do diclorometano é aproximadamente  $40^\circ\text{C}$ , ou seja, metade da temperatura de reação. Acredita-se que o processo de ebulição do diclorometano, devido a forte agitação das moléculas na fase orgânica, possa desestabilizar a dispersão causando a coalescência e aglomeração das gotículas que contém os monômeros. A fase inicial de polimerização é a etapa crítica do processo de formação das partículas esféricas, pois a viscosidade da fase orgânica vai aumentando gradativamente, o que torna as gotículas pegajosas e causa sua aglomeração.<sup>53</sup>

A Figura 32(f) mostra a imagem de MEV para microesferas produzidas pela mistura de GMA e BHET modificado com a presença de nanopartículas magnéticas. Como pode ser notado, a partícula apresentou morfologia totalmente irregular e também uma base polimérica heterogênea.

A síntese de microesferas poliméricas porosas magnéticas é um processo bastante complexo do ponto de vista físico-químico. Portanto, é necessário um estudo mais detalhado sobre a estabilidade da dispersão das fases no método de polimerização em suspensão, bem como o efeito do processo de ebulição do diclorometano e de como ocorre a sua separação de fase na produção dos poros.



**Figura 32.** Imagens de MEV das microesferas produzidas com (a) e (b) GMA; (c), (d) e (e) GMA e BHET modificado; (f) GMA, BHET modificado e nanopartículas magnéticas.

Estudos posteriores devem ser realizados para que se possa encontrar eventualmente um solvente com maior ponto de ebulição, outro método de polimerização ou um iniciador que utilize uma temperatura de reação menor. Outras caracterizações também serão necessárias para a compreensão das características da matriz polimérica formada pelo BHET modificado, assim como o estudo de sua aplicação como agente de reticulação.

## 6. CONCLUSÕES

A reciclagem química do PET pós-consumo foi realizada pelo método da glicólise catalisada. As frações de monômeros (FO) e oligômeros (FM) obtidas foram analisadas por rendimento em massa e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados mostraram que a melhor condição para a glicólise do PET foi encontrada para o tempo de reação de 2 horas e razão catalisador/PET de 10,0%, pois a fração de monômeros obtida nessas condições apresentou o maior rendimento e é constituída essencialmente por BHET, cuja estrutura química foi confirmada por RMN de  $^1\text{H}$ .

O BHET obtido pela glicólise do PET foi modificado quimicamente por meio da reação com o metacrilato de glicidila (GMA), catalisada por TEMED e realizada a 30 e 60°C. Através dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , verificou-se a inserção de grupos vinílicos provenientes do GMA na estrutura do monômero e que a modificação ocorreu em maior extensão a 60°C. A presença do espaçador glicerila mostrou que a reação ocorre via abertura do anel epóxido, sendo que o produto da transesterificação também é formado em pequena quantidade na reação realizada a 60°C. A proporção entre os produtos obtidos via transesterificação e abertura do anel epóxido foi obtida pela razão das áreas dos sinais do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , cujo resultado foi uma proporção transesterificação/abertura de 1:10,3, indicando que a abertura do anel epóxido é o mecanismo predominante da reação. Análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  confirmaram que o principal produto da modificação do BHET com GMA é o éter de 3-metacrilato 2-glicerila de tereftalato de etila.

Nanopartículas de magnetita hidrofóbica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$ ) foram sintetizadas através do método de co-precipitação química. Os espectros de FTIR mostraram que as nanopartículas foram recobertas com ácido oleico e os difratogramas de raios X confirmaram a estrutura da magnetita. A distribuição de tamanho das partículas, determinado por DLS, mostrou que 75,7% estão entre 15,69 e 24,36 nm, menor que o  $D_{sp}$  para a magnetita. Resultados de VSM indicaram que as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$  exibem um comportamento superparamagnético.

A síntese das microesferas magnéticas mostrou a obtenção de uma partícula esférica que apresentou poros e nanopartículas de magnetita distribuídas uniformemente sobre a sua superfície, e que a desestabilização da dispersão durante a reação de polimerização do BHET modificado resulta em partículas com morfologia irregular. A mistura de GMA e BHET modificado melhora a obtenção de partículas esféricas porosas, pois pode diminuir o efeito do

processo de ebulição do diclorometano (solvente/agente porogênico), apontado como uma possível causa da desestabilização das gotículas de fase orgânica.

Os resultados mostraram que a glicólise do PET é um método eficiente para a obtenção do BHET e que a modificação química do BHET com GMA é relativamente simples. O método de co-precipitação química também demonstrou ser eficiente para a síntese de nanopartículas superparamagnéticas. A obtenção de partículas esféricas utilizando o BHET modificado como monômero mostrou que estudos posteriores devem ser realizados para a compreensão das características da nova matriz polimérica como também a estabilidade da dispersão para a produção das microesferas magnéticas, que poderão ser aplicadas na remoção de poluentes em meio aquoso, como corantes e espécies metálicas.

## 7. REFERÊNCIAS

1. YOUNG, R.J.; LOVELL, P.P.A. **Introduction to polymers**. 3th ed., Boca Raton: CRC Press, 2011, 688 p.
2. OLIVEIRA, J.A. **Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(Tereftalato de Etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares**. 2006, 208 p. Tese (Pós-graduação em engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
3. YUE, Q.F.; WANG, C.X.; ZHANG, L.N., NI, Y.; JIN, Y.X. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 399-403, 2011.
4. Disponível em: <http://www.abipet.org.br>. Acesso em 08/11/2014.
5. IMRAN, M.; KIM, B.; HAN, M.; CHO, B.G.; KIM, D.H. Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1686-1693, 2010.
6. IMRAN, M.; KIM, D.H.; AL-MASRY, W.A.; MAHMOOD, A.; HASSAN, A.; HAIDER, S.; RAMAY, S.M. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 904-915, 2013.
7. SHUKLA, S. R.; HARAD, A. M.; JAWALE, L. S.; Chemical recycling of PET waste into hydrophobic textile dyestuffs. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 604-609, 2009.
8. SHUKLA, S. R.; HARAD, A. M.; JAWALE, L. S.; Recycling of waste PET waste into useful textile auxiliaries. **Water Management**, v. 28, p. 51-56, 2008.
9. VIANA, M.E.; RIUL, A.; CARVALHO, G.M.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 210-219, 2011.

10. LÓPEZ-FONSECA, R.; DUQUE-INGUNZA, I.; RIVAS, B. DE; ARNAIZ, S.; GUTIÉRREZ-ORTIZ; J.I. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1022-1028, 2010.
11. MAHDI, F.; KHAN, A.A.; ABBAS, H. Physiochemical properties of polymer mortar composites using resins derived from post-consumer PET bottles. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 241-248, 2007.
12. TAI, Y.; WANG, L.; GAO, J.; AMER, W.A.; DING, W.; YU, H. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@poly(methylmethacrylate-co-divinylbenzene) magnetic porous microspheres and their application in the separation of phenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, p. 360-731, 2011.
13. WANG, X.; ZHOU, Z.; JING, G.; Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> poly(styrene-glycidyl methacrylate) magnetic porous microspheres and application in the immobilization of *Klebsiella* sp. FD-3 to reduce Fe(III)EDTA in a NO<sub>x</sub> scrubbing solution. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 750-756, 2013.
14. CRISPIM, E.G.; PIAI, J.F., RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C.; Addition of methacryloil groups to poly(vinyl alcohol) in DMSO catalyzed by TEMED: Optimization through response surface methodology. **Polymer Testing**, v. 25, p. 377–383, 2006.
15. AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1<sup>a</sup> ed., Barueri: Editora Manole, 2007, 306 p.
16. VAN KREVELEN, D.W.; NIJENHUIS, KLAAS TE. **Properties of polymers: Their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 4<sup>th</sup> ed., Oxford: Elsevier Science, 2009, 1030 p.
17. VAN DER VEGT, A.K. **From plastics to polymers**. Delft: VSSD, 2002, 268 p.
18. JR. CARRAHER, C.E. **Introduction to polymer chemistry**. 3<sup>th</sup> ed., Boca Raton: CRC Press, 2012, 554 p.
19. REIS, J.H.C. dos. **Novos monômeros obtidos a partir do metacrilato de glicidila, bisfenol A e 4,4'-isopropilidenodidicicloexanol: síntese, caracterização estrutural e**

- propriedades de compósitos para utilização em resinas de restauração dental.** 2006, 194 p. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.
20. ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M. Poli(tereftalato de etileno): revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 121-132, 2009.
21. ASSIS, R. de. **Adesivos poliuretânicos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação.** 2004, 78 p. Dissertação (Pós-graduação em química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
22. AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET- Review. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453-1477, 2005.
23. XI, G.; LU, M.; SUN, C.; Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 117-120, 2005.
24. REIS, A. V. **Aplicações de goma arábica modificada no desenvolvimento de hidrogéis para uso como dispositivos de liberação modificada de fármaco.** 2007, 143 p. Tese (Pós-graduação em química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.
25. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica.** 7 ed., v.1, Rio de Janeiro: LTC, 2009, p. 434.
26. REIS, A. V.; GUILHERME, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; RUBIRA, A. F.; TAMBOURGI, E. B.; MUNIZ, E. C. Nanometer- and submicrometer-sized hollow spheres of chondroitin sulfate as a potential formulation strategy for anti-inflammatory encapsulation. **Pharmaceutical Research**, vol. 26, p. 439-444, 2009.
27. VAN DIJK-WOLTHUIS, W. N. E.; KETTENES-VAN DEN BOSCH, J. J.; VAN DER KERK-VAN HOOFF, A., HENNINK, W. E. Reaction of dextran with glycidyl methacrylate: an unexpected transesterification. **Macromolecules**, vol. 30, p. 3411-3413, 1997.

28. CRISPIM, E. G. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poli(álcool vinílico) modificado com metacrilato de glicidila (PVA-Ma) e de PVA-Ma associado com sulfato de condroitina.** 2006, 122 p. Teses (Pós-graduação em química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.
29. LI, Q.; WANG, D.; ELISSEEFF, A. H. Heterogeneous-phase reaction of glycidyl methacrylate and chondroitin sulfate: mechanism of ring-opening-transesterification competition. **Macromolecules**, vol. 36, p. 2556-2562, 2003.
30. REIS, A. V.; FAJARDO, A. R.; SCHUQUEL, I. T. A.; GUILHERME, M. R.; VIDOTTI, G. J.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; Reaction of glycidyl methacrylate at the hydroxyl and carboxylic groups of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid): Is this reaction mechanism still unclear? **The Journal of Organic Chemistry**, v. 72, p. 3750-3757, 2009.
31. FERREIRA, R. V. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita.** 2009, 104 p. Dissertação (Mestrado em físico-química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.
32. CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia.** 2006, 209 p. Tese (Tecnologia Nuclear - Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
33. GUBIN, S. P. **Magnetic nanoparticles.** Weinheim: Wiley-VCH, 2009, 484 p.
34. WU, J.; KO, S. P.; LIU, H.; KIM, S.; JU, J.; KIM, Y. K. Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties. **Materials letters**, v. 61, p. 3124-3129, 2007.
35. PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, p. 421-427, 2012.

36. HANNICKEL, A. **Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem**. 2011, 118 p. Dissertação (Engenharia dos materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.
37. THANH, N. T. K. **Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2012, 616 p.
38. SUN, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced materials**, v. 18, p. 393-403, 2006.
39. LI, D.; JIANG, D.; CHEN, M.; XIE, J.; WU, Y.; DANG, S.; ZHANG, J. An easy fabrication of monodisperse oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Material letters**, v. 64, p. 2462-2464, 2010.
40. OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.
41. YAN, H.; YANG, L.; YANG, Z.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Preparation of chitosan/poly(acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229-230, p. 371-380, 2012.
42. KARIMI, Z.; KARIMI, L.; SHOKROLLAHI, H.; Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 2465–2475, 2013.
43. WEN, X.; YANG, J.; HE, B., GU, Z.; Preparation of monodisperse magnetite nanoparticles under mild conditions. **Current Applied Physics**, v. 8, p. 535-541, 2008.
44. JEONG, U.; TENG, X.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche Applications. **Advanced Materials**, v.19, p. 33–60, 2007.

45. YANG, K.; PENG, H.; WEN, Y.; NING, L. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 3093-3097, 2010.
46. SHEN, L.; QIAO, Y.; GUO, Y., MENG, S.; YANG, G.; WU, M.; ZHAO, J. Facile coprecipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, p. 1519-1524, 2014.
47. RUDOLPH, M.; ERLER, J.; PEUKER, U. A. A TGA–FTIR perspective of fatty acid adsorbed on magnetite nanoparticles–Decomposition steps and magnetite reduction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 397, p. 16-23, 2012.
48. WANG, X.; ZHOU, Z.; JING, G.; Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> poly(styrene–glycidyl methacrylate) magnetic porous microspheres and application in the immobilization of *Klebsiella* sp. FD-3 to reduce Fe(III)EDTA in a NO<sub>x</sub> scrubbing solution. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 750-756, 2013.
49. CHEN, H.; DONG, M.; LI, Y.; KONG, J.; CHAI, Z.; FU, G. Facile synthesis of high-magnetization Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polydivinylbenzene core–shell submicrospheres. **Reactive & Functional Polymers**. v. 73, p. 18-22, 2013.
50. ALTINTAŞ, E.B.; UZUN, L.; DENIZLI, A. Synthesis and characterization of monosize magnetic poly(glycidyl methacrylate) beads. **China Particuology**, v. 5, p. 174-179, 2007.
51. CASTANHARO, J.A.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C. DE S.; COSTA, M.A.S.; SILVA, M.R.; OLIVEIRA, M.G. Preparação e Caracterização de microesferas poliméricas magnéticas à base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, p. 303-309, 2012.
52. LU, S.; CHENG, G.; PANG, X. Preparation of molecularly imprinted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/P(St-DVB) composite beads with magnetic susceptibility and their characteristics of molecular recognition for amino acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 3790-3796, 2003.

53. GOKMEN, M. T.; PREZ, F. E. D. Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 365-405, 2012.
54. MACHADO, R. de S. **Síntese e Caracterização de Microesferas Porosas de Poli(Estireno-co-Divinilbenzeno-co-Metacrilato de Glicidila)**. 2008, 63 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande Sul, Porto Alegre, RS.
55. HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 870–875, 2009.
56. WU, XINBO; HUI, K.N.; HUI, K.S; Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 91 –98, 2012.
57. YANG, L.; FENG, Y.; YANG, F., WANG, Y.; MA, L.; WU, Y.; KERR, P.G. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material – Sesame hull (*Sesamum indicum* L.). **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10280–10285, 2011.
58. ALMEIDA, C.A.P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 158p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
59. LIU, Q.; WANG, L.; XIAO, A.; GAO, J.; DING, W.; YU, H.; HUO, J.; ERICSON, M. Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 586-592, 2010.
60. LIU, X.; KAMINSKI, M. D.; GUAN, Y.; CHEN, H.; LIU, H.; ROSENGART, A. J.; Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, p. 248–253, 2006.

61. NIKLES, D. E.; FARAHAT, M. S.; New motivation for the depolymerization products derived from poly(Ethylene Terephthalate) (PET) waste: a review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, p. 13-30, 2005.
62. BALIGA, S.; WONG, W.; Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from post-consumer soft-drink bottles. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, 2071-2082, 1986.
63. CHEN, J.; CHEN, L.; CHENG, W.; Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst. **Polymer International**, v. 48, p. 885-888, 1999.
64. ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.; Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2611–2617, 2006.
65. HARRIS, M. T.; LEE, S.; Surface modification of magnetic nanoparticles capped by oleic acids: Characterization and colloidal stability in polar solvents. **Journal of colloid and interface Science**, v. 293, p. 401-408, 2006.