



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

**ANÁLISE DE COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA
COM POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)**

Mariana Martins de Melo Barbosa
Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Dissertação de Mestrado

Brasília, DF
2026

Mariana Martins de Melo Barbosa

ANÁLISE DE COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA
COM POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Química
stricto sensu do Instituto de Química da
Universidade de Brasília.

Mariana Martins de Melo Barbosa

ANÁLISE DE COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA
COM POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Química
stricto sensu do Instituto de Química da
Universidade de Brasília.

Data de aprovação: 31 de março de 2026

Prof. Dr. José Alves Dias

Prof. Dr. Luis Carlos Cides da Silva

Profa. Dra. Kátia Mara de Oliveira

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e a minha irmã que sempre me apoiaram e que me incentivaram a perseguir minhas curiosidades.

Ao professor Zeca por ter me acolhido e me incentivado em todo o processo desse trabalho com paciência e gentileza.

Aos colegas do LabCat que sempre estavam lá para me ajudar em que eu precisava. A Juliene que me acolheu e me deixou acompanhar ela desde o começo nesse trabalho de compósitos.

Aos profissionais do LabMic da UFG, do IF-UnB e do CAIQ pelas análises feitas.

E, por último, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma síntese aquosa sonoquímica de compósitos de poli(ácido láctico) (PLA) e magnetita com diferentes proporções (2,5; 5, 10, 15 e 20%) de magnetita. Os compósitos foram analisados por DRX, TG/DTG e DTA, FT-IR, espectroscopia Raman, microscopias MET e MEV, análises textural e magnética. Análise elementar revelou que a diferença entre o valor teórico e real de magnetita foi menor que 2%. Os padrões de DRX revelaram fases de magnetita e de homopolímero de PLA, com presença de pequena quantidade de maghemita como revelada por espectroscopia Raman. Análise por FT-IR mostrou interações entre o PLA e a magnetita, corroborado por temperaturas mais elevadas de mudança de fase dos compósitos do que do polímero puro. Ainda, a espectroscopia Raman indicou o possível revestimento do PLA na nanopartícula ao impedir a oxidação da magnetita. Microscopias de transmissão e varredura mostraram boa dispersão da magnetita na matriz polimérica com algumas regiões de aglomeração. Análise textural por adsorção de N_2 dos compósitos indicou um material de baixa porosidade. Análise magnética indicou que o compósito 2NPM/PLA é superparamagnético e os de maiores porcentagens de magnetita são ferrimagnéticos.

Palavras-chave: compósito polimérico, poli(ácido láctico), nanocompósito, magnetita.

ABSTRACT

This work presents an aqueous sonochemical synthesis of poly(lactic acid) (PLA) and magnetite composites with different magnetite proportions (2.5, 5, 10, 15, and 20%). The composites were analyzed by XRD, TG/DTG and DTA, FT-IR, Raman spectroscopy, TEM and SEM microscopy, textural and magnetic analyses. Elemental analysis revealed that the difference between the theoretical and actual magnetite values was less than 2%. XRD patterns showed magnetite and PLA homopolymer phases, with the presence of a small amount of maghemite as revealed by Raman spectroscopy. FT-IR analysis showed interactions between PLA and magnetite, corroborated by higher phase change temperatures of the composites than of the pure polymer. Furthermore, Raman spectroscopy indicated a possible PLA coating on the nanoparticle by preventing magnetite oxidation. Transmission and scanning electron microscopy showed good dispersion of magnetite in the polymer matrix with some regions of agglomeration. Textural analysis by N₂ adsorption of the composites indicated a low porosity material. Magnetic analysis indicated that the 2NPM/PLA composite is superparamagnetic, and those with higher magnetite percentages are ferrimagnetic.

Keywords: polymer composite, poly(lactic acid), nanocomposite, magnetite.

Lista de Tabelas

Tabela 1	Métodos de síntese de compósitos de PLA com magnetita.	25
Tabela 2	Deslocamentos das bandas das ligações –OH e Fe–O nos compósitos de NPM/PLA.	33
Tabela 3	Parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito para as amostras de NPM e dos compósitos a partir da equação de Scherrer com $K = 0,89$. . .	36
Tabela 4	Valores de T_1 , T_2 , teores de magnetita e diferença dos valores teóricos e reais dos compósitos de NPM/PLA.	38
Tabela 5	Temperaturas de mudança de fase (T_{mf}), degradação térmica (T_{dt}) e termo-oxidativa (T_{do1} e T_{do2}) para as amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.	40
Tabela 6	Algumas propriedades texturais das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.	52
Tabela 7	Parâmetros obtidos da análise magnética das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.	56

Lista de Figuras

Figura 1	Bússola chinesa, o cabo da colher sempre apontava para o sul. . . .	15
Figura 2	Estrutura cristalina da magnetita com os sítios octaédricos (verde) e tetraédricos (rosa) em destaque.	16
Figura 3	a) Interações de dupla troca e de super-troca na magnetita e b) esquema sobre o comportamento da coercitividade como função do diâmetro da partícula.	17
Figura 4	Ilustração esquemática da cavitação acústica.	18
Figura 5	Rotas sintéticas do PLA, a) polimerização por abertura do anel e b) policondensação direta do ácido láctico.	19
Figura 6	Enantiômeros do ácido láctico e do poli(ácido láctico).	20
Figura 7	Número de artigos publicados por ano (2011-2025) com as palavras-chave: “magnetita” e “biopolímero” e “compósito”.	22
Figura 8	Esquema ilustrativo da síntese do PLA.	27
Figura 9	Esquema ilustrativo da síntese dos compósitos de NPM/PLA. . . .	28
Figura 10	Espectros de RMN a) ^1H e b) ^{13}C do PLA sintetizado com catalisador de sílica-alumina solubilizado em clorofórmio deuterado.	31
Figura 11	Espectros de RMN ^1H de a) PDLLA e b) PLLA na faixa de grupos metinos.	32
Figura 12	Espectros de FT-IR das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.	33
Figura 13	Espectros de FT-IR na faixa da ligação Fe–O das amostras de a) PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA e b) de NPM.	34
Figura 14	Padrões de DRX das amostras de NPM, PLA e dos compósitos de NPM/PLA.	35
Figura 15	Refinamento de Rietveld para as amostras de a) NPM e dos b) compósitos; c) parâmetros de rede para as amostras de NPM e dos compósitos.	36
Figura 16	Curvas de a) TG e b) DTG das amostras de NPM, PLA e dos compósitos de NPM/PLA em ar sintético.	37
Figura 17	Curvas de DTA das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA em ar sintético.	39

Figura 18	Espectros de FT-Raman das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.	41
Figura 19	Espectros de FT-Raman das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA na faixa de 500-800 cm^{-1}	42
Figura 20	Micrografias de MEV das amostras de a) PLA e b) de NPM. Análise elementar por EDX das amostras de c) PLA e d) de NPM. Picos de cobre são provenientes da preparação da amostra.	43
Figura 21	Micrografias de MEV das amostras dos compósitos a) 2NPM/PLA, b) 5NPM/PLA, c) 10NPM/PLA, d) 15NPM/PLA e e) 20NPM/PLA.	44
Figura 22	Análise elementar por EDX das amostras dos compósitos a) 2NPM/PLA, b) 5NPM/PLA, c) 10NPM/PLA, d) 15NPM/PLA e e) 20NPM/PLA. Picos de cobre são provenientes da preparação da amostra.	45
Figura 23	Micrografias de MET das amostras de a) NPM, b) 2NPM/PLA, c) 5NPM/PLA, d) 10NPM/PLA, e) 15NPM/PLA e f) 20NPM/PLA, e seus respectivos histogramas de tamanho de partícula (a'-f').	46
Figura 24	Micrografias de MET da amostra de 2NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 20 nm, c) 50 nm, d) 100 nm e e) 500 nm.	47
Figura 25	Micrografias de MET da amostra de 5NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 50 nm, c) 100 nm, d) 200 nm e e) 500 nm.	48
Figura 26	Micrografias de MET da amostra de 10NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 20 nm, c) 50 nm, d) 100 nm e e) 200 nm.	49
Figura 27	Micrografias de MET da amostra de 15NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 50 nm, c) 100 nm, d) 200 nm e e) 500 nm.	50
Figura 28	Micrografias de MET da amostra de 20NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 50 nm, c) 100 nm, d) 200 nm e e) 500 nm.	51
Figura 29	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C para: a) NPM, b) PLA, c) 2NPM/PLA, d) 5NPM/PLA, e) 10NPM/PLA, f) 15NPM/PLA e g) 20NPM/PLA.	53
Figura 30	Curvas de magnetização (M) como função do campo magnético aplicado (H) para as amostras: a) de NPM, em 5 K e 300 K, b) dos compósitos, em 5 K e c) dos compósitos, em 300 K.	55

Figura 31	Curvas de magnetização ZFC e FC obtidas com um campo magnético de 30 Oe para as amostras de NPM e dos compósitos de NPM/PLA. . . .	57
Figura 1-A	Espectros de FT-IR das amostras de PLA, 5NPM/PLA e 5NPM/PLA@PROP. Bandas indicativas de moléculas presentes na própolis estão destacadas. 5NPM/PLA@PROP: compósito sintetizado na presença de própolis.	67
Figura 2-A	Curvas de TG das amostras de PLA, 5NPM/PLA e 5NPM/PLA@PROP.	67
Figura 3-A	Curvas de DTG das amostras de PLA, 5NPM/PLA e 5NPM/PLA@PROP.	68

Lista de Siglas e Abreviações

- ADR** - Copolímero de acrílico modificado com funções epóxi
- ASAP** - *Accelerated Surface Area and Porosity System*
- DRX** - Difração de Raios X
- DTA** - Análise Térmica Diferencial
- DTG** - Termogravimetria Derivada
- EDC** - 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carboiimida
- EDX** - Energia Dispersiva de Raios X
- FC** - Resfriamento com campo
- FT-IR** - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- H₃PW/C** - Ácido 12-tungstofosfórico suportado em carbono
- ICSD** - *Inorganic Crystal Structure Database*
- MES** - Ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico
- MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- M_s** - Magnetização de saturação
- NHS** - N-hidroxissucinimida
- NP** - Nanopartícula
- NPM** - Nanopartícula Magnética
- PPCU** - Poli(carbonato de propileno)poliuretano
- PLA** - Poli(ácido lático)
- PDLA** - Poli(ácido D-lático)
- PDLLA** - Poli(ácido D,L-lático))
- PLLA** - Poli(ácido L-lático)
- scPLA** - Poli(ácido lático) estereocomplexo
- PVA** - Álcool polivinílico
- RMN** - Ressonância Magnética Nuclear
- S_{BET}** - Área superficial específica obtida pelo método BET na faixa P/Po entre 0,01 e 0,1
- S_{micro}** - Área superficial microporosa obtida pelo método t-plot
- TNT** - Tecido Não Tecido
- T₁** - Temperatura da primeira perda de massa
- T₂** - Temperatura da segunda perda de massa
- T_d** - Temperatura de máxima degradação
- T_m** - Temperatura de fusão
- T_{mf}** - Temperatura de mudança de fase
- T_{dt}** - Temperatura de degradação térmica
- T_{do1}** - Primeira temperatura de degradação oxidativa
- T_{do2}** - Segunda temperatura de degradação oxidativa
- TG** - Termogravimetria

V_p - Volume total de poro calculado pela quantidade de gás adsorvido em $P/P_0 = 0,98$

V_{micro} - Volume de microporo calculado pelo método t-plot

ZFC - Resfriamento a campo zero

ν - Vibração de estiramento

Sumário

Lista de Tabelas	6
Lista de Figuras	7
1 Introdução	14
2 Revisão Bibliográfica	14
2.1 Nanopartículas magnéticas de magnetita	14
2.2 Poli(ácido láctico)	18
2.3 Compósitos de nanopartículas de magnetita com poli(ácido láctico)	21
3 Objetivos	25
4 Métodos e Materiais	26
4.1 Síntese do PLA	26
4.2 Síntese dos compósitos de PLA com magnetita	27
4.3 Caracterização	28
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	28
4.3.2 Análise termogravimétrica	28
4.3.3 Difração de Raios X	28
4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear	29
4.3.5 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier	29
4.3.6 Análises Microscópicas	29
4.3.7 Análise Magnética	30
4.3.8 Análise Textural	30
5 Resultados e discussões	30
5.1 Análise do PLA por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de ^{13}C	30
5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	32
5.3 Difração de Raios X	34
5.4 Análise Termogravimétrica	37
5.5 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman)	40
5.6 Análises Microscópicas	42
5.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42

5.6.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
5.7	Análise Textural	52
5.8	Análise Magnética	54
6	Conclusão	57
7	Perspectiva	58
8	Referências	59
9	Apêndice A	67

1 Introdução

Poli(ácido láctico) (PLA) é um dos principais bioplásticos produzidos no mundo [1]. PLA é usado em várias aplicações, como a indústria de embalagem, automotiva, filtração do ar e o campo da biomedicina [2, 3]. Ainda, com o trabalho pioneiro de Kulkarni et al.[4] que mostrou a biocompatibilidade do PLA na década de 1960, o polímero vem sendo estudado amplamente para aplicações biomédicas. Além disso, seus produtos de degradação (água, dióxido de carbono e ácido láctico) são considerados não tóxicos e seguros o que o torna mais atraente para tais aplicações [3]. Em várias áreas, a adição de outros materiais ao PLA pode melhorar certas propriedades ou conferir novas características ao polímero para possíveis aplicações. A magnetita é um dos tipos de materiais estudados para a síntese de compósitos de PLA [2, 5].

Nanopartículas magnéticas (NPMs) de magnetita são superparamagnéticas, não tóxicas e biocompatíveis; características desejáveis em sistemas de liberação de fármaco e aplicações biomédicas [6, 7]. Quando incorporada em carreadores de fármacos, a magnetita permite o direcionamento magnético do medicamento ao tecido doente e facilita o uso de hipertermia magnética no tratamento de cânceres [6]. Ainda, a adição de magnetita em *scaffolds* ou parafusos ósseos baseados em PLA melhora a radiopacidade e permite o contraste em exames de ressonância magnética [8, 9]. Compósitos poliméricos magnéticos também estão sendo estudados para uso em materiais com memória de forma na área de impressão 4D [10]. Ademais, a adição de magnetita a filtros de ar de PLA melhora a sua eficiência de filtração [11].

Vários métodos já foram utilizados para a síntese de compósitos de PLA e magnetita, muitas vezes sob medida para a aplicação desejada [12, 13, 14, 15]. É comum o uso de moléculas adicionais para funcionalizar a magnetita, devida à baixa compatibilidade entre o PLA e a magnetita. Porém há estudos de compósitos de PLA e magnetita sem materiais adicionais para funcionalização [16, 17].

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de compósitos de PLA e magnetita a partir de um método sonoquímico com diferentes proporções de magnetita.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Nanopartículas magnéticas de magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro ferrimagnético que ocorre naturalmente. Com isso, ela é um mineral conhecido pelos seres humanos desde a pré-história. A primeira

menção da magnetita em um manuscrito foi feita por Guan Zhong (720-645 AEC) na China Antiga, em que ele se refere a ela como “pedra macia” [18]. É nesse contexto que os chineses já dominavam a metalurgia, com as primeiras bússolas sendo feitas no país asiático com o mineral da magnetita (Figura 1). Na Grécia Antiga, um povo se assentou na região de Magnésia, Ásia Menor (atual Turquia), onde havia grandes depósitos do mineral. É dessa região que originou-se o nome da magnetita e do termo magnetismo [19].

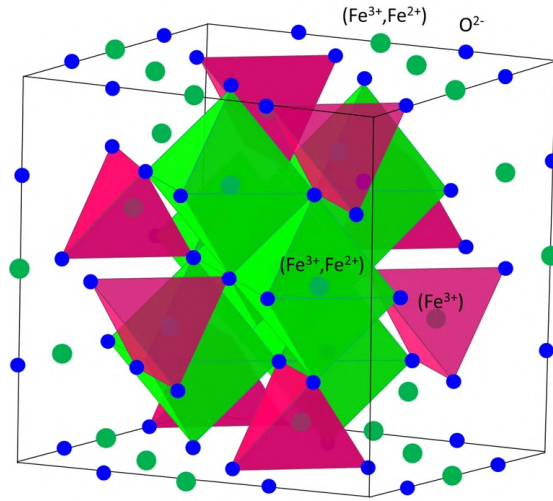
Figura 1: Bússola chinesa, o cabo da colher sempre apontava para o sul.



Fonte: [20].

A magnetita sempre atiçou a curiosidade dos cientistas, devido a seu magnetismo e a sua condutividade elétrica quase metálica [21]. Em 1915, Bragg[22] e Nishikawa[23] começaram a desvendar o mistério da magnetita. Eles foram os primeiros a descrever os sítios tetraédrico e octaédricos na estrutura cristalina da magnetita com átomos de diferentes valências. A estrutura cristalina da magnetita possui o ferro em dois estados de oxidação, o divalente (Fe^{2+}) e o trivalente (Fe^{3+}), e, portanto, sua nomenclatura IUPAC é óxido de ferro(II,III) e pode-se referir a ela como $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$. Seus átomos estão coordenados em uma estrutura espinélica invertida (Figura 2) com os átomos de ferro ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos e os átomos de oxigênio estão organizados em um retículo cúbico compacto [24]. A magnetita, porém, pode ser oxidada a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que possui a mesma estrutura porém com átomos de Fe^{3+} em sítios octaédricos e tetraédricos, sendo 1/6 dos sítios octaédricos vazios [25].

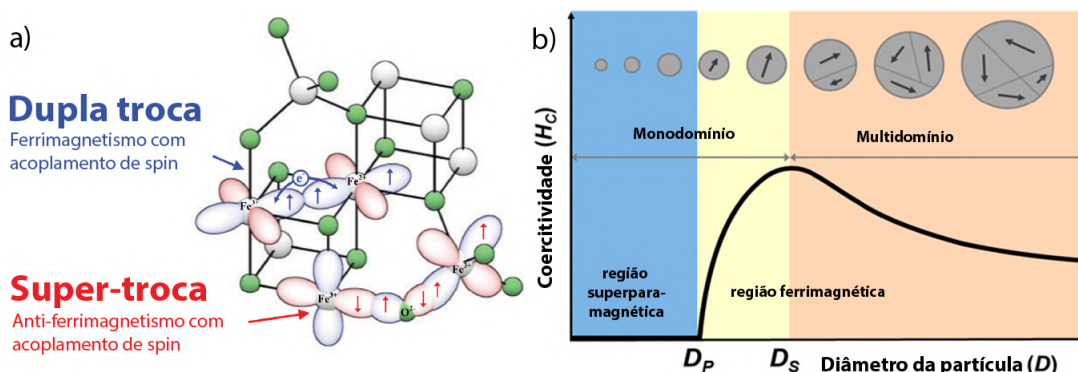
Figura 2: Estrutura cristalina da magnetita com os sítios octaédricos (verde) e tetraédricos (rosa) em destaque.



Fonte: adaptada da referência [26].

O ferrimagnetismo da magnetita ocorre por causa da presença de dois estados de oxidação do ferro na estrutura cristalina. Os sítios octaédricos da magnetita são ocupados por íons de Fe²⁺ e Fe³⁺ que interagem entre si a partir de uma interação de dupla troca. Na dupla troca, um elétron do íon com mais elétrons pode saltar para um orbital vazio do íon com menos elétrons, para tal os spins dos elétrons dos dois íons precisam estar alinhados. Essa interação também é associada a condutividade da magnetita. Enquanto isso, os átomos de Fe³⁺ nos sítios tetraédricos também interagem com os átomos de Fe³⁺ dos sítios octaédricos em uma interação de super-troca. Na super-troca a interação é mediada por um átomo não condutor, no caso o O²⁻, em que os elétrons de um dos íons de ferro polariza o elétron do átomo não condutor e esse acopla com o elétron do íon de ferro vizinho. Os spins dos elétrons dos átomos de Fe³⁺ nos sítios octaédricos e tetraédricos são, portanto, anti-paralelos. Assim, o momento magnético nos sítios octaédricos não ficam paralelos ao momento nos sítios tetraédricos, porém essas interações não se cancelam totalmente levando a uma magnetização. Essas interações estão descritas na Figura 3a.

Figura 3: a) Interações de dupla troca e de super-troca na magnetita e b) esquema sobre o comportamento da coercitividade como função do diâmetro da partícula.



Fonte: adaptadas das referências: a) [27] e b) [28].

Em partículas com tamanho menor que 20 nm, porém, cada partícula de magnetita passa a ser um único domínio magnético (monodomínio) [25]. Quando em um sistema, isso é caracterizado pelo alinhamento dos momentos atômicos ao longo do eixo de magnetização fácil, gerando um grande momento magnético [29]. Ainda, elas possuem coercitividade e remanência magnética igual a zero, isto é, são altamente atraídas por um campo magnético e se comportam como um material não magnético na ausência do campo [24]. Esse comportamento é chamado de superparamagnetismo. Esse comportamento é descrito na Figura 3b. Ademais, quando nanométricas, a magnetita possui uma alta energia superficial e, por isso, as nanopartículas de magnetita tendem a se agregar [30].

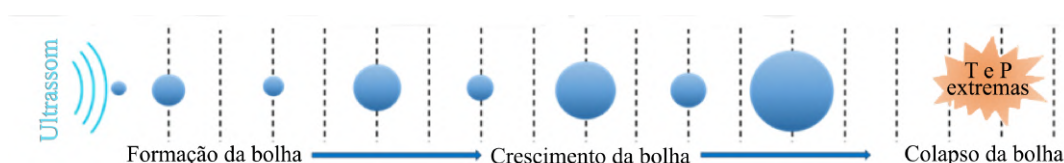
Um dos principais métodos de síntese de nanopartículas de magnetita é a coprecipitação por ser simples e eficaz, porém pode levar a partículas polidispersas [24]. A coprecipitação consiste em precipitar uma solução aquosa de íons Fe³⁺ e Fe²⁺ pela adição de uma base. Wang et al.[31] sintetizaram magnetita pela adição de hidróxido de amônio em um solução de Fe³⁺/Fe²⁺ a 80 °C, a reação foi mantida por 3 h. Já Robinson et al.[32] prepararam a magnetita pela coprecipitação a 80 °C sob fluxo de N₂. A reação foi mantida nessa temperatura por 10 min e a solução foi envelhecida durante a noite a temperatura ambiente. Girardet et al.[33] obtiveram magnetita pela coprecipitação com o uso de microondas. Eles estudaram a síntese do óxido de ferro por três métodos: um a 96 °C por 40 min, outro a 100 °C e por 35 min e o último a 110 °C por 40 min.

Outro método comum é o hidro/solvotermal que permite maior controle sobre o tamanho das partículas. El-Guendouz et al.[34] obtiveram nanopartículas de magnetita ao colocar um solução aquosa de Fe³⁺, ácido ascórbico e carbonato de sódio (Na₂CO₃) em uma autoclave a 160 °C por 3 h. Li et al.[35] sintetizaram a magnetita a 200 °C por 10 h

por uma solução de FeCl_3 , citrato de sódio e acetato de sódio em etilenoglicol.

Esses métodos porém demandam tempo e/ou energia. Desse modo, o método sonoquímico destaca-se por ter a capacidade de ser rápido. A habilidade do ultrassom de promover reações químicas está na geração de cavitação acústica que causa a formação, o crescimento e o colapso de microbolhas no líquido sujeito à ação ultrassônica (Figura 4). Esse fenômeno gera temperaturas e pressões localizadas extremamente altas por um curto período de tempo o que permite a ocorrência de reações químicas [36].

Figura 4: Ilustração esquemática da cavitação acústica.



Fonte: adaptada da referência [37].

A síntese sonoquímica para nanopartículas de magnetita ganhou atenção com o trabalho pioneiro de Suslick, Fang e Hyeon[38]. No estudo, é sintetizado um coloide de ferro a partir da decomposição ultrassônica de um precursor organometálico volátil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) na presença de um estabilizador em octanol a $20\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera inerte. Vijayakumar et al.[39] sintetizaram partículas nanométricas de Fe_3O_4 a partir de acetato de ferro(II) em água duplamente deionizada a $25\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera inerte com uma sonda ultrassônica por 3 h.

O método sonoquímico pode ser realizado de outras maneiras. Morel et al.[40] aplicaram a irradiação ultrassônica a 20 kHz para a síntese de magnetita pela coprecipitação. Já Abbas et al.[41] utilizaram apenas um sal de Fe(II) com a adição de NaOH com irradiação ultrassônica para sintetizar a magnetita nanométrica.

2.2 Poli(ácido lático)

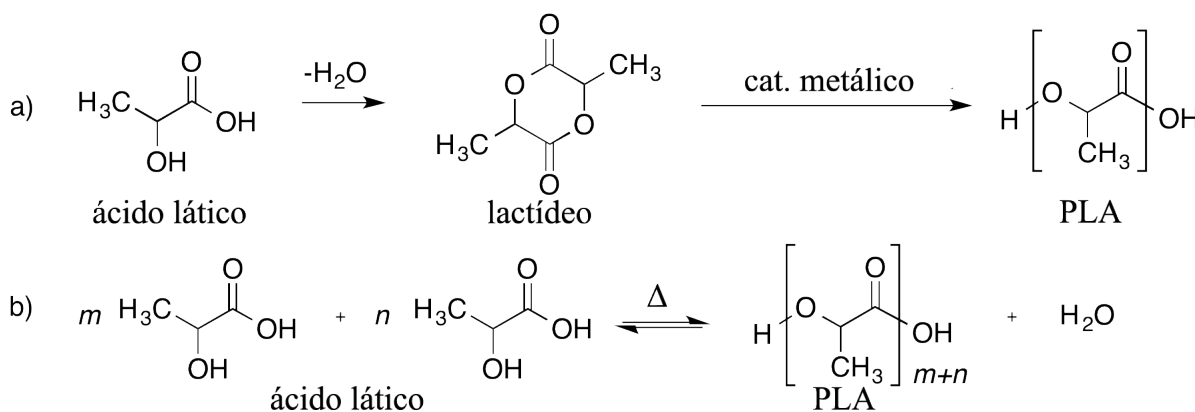
O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático produzido a partir do ácido lático ou do lactídeo. Atualmente, o ácido lático é obtido a partir da fermentação de carboidratos de beterraba, milho, trigo, celulose, entre outros. Amido e açúcares são convertidos em ácido lático pela fermentação anaeróbica de bactéria específicas. A produção química do ácido lático também é possível pela reação do acetaldeído com cianeto de hidrogênio e a hidrólise da lactonitrila resultante [3]. Entretanto, o ácido lático comercial atual é, em sua maioria, produzido a partir da fermentação [42].

O PLA foi primeiro sintetizado por Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) no começo do século XIX pela condensação do ácido láctico, porém o polímero resultante foi de baixa massa molar [42]. Em 1932, Wallace Hume Carothers (1896-1937) e colegas tiveram sucesso em sintetizar um PLA com baixa massa molar a partir do lactídeo sob pressão reduzida [43]. Esse que foi patenteado pela *DuPont* em 1954. Foi apenas nos anos de 1990 que a empresa *Cargill Inc.* sintetizou um PLA com massa molar alta, suficiente para tornar-se comercialmente viável, a partir do lactídeo [43]. Assim, em 1997, as empresas *Cargil Inc.* e *The Dow Chemical Company* juntaram-se para formar a *NatureWorks*, que produz PLA, marcando, portanto, o começo da utilização em larga escala do polímero e tornando-o um termoplástico commodity [42].

Atualmente, a síntese mais comum industrialmente do PLA é a polimerização por abertura de anel a partir do lactídeo com a produção de um polímero com alta massa molar. Esse processo tem duas etapas, a primeira é a obtenção do lactídeo opticamente puro e a segunda é a polimerização na presença de um catalisador metálico [44]. A síntese é feita em uma reação homogênea e a remoção do catalisador não é economicamente viável, portanto as aplicações do PLA fabricado dessa maneira são limitadas às utilizações menos sensíveis a contaminação por metais [45].

A outra rota mais comum é a policondensação do ácido láctico. Essa síntese baseia-se na desidratação do ácido láctico ao mesmo tempo que ocorre a esterificação dos monômeros, porém a remoção de água do meio é complexa por causa do aumento de viscosidade e o PLA resultante é de baixa massa molar [44]. Para obter, portanto, um polímero com alta massa molar, é preciso adicionar agentes de acoplamento ou moléculas que promovem a esterificação dos monômeros [46]. As rotas sintéticas estão descritas na Figura 5.

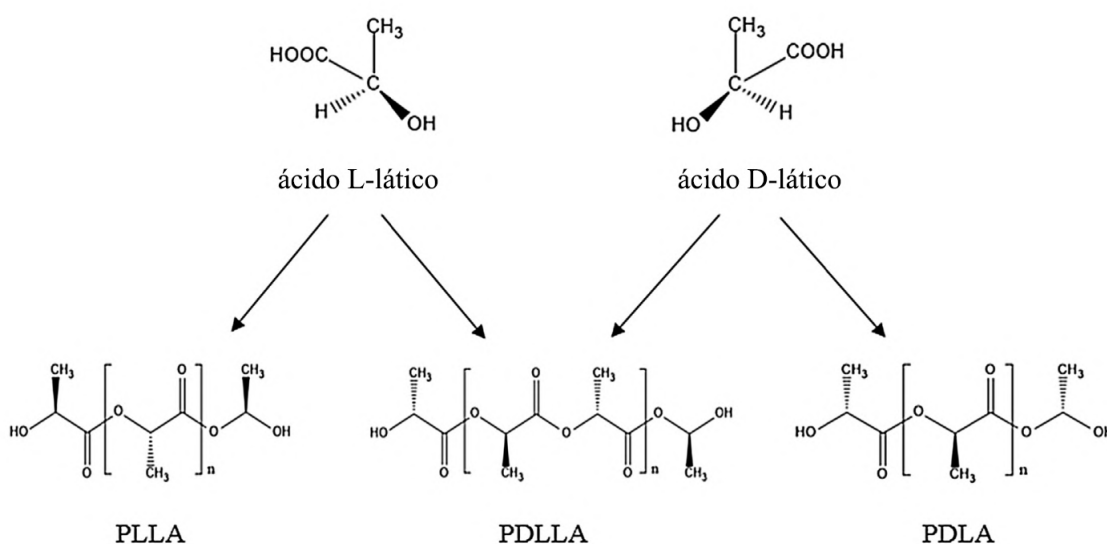
Figura 5: Rotas sintéticas do PLA, a) polimerização por abertura do anel e b) policondensação direta do ácido láctico.



Fonte: adaptada da referência [47]

O ácido láctico possui enantiômeros e, portanto, a estrutura do PLA depende de qual for usado. Se o ácido L-láctico for usado, o poli(ácido L-láctico) (PLLA) será formado. Se o ácido D-láctico for usado, o poli(ácido D-láctico) (PDLA) será formado. O PLLA ou PDLA será semicristalino, porém se a porcentagem de PLLA for menor do que 90%, o polímero será amorfo. Se o polímero advir de uma mistura racêmica, o poli(ácido D,L-láctico) (PDLLA) será formado. Esse polímero será completamente amorfo e não apresentará temperatura de fusão nem de transição vítrea. Porém, já foi documentado a síntese de um polímero majoritariamente PLLA a partir de uma mistura racêmica com um catalisador H_3PW/C [45]. Como o PDLLA é amorfo, sua degradação é mais rápida do que a do polímero semicristalino, sendo assim preferível para aplicações em sistemas de liberação de fármaco [44]. Os enantiômeros podem ser vistos na Figura 6.

Figura 6: Enantiômeros do ácido láctico e do poli(ácido láctico).



Fonte: adaptado da referência [43]

O PLA produzido industrialmente hoje em dia, porém não possui propriedades mecânicas para aplicações de engenharia [48]. O PLA estereocomplexo (scPLA) é outra configuração do polímero estudado para aplicações mais rigorosas. O scPLA é sintetizado pela formação de cristais a partir de homopolímeros de PLLA e PDLA que interagem entre si por interações não-covalentes [49]. Ele foi primeiro sintetizado por Ikada et al. [50] e apresenta melhores propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas do que o PLA semicristalino [48].

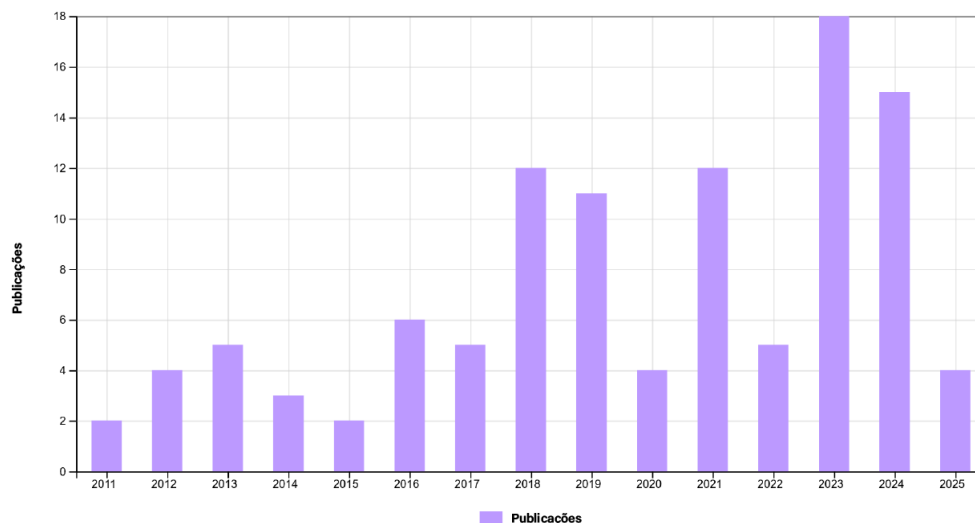
2.3 Compósitos de nanopartículas de magnetita com poli(ácido láctico)

De acordo com a IUPAC [51], compósitos são materiais multicomponentes que contêm diferentes fases não-gasosas em que pelo menos uma fase é contínua. Ainda, nanocompósitos são definidos arbitrariamente como compósitos em que pelo menos uma de suas fases é nanométrica (<100 nm). O interesse em nanocompósitos poliméricos, compósitos em que pelo menos uma fase é um polímero, cresceu com o trabalho de cientistas da Toyota no final dos anos 1980 [52], que criaram um nanocompósito polimérico com propriedades aperfeiçoadas. Atualmente, há grande interesse na adição de nanocargas (e.g., nanopartículas magnéticas, óxido de zinco, sílica, etc) em matrizes de PLA para a melhoria de várias características do polímero [14].

A adição de nanopartículas de magnetita funcionalizadas e não funcionalizadas em uma matriz de PLA pode melhorar a estabilidade térmica do polímero e adiar sua decomposição [53]. Ela também pode aumentar a elasticidade do polímero [9], além de aumentar a resistência do polímero a estresses mecânicos [54]. Cardillo et al.[55] mostraram que a adição de hematita ao PLA em uma composição de protetor solar aumentou o seu fator de proteção (SPF) em até 8. A magnetita também resulta na melhora da radiopacidade do polímero para visualização em exames médicos como ressonância magnética e permite maior profileração de células em *scaffolds* [8].

O interesse por compósitos biopoliméricos com magnetita tem ganhado interesse pela comunidade científica (Figura 7). Esse interesse ocorre principalmente na área biomédica, já que Fe_3O_4 mostrou-se ser não tóxico, biocompatível e antibacteriano [14, 56]. Sua aplicação já é estudada para tratamento hipertérmico [57], em sistemas de liberação de fármaco [58], na engenharia de tecidos [59], como contraste em exames de ressonância magnética [60], entre outros. As nanopartículas de magnetita também são estudadas em outras áreas como em Tecido Não Tecido (TNT) para filtração do ar [11], imobilização de enzima para catálise enzimática [61], remoção de metais pesados [62], corantes tóxicos e óleo em água [63], etc.

Figura 7: Número de artigos publicados por ano (2011-2025) com as palavras-chave: “magnetita” e “biopolímero” e “compósito”.



Fonte: dados de *Web of Science*

Quanto ao processamento dos compósitos de PLA com magnetita, a adição do óxido afeta as propriedades fluídicas do polímero. Assim, em aplicações com extrusão de filamento há a necessidade de aumentar a temperatura para obter resultados satisfatórios [57]. Ainda, em temperaturas altas, a presença de metais catalíticos (e.g. Fe, Zn, Sb, etc.) ou de óxidos de metais faz com que a degradação do polímero seja acelerada por reações de transesterificação inter e intramolecular [14].

Quanto a métodos de sínteses dos compósitos, Li et al.[35] prepararam microesferas fibrosas de PLLA e magnetita para o transporte e a entrega de células-alvo. Para tal, a magnetita foi sintetizada pelo método solvotermal e o revestimento com SiO_2 foi feito pelo método sol-gel. Microesferas de PLLA foram então preparadas por um método de separação a baixa temperatura e os grupos carboxílicos do PLLA foram ativados por 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) e N-hidroxissuccinimida (NHS). As microesferas de PLLA foram tratadas com uma solução de ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico (MES) com diferentes proporções de EDC e NHS. Essa solução foi agitada por 6 h a 25 °C. As esferas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ foram então adicionadas a essa solução de PLLA e a solução resultante foi agitada por 24 h a 25 °C. A ativação dos grupos carboxílicos foram eficientes, com as esferas de magnetita bem dispersas nas microesferas fibrosas de PLLA. A casca de SiO_2 diminuiu a magnetização de saturação da magnetita porém ela ainda apresentou comportamento semelhante ao superparamagnetismo. Testes de estabilidade mecânica com os compósitos com ativação mostraram-se melhor do que os sem ativação.

Ryu et al.[64] prepararam nanocompósitos de PLA com óxido de ferro para tra-

tamento hipertérmico. Primeiro, as nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas pelo método da coprecipitação com a posterior adição de ácido oleico para o revestimento das partículas. Os compósitos foram preparados por uma emulsão seguida de evaporação de clorofórmio. Para tal, as nanopartículas foram suspensas em clorofórmio e, então, PLLA foi adicionado a essa solução e dissolvido. Depois, uma solução de 8% (m/v) de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada à suspensão de PLLA e nanopartículas. Essa emulsão foi sonicada por 3 min e a solução foi deixada por 24 h a temperatura ambiente com agitação para a evaporação do clorofórmio. Análises magnéticas mostraram que os compósitos tinham maiores magnetização de saturação do que as nanopartículas não encapsuladas. Os autores explicaram que isso aconteceu por causa de interações entre as partículas causadas pela aproximação dentro da cápsula. Testes de toxicidade mostraram os compósitos não eram citotóxicos para células NIH 3T3 e testes *in vivo* em camundongos *nude* BALB/c de 5 semanas de idades não mostraram toxicidade sistêmica, além de indicarem que os compósitos eram degradados ou excretados pelo corpo. Os compósitos também apresentaram boa capacidade hipertérmica.

Awada et al.[60] sintetizaram compósitos casca-núcleo de PLA e magnetita para visibilidade em exames de ressonância magnética para aplicações em *scaffolds*. Primeiro, foram sintetizadas nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido oleico e fibras de PLA funcionalizadas com ácido fosfônico. Para sintetizar os compósitos, as nanopartículas funcionalizadas foram suspensas em uma solução de ciclohexano/acetona (3:1 v/v) e sonicada por 2 h sob argônio. As fibras de PLA foram então adicionadas a essa solução e a troca de ligantes foi deixada por 18 h sob argônio e no escuro. Os compósitos foram então lavados sucessivamente com uma solução de ciclohexano/acetona e secados em um forno sob argônio. Imagens de microscopia eletrônica permitiram observar que as nanopartículas de magnetita não se agregaram e que elas formaram uma cobertura quase completa das fibras de PLA. Estudos *in vitro* mostraram que os compósitos não se agregam em água nem no tampão fosfato salino, indicando que as probabilidades de se agregarem na via sanguínea são baixas. Estudos *in vivo* em ratos Sprague Dawley mostraram que a adição da magnetita permite a visualização do compósito em exames de imagem. Ainda, os compósitos iniciaram uma reação inflamatória moderada, porém não houve toxicidade sistêmica.

Sun et al.[11] sintetizaram compósitos de PLA com magnetita para aplicação em filtração de ar. Primeiro, a nanopartícula de magnetita foi graftada com PLLA a partir da polimerização por abertura de anel. Formando assim o nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-g-PLLA}$. A preparação do compósito de PLA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-g-PLLA}$ foi feita em três etapas. O PLA e os nanohíbridos foram secados a 80 °C por 12 h. Depois, o PLA e os nanohíbridos foram misturados em um *mixer* de alta velocidade. Assim, *masterbatches* dos compósitos foram feitas pelo método *melt-blending* com diferentes proporções de massa por uma

extrusora dupla cônica a 180 °C e 300 rpm. Finalmente, os compósitos foram feitos por uma máquina de spray derretido micro experimento (*micro-experiment melted spray*) com apenas um buraco, com diâmetro de 0,5 mm e a 220 °C. A temperatura do ar quente foi de 260 °C com pressão de 0,2 MPa e o coletador estava a 20 cm. A presença dos nanohíbridos não afetaram drasticamente o comportomanto de fusão do PLA, porém fizeram com que a superfície do polímero tornasse áspera e aumentaram os poros presentes no PLA. Os nanohíbridos também foram distribuídos uniformemente na matriz de PLA. Os compósitos porém apresentaram baixa magnetização e a presença de remanência. A adição dos nanohíbridos também deixaram o PLA mais dúctil e elástico.

Wang et al.[8] prepararam compósitos de PLLA e magnetita para obtenção de parafusos ósseos. As nanopartículas de Fe_3O_4 e pó de PLLA foram secados a 80 °C durante a noite. Os materiais foram então misturados em uma extrusora dupla cônica a 150 °C. O compósito extrusado foi resfriado em um banho de água a 25 °C e, após, o compósito foi cortado em pequenos grânulos. Foram feitos compósitos com 0, 20, 30 e 40% (m/m) de magnetita. A adição de magnetita afetou o comportamento térmico do polímero, com a diminuição da temperatura de cristalização e de velocidade máxima de degradação. Testes *in vitro* em células MG63 também mostraram que houve maior proliferação de células nos compósitos do que no material puro. Testes com os compósitos em formato de parafuso foi feito apenas com o compósito com 20% de magnetita. Em forma de parafuso, a adição da magnetita não mudou significativamente as propriedades mecânicas do polímero, porém os autores não recomendam a utilização dos parafusos em áreas do corpo com suporte de carga. Testes *in vivo* em coelhos Nova Zelândia brancos mostraram que os compósitos não causam resposta inflamatória grave. A magnetita melhorou a radiopacidade do polímero.

Ren et al.[65] sintetizaram compósitos de magnetita e PLA para formação de materiais com memória de forma, também chamados de materiais 4D. Esses materiais são deformados e, a partir de um estímulo térmico, magnético, etc., eles voltam a sua forma original. Primeiro, as nanopartículas de magnetita foram sintetizadas. A magnetita revestida com lignina foi preparada a partir da coprecipitação, adicionando-se a lignina dissolvida na solução de amônia. Para os compósitos, PLA, poli(carbonato de propileno) poliuretano (PPCU), copolímero de acrílico modificado com funções epóxi (ADR) e magnetita em diferentes proporções foram colocados em um reômetro de rotação a 50 rpm e 190 °C por 15 min. Eles então foram prensados em filmes e foram feitos filamentos de 1,75 mm para impressão 3D. A adição de magnetita sem revestimento piorou as características mecânicas da blenda PPCU/PLA enquanto a magnetita com revestimento melhorou a alongação da blenda quando comparada ao sem revestimento. A adição de magnetita, com ou sem revestimento, diminuiu a temperatura de começo de degradação do PLA e a temperatura de velocidade de degradação máxima. Os compósitos apresentaram boa resposta fototermal e magnética para recuperação de forma.

Makridis et al.[57] prepararam compósitos de PLA e magnetita para tratamento de hipertermia. O compósito foi sintetizado alimentando o PLA e a magnetita com 10 e 20% em um extrusor de cone único, para a obtenção de filamentos. Foi necessário aumentar a temperatura em 5 °C para cada 10% de magnetita adicionada. Os filamentos então foram usados em uma impressora 3D para a impressão de um cilindro. Análise magnética mostrou que os compósitos apresentaram comportamento ferrimagnético. A magnetita se agregou na superfície do PLA. Ainda, os autores propuseram a utilização de três ciclos de extrusão para a obtenção de um bom filamento. Os compósitos foram bem sucedidos em testes de hipertermia. Os métodos de sínteses estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Métodos de síntese de compósitos de PLA com magnetita.

ref.	Método	Finalidade	Fe ₃ O ₄ foi funcionalizada?
[35]	agitação em uma solução de MES	Biomedicina	Sim
[64]	emulsão	Biomedicina	Sim
[60]	troca de ligantes	Biomedicina	Sim
[11]	<i>melt-blend</i>	Filtração de ar	Sim
[8]	<i>melt-blend</i>	Biomedicina	Não
[65]	<i>melt-blend</i>	Materiais 4D	Sim
[57]	<i>melt-blend</i>	Biomedicina	Não

3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar compósitos de PLA com nanopartículas magnéticas de magnetita com diferentes proporções, obtidos pelo método sonoquímico descrito anteriormente [17].

Ainda, os objetivos específicos do trabalho são:

1. Sintetizar o PLA pela policondensação direta com catalisador heterogêneo (e.g., sílica-alumina)
2. Sintetizar compósitos de PLA com NPM de magnetita em diferentes proporções de magnetita pela via sonoquímica pela formação *in situ* da NPM pelo sulfato ferroso em meio aquoso.
3. Investigar a influência da composição nas propriedades dos compósitos.

4 Métodos e Materiais

4.1 Síntese do PLA

A síntese de PLA foi feita em duas etapas, a primeira é a pré-polimerização e a segunda é a policondensação direta do ácido D,L-lático com catalisador heterogêneo.

1. Pré-polimerização

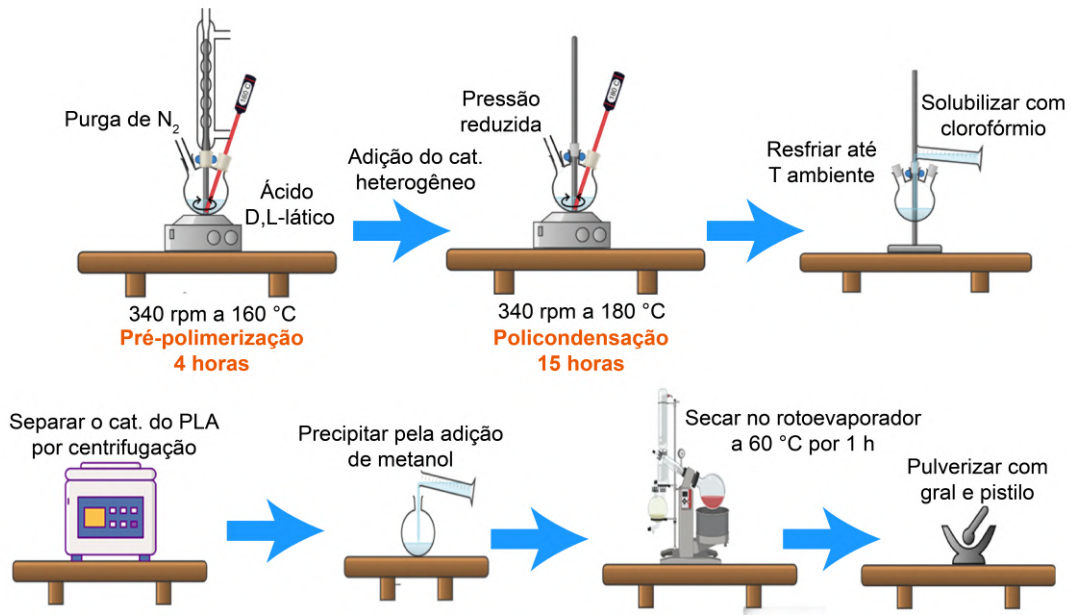
Para a formação do pré-polímero (espécie oligomérica), 15 mL de ácido D,L-lático (84,5–85%, VETEC) foram colocadas em um balão de três bocas sob agitação magnética de 340 rpm a 160 °C e fluxo de N₂ (gás industrial, 99,99%, WHITE MARTINS) por 4 horas. Um condensador para retirada de H₂O, um termopar para controlar e manter a temperatura da reação e uma conexão para passagem de N₂ foram acoplados a cada boca do balão.

2. Policondensação direta do ácido D,L-lático

Após a obtenção do pré-polímero, 0,02 g do catalisador heterogêneo de sílica-alumina (SiO₂–Al₂O₃ 12% m/m de Al₂O₃, ALDRICH) foi adicionado ao meio reacional. O condensador e a conexão para passagem de N₂ foram removidos. Uma conexão para passagem de pressão reduzida foi acoplada a uma das bocas e a outra foi tampada com uma tampa de vidro. A temperatura foi aumentada para 180 °C e, ainda sob agitação magnética a 340 rpm, a reação foi mantida por mais 15 horas.

Depois das 15 horas, o polímero obtido foi resfriado a temperatura ambiente e solubilizado com clorofórmio (CHCl₃, absoluto, CROMOLINE – QUÍMICA FINA). Após a total solubilização, o PLA foi separado do catalisador por centrifugação. O polímero, então, foi transferido a um balão de fundo redondo de 100 mL e foi precipitado pela adição de metanol (CH₃OH, 99,8%, J.T. BAKER). O balão com o precipitado foi levado ao rotaevaporador a 60 °C por 1 hora até a secagem do polímero. Por fim, o PLA foi pulverizado em gral com pistilo até a obtenção de um sólido homogêneo.

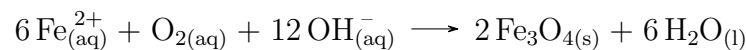
Figura 8: Esquema ilustrativo da síntese do PLA.



Fonte: criado com chemix.org, flaticon.com (centrifuga), BioRender.com (rotaevaporador).

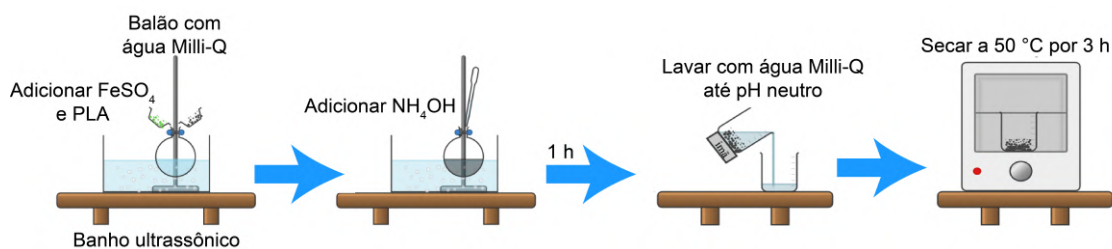
4.2 Síntese dos compósitos de PLA com magnetita

O compósito foi feito a partir da síntese sonoquímica com formação *in situ* das NPMs, de acordo com a referência [17], pela reação:



Assim, para o compósito de 5% (m/m) de magnetita em PLA, 0,10 g de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, MERCK) e 0,95 g de PLA foram adicionados a um balão de fundo redondo com água Milli-Q, imerso em um banho ultrassônico. 4 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH , 27%, ALPHATEC), então, foram adicionadas ao meio reacional para a obtenção de um precipitado preto. Após 1 hora de reação, o balão foi retirado do banho ultrassônico e o precipitado foi lavado com água Milli-Q até pH neutro com a ajuda de um ímã de neodímio-ferro-boro. O precipitado foi colocado em uma estufa a 50 °C por 3 horas para secagem. Esse processo foi feito também para proporções de 2,5; 10; 15 e 20% (m/m) de magnetita em PLA. A nanopartícula magnética de magnetita pura foi feita pelo mesmo procedimento, sem adição do PLA. Os compósitos foram nomeados 2NPM/PLA, 5NPM/PLA, 10NPM/PLA, 15NPM/PLA e 20NPM/PLA; e a magnetita, NPM.

Figura 9: Esquema ilustrativo da síntese dos compósitos de NPM/PLA.



Fonte: criado com chemix.org.

4.3 Caracterização

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi feita em um espectrômetro modelo *Nicolet 6700* da *Thermo Scientific*, com acúmulo de 256 aquisições e resolução espectral de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , presente no Laboratório de Catálise (LabCat) no Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB). Usou-se uma mistura de 1:100 (amostra:KBr) para análise e uma de 20:100 para análise na faixa de número de onda da ligação Fe–O.

4.3.2 Análise termogravimétrica

A Termogravimetria (TG), a Termogravimetria Derivada (DTG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) foram feitas em um equipamento do modelo *DTG-60H*, da *Shimadzu*, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) até $600\text{ }^\circ\text{C}$ sob ar sintético com fluxo de $50\text{ mL}/\text{min}$, presente na Central Analítica do IQ-UnB. Foram utilizados cerca de 10 mg de amostra em um cadinho de platina.

4.3.3 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) em pó foi feita em um difratômetro *D8 FOCUS*, da *Bruker*, com radiação $\text{Cu-K}\alpha = 0,15418\text{ nm}$ a 40 kV e 30 mA , na faixa de 2θ de 10° a 70° com incremento de $0,02$ e velocidade de $0,5\text{ graus}/\text{min}$, presente na Central Analítica do IQ-UnB. O refinamento de Rietveld foi feito no programa *FullProf Suite*, versão 5.20. O tamanho do domínio cristalino dos compósitos foi calculado a partir da equação de

Scherrer (Equação 1), onde D é o diâmetro médio dos domínios cristalinos das partículas, K é a constante de Scherrer (dependente da forma da partícula), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética usada, β é a largura a meia altura do pico escolhido e θ é o ângulo de difração.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 1})$$

4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear

As técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C foram feitas em no equipamento *Magneto Ascend 600 Console Avance III HD*, da *Bruker*, operando em campo magnético de 14 T, presente na Central Analítica do IQ-UnB. As amostras do polímero foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e transferidas a tubos de análise de 5 mm. A aquisição foi feita com pulso único de duração de 4,5 μs e tempo de aquisição de 0,1 s.

4.3.5 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

A Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman) foi feita em um espectrômetro *LabRAM HR Evolution* da *Horiba*, com acúmulo de 64 aquisições e resolução espectral de 2 cm^{-1} sob condições ambientes ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), presente no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). Foi usado um laser de 795 nm em diferentes potências: 90 mW para a amostra de PLA, 9 mW para a amostra de magnetita e 4,5 mW para as amostras dos compósitos.

4.3.6 Análises Microscópicas

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi feita em um microscópio *JSM-6610*, da *Jeol*, e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi feita em um microscópio de transmissão *JEM 2100*, da *Jeol*, operando a 200 kV, presentes no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) no IQ-UFG. O pó foi disperso em etanol com um banho ultrassônico, depois foi colocado em uma grade de cobre. O microscópio MEV é equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDX), da *Thermo Scientific NSS Spectral Imaging*. O diâmetro das partículas foi medido por imagens de MET com o *software ImageJ*, versão 1.54p. Foram usadas pelo menos 150 partículas para a mensuração e a distribuição lognormal foi usada para a obtenção do tamanho médio das partículas e seus desvios padrões.

4.3.7 Análise Magnética

As curvas de histerese, de resfriamento a campo zero (ZFC) e resfriamento com campo (FC) foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante SQUID, da *Quantum Design*, com o campo magnético máximo de 70 kOe na faixa de temperatura de 5 a 300 K, presente no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética no Instituto de Física da UnB.

4.3.8 Análise Textural

Análises texturais foram obtidas em um *ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System)*, da *Micromeritics*, por adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, presente no LabCat no IQ-UnB. As amostras passaram pelo procedimento de *degas* à temperatura de 50 °C por 4 h sob baixa pressão (50 μ mmHg) antes do experimento. Foi usado em média 0,5 g de amostra.

5 Resultados e discussões

5.1 Análise do PLA por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e de ¹³C

O PLA sintetizado foi analisado por RMN ¹H e por ¹³C, sem acoplamento (Figura 10). O espectro de RMN ¹H do PLA (Figura 10a) apresenta sinais característicos do PLA em 1,5 e 1,45 ppm, correspondentes aos grupos metilas nas unidades de repetição e no final da cadeia, respectivamente [66, 45]. O sinal em 4,3 ppm corresponde ao hidrogênio do grupo -CH ligado ao -OH terminal [66]. Ainda, em 5,1 ppm, há um quarteto indicativo dos grupos metinos nas unidades de repetição do polímero [67]. A presença deste quarteto indica a proporção majoritária de algum isômero, já que no RMN ¹H do PLA racêmico há uma superposição de quartetos (Figura 11) [68]. Por estudos anteriores do grupo, o PLA é majoritariamente do isômero L [17]. O espectro de RMN ¹³C (Figura 10b) é característico do PLLA com sinais em 16 ppm, indicativo do carbono do grupo metila, em 69 ppm, correspondente ao carbono do grupo -CH, e em 169 do carbono da carbonila [69].

Figura 10: Espectros de RMN a) ^1H e b) ^{13}C do PLA sintetizado com catalisador de sílica-alumina solubilizado em clorofórmio deuterado.

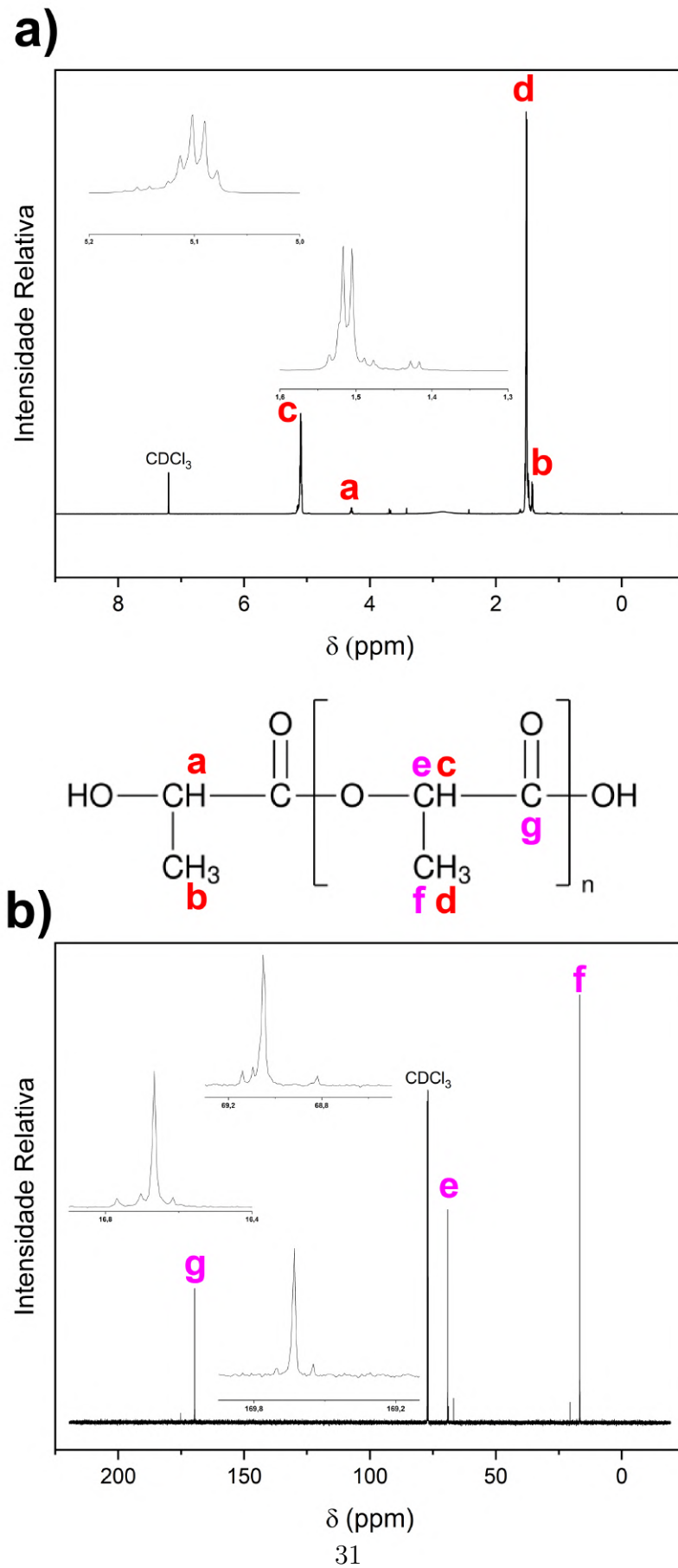
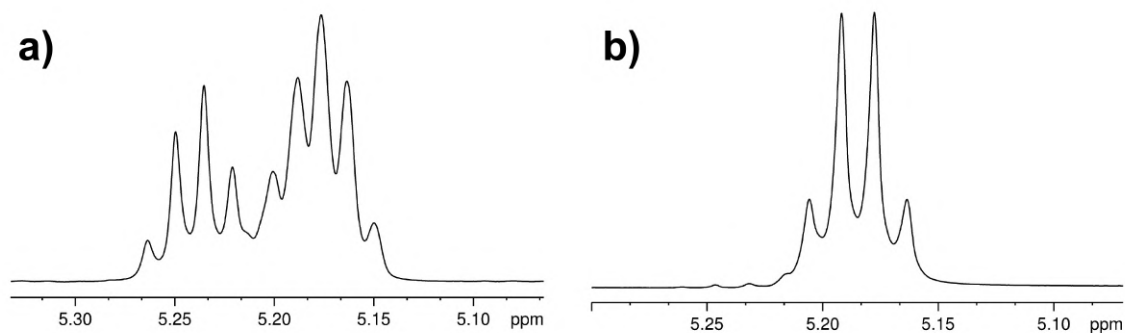


Figura 11: Espectros de RMN ^1H de a) PDLLA e b) PLLA na faixa de grupos metinos.

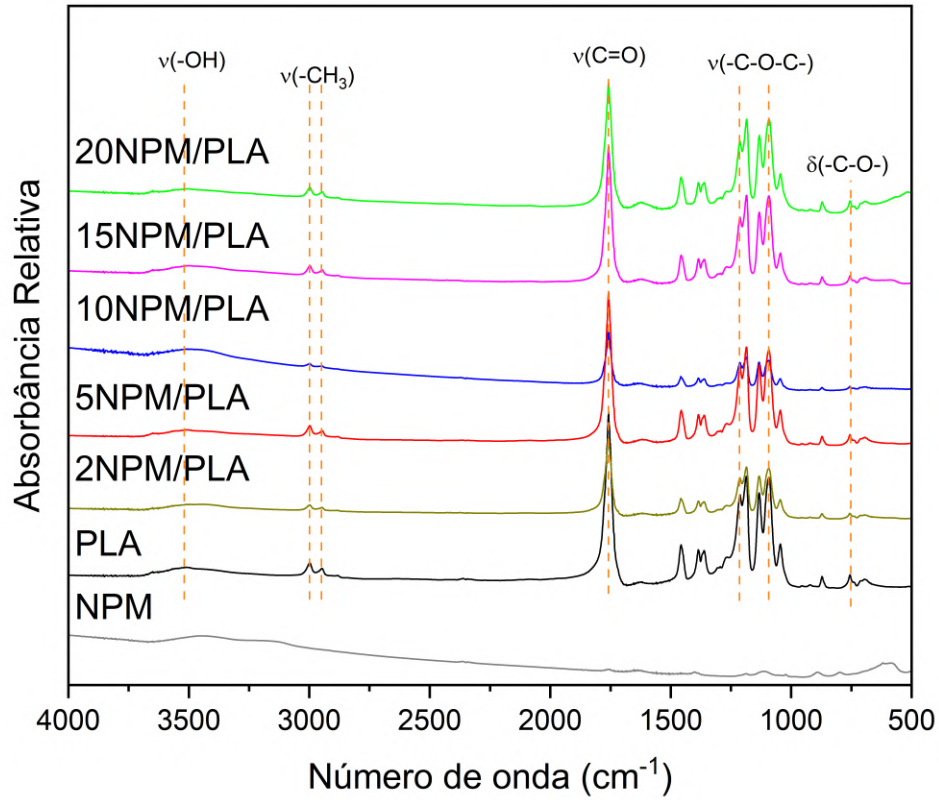


Fonte: adaptado da referência [68].

5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho (Figura 12) dos compósitos apresentam bandas características do PLA. A banda larga no espectro de PLA puro em 3508 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação $-\text{OH}$. Esta banda está em regiões de menores números de onda nos compósitos 10NPM/PLA (3495 cm^{-1}) e 15NPM/PLA (3499 cm^{-1}), indicando interações entre o polímero e a magnetita. Os deslocamentos das bandas estão descritos na Tabela 2. Ademais, as bandas em 3000 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação $-\text{CH}_3$. A banda em 1759 cm^{-1} é indicativa do estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ e as bandas em 1215 cm^{-1} e em 1092 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, respectivamente. A banda em 752 cm^{-1} refere-se ao dobramento da ligação $-\text{C}-\text{O}-$.

Figura 12: Espectros de FT-IR das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.

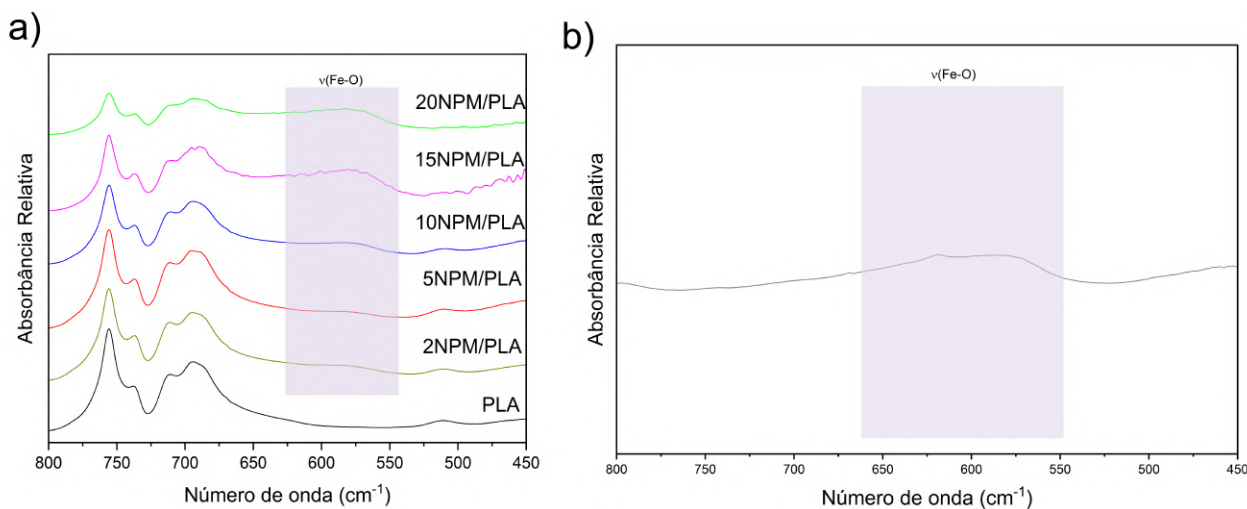


A magnetita apresenta duas bandas no infravermelho referentes ao estiramento da ligação Fe–O, em $600\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ e em 451 cm^{-1} [70]. Como essas bandas são muito discretas nos compósitos, foi feita outro estudo no FT-IR com concentrações maiores de 20:100 dos compósitos na pastilha de KBr. Portanto, pelo espectro dos compósitos nessa faixa (Figura 13), é possível perceber a presença da banda em $600\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ nos compósitos. Essa banda também se desloca (Tabela 2), corroborando a interação entre os materiais.

Tabela 2: Deslocamentos das bandas das ligações –OH e Fe–O nos compósitos de NPM/PLA.

Material	$\nu(-\text{OH})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$ (cm^{-1})
PLA	3508	-
NPM	-	588
2NPM/PLA	3508	581
5NPM/PLA	3508	580
10NPM/PLA	3495	580
15NPM/PLA	3499	574
20NPM/PLA	3508	581

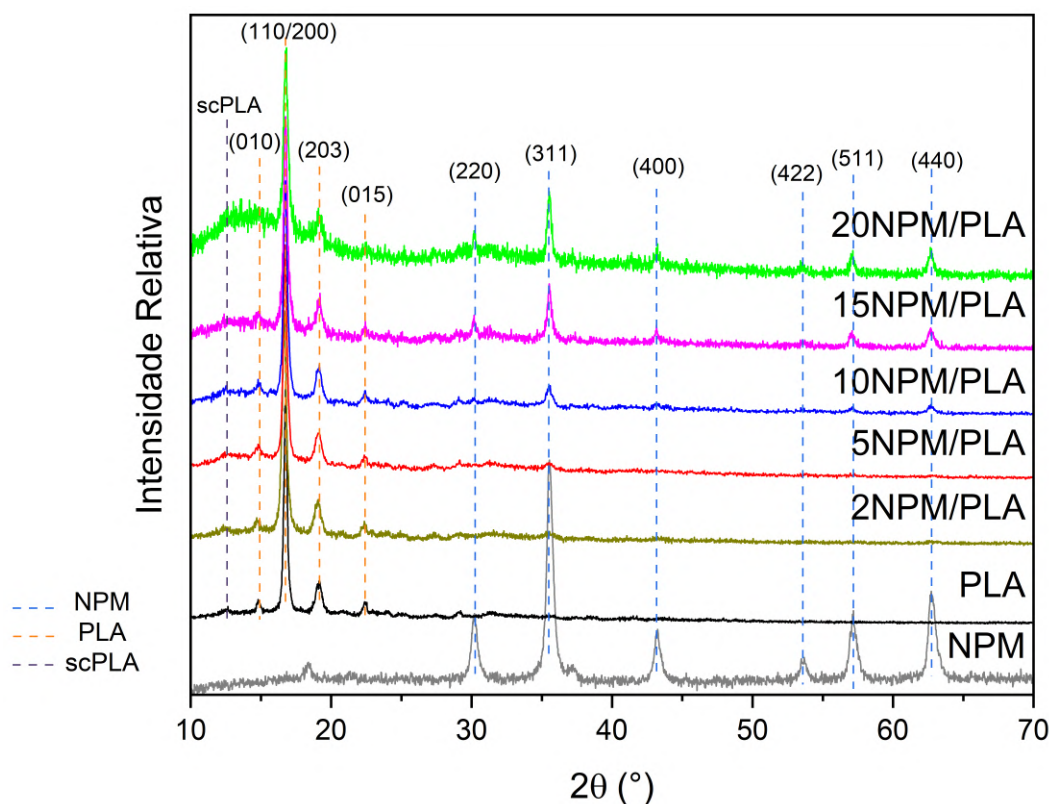
Figura 13: Espectros de FT-IR na faixa da ligação Fe–O das amostras de a) PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA e b) de NPM.



5.3 Difração de Raios X

O padrão de DRX do PLA (Figura 14) é típico de um homopolímero semicristalino de PLA com picos em $2\theta = 14,9^\circ$ (010), $16,8^\circ$ (110/200), $19,2^\circ$ (203) e $22,5^\circ$ (015) [9, 13]. Há também um pico de baixa intensidade em $2\theta = 12,6^\circ$ indicativo de PLA estereocomplexo (scPLA) [12]. O padrão da NPM apresenta picos característicos da estrutura espinélica invertida da magnetita (ICSD 26410), com picos em $2\theta = 18,5^\circ$ (111), $30,2^\circ$ (220), $35,5^\circ$ (311), $43,2^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422), $57,1^\circ$ (511) e $62,7^\circ$ (440) [71, 35].

Figura 14: Padrões de DRX das amostras de NPM, PLA e dos compósitos de NPM/PLA.



Os padrões de DRX dos compósitos apresentam tanto os picos característicos da magnetita quanto do PLA. Os picos em $2\theta = 35,5^\circ$ (311), $57,1^\circ$ (511) e $62,7^\circ$ (440) da magnetita são os mais intensos nos compósitos. Quanto aos picos do polímero, eles aparecem em todos os compósitos. Os picos de menor intensidade do PLA não são visíveis no compósito 20NPM/PLA.

Refinamento de Rietveld também foi realizado (Figura 15). O parâmetro de rede obtido pelo refinamento de Rietveld para a NPM foi de $8,3741 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, próximo a valores já reportados na literatura [72, 73]. Seu valor menor comparado a magnetita maciça ($8,39 \text{ \AA}$) deve-se ao fato de que nanopartículas puras de magnetita são instáveis e sua superfície é facilmente oxidada a maghemita [74, 21]. Quanto aos compósitos, o valor do parâmetro dos compósitos de 2 e 5% de magnetita fica mais próximo do valor da maghemita ($8,34 \text{ \AA}$), enquanto os valores para os outros compósitos se aproximam do da magnetita ($8,39 \text{ \AA}$) [21]. Percebe-se também que o parâmetro de rede aumenta com o aumento do tamanho do cristalito (Tabela 3). Nos compósitos com menores teores de magnetita, a presença do PLA possivelmente impediu o crescimento do cristal e contribuiu para a presença de vacâncias na rede cristalina ou para a sua distorção. Cadeias poliméricas podem prender e coordenar com íons de ferro e suas partículas, interferindo no crescimento do cristal [75]. Com o aumento de íons de ferro na síntese, a interação dos

íons com o polímero pode diminuir, permitindo maior difusão do cristal. Consequentemente, esses cristais possuem menos vacâncias e distorções, aproximando-se do valor de parâmetro de rede da magnetita pura.

Figura 15: Refinamento de Rietveld para as amostras de a) NPM e dos b) compósitos; c) parâmetros de rede para as amostras de NPM e dos compósitos.

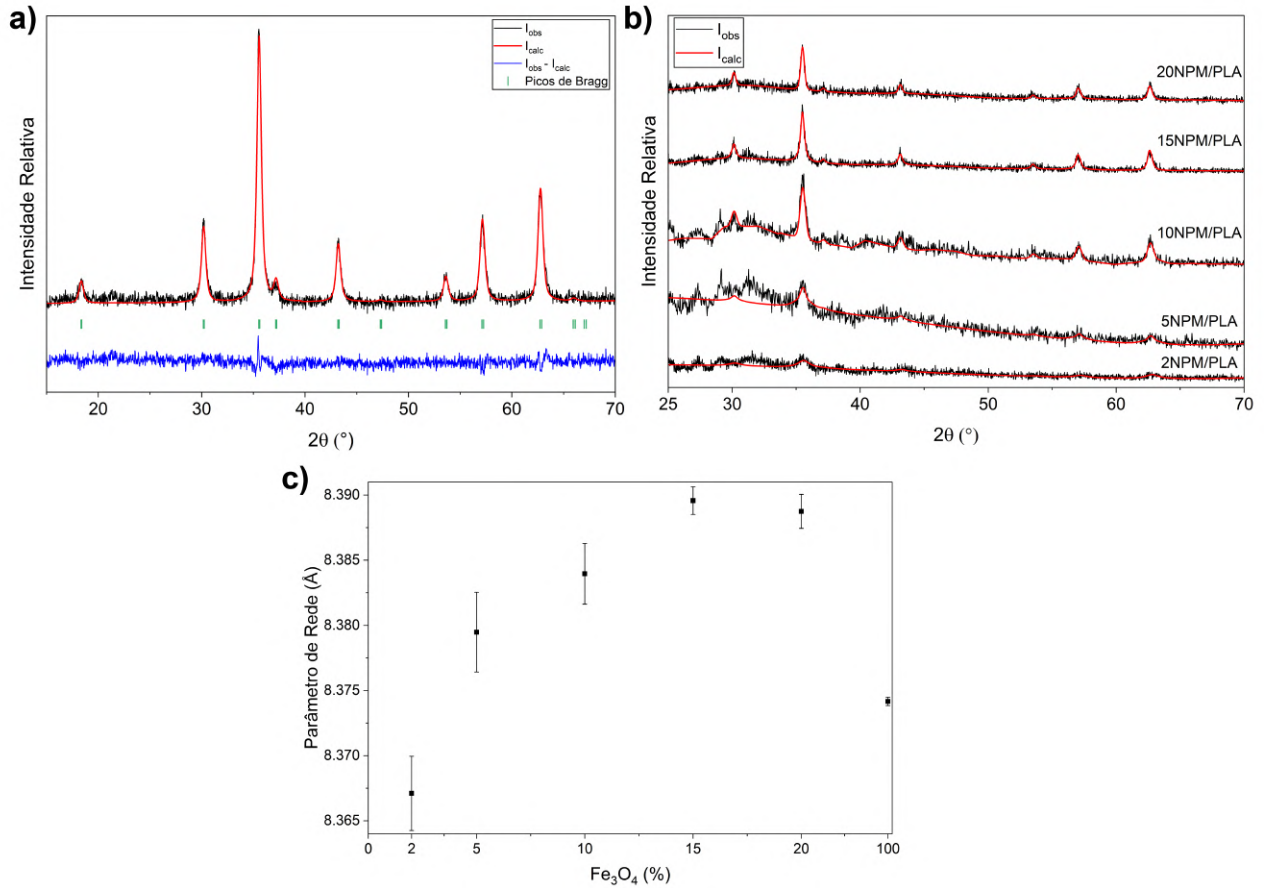


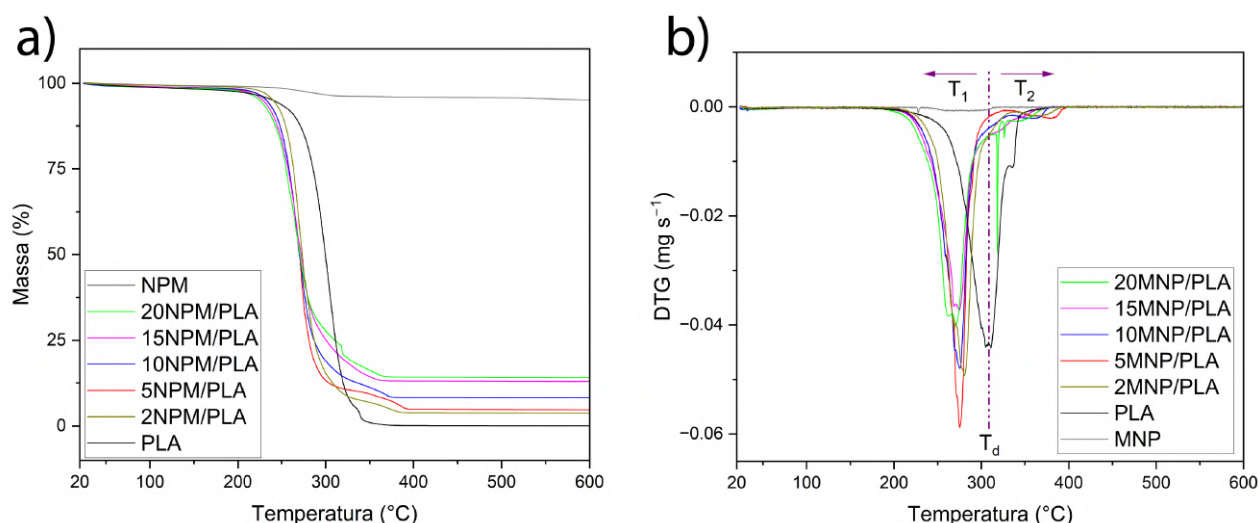
Tabela 3: Parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito para as amostras de NPM e dos compósitos a partir da equação de Scherrer com $K = 0,89$.

Material	Parâmetro de Rede (Å)	Tamanho (nm)
NPM	$8,3741 \pm 0,0003$	25
2NPM/PLA	$8,3671 \pm 0,0028$	9
5NPM/PLA	$8,3795 \pm 0,003$	12
10NPM/PLA	$8,3839 \pm 0,0023$	16
15NPM/PLA	$8,3896 \pm 0,001$	19
20NPM/PLA	$8,3887 \pm 0,0013$	24

5.4 Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica da NPM (Figura 16a) apresenta três perdas de massa que indica a dessorção de moléculas de água e de grupos hidroxilas da superfície da nanopartícula. Já a curva do PLA mostra que o polímero foi completamente degradado na faixa de temperatura, por causa da massa residual próxima de zero à temperatura de 600 °C. Ademais, não há perdas de massa abaixo de 200 °C, indicando que a remoção de água e dos solventes foram satisfatórias na síntese. Ainda, o PLA apresenta uma temperatura de máxima degradação (T_d) de 308 °C, como visto na Figura 16b.

Figura 16: Curvas de a) TG e b) DTG das amostras de NPM, PLA e dos compósitos de NPM/PLA em ar sintético.



As curvas de DTG (Figura 16b) dos compósitos apresentam duas regiões de perda de massa, uma abaixo de T_d do polímero (T_1) e outra acima (T_2). A perda de estabilidade térmica do polímero é devido à presença de ferro e de base (amônia) na síntese dos compósitos. Esses dois fatores contribuem para a aceleração da hidrólise e da degradação do PLA [76]. Já o ganho de estabilidade pode ter acontecido por causa de interações químicas, i.e. ligação de hidrogênio, e eletrostáticas entre o polímero e a nanopartícula [17, 77], e pela imobilização das cadeias poliméricas e dos produtos de degradação do polímero devido a essas interações [78]. As temperaturas de T_1 e T_2 podem ser vistas na Tabela 4. Todos os compósitos intermediários possuem T_1 na faixa de 276 °C. O compósito 2NPM/PLA apresenta uma T_1 acima dos compósitos intermediários (281 °C) e o 20NPM/PLA apresenta uma abaixo (271 °C). Quanto a T_2 , o compósito 5NPM/PLA apresenta o maior ganho de estabilidade e os compósitos com maior teor de magnetita apresentam o menor ganho.

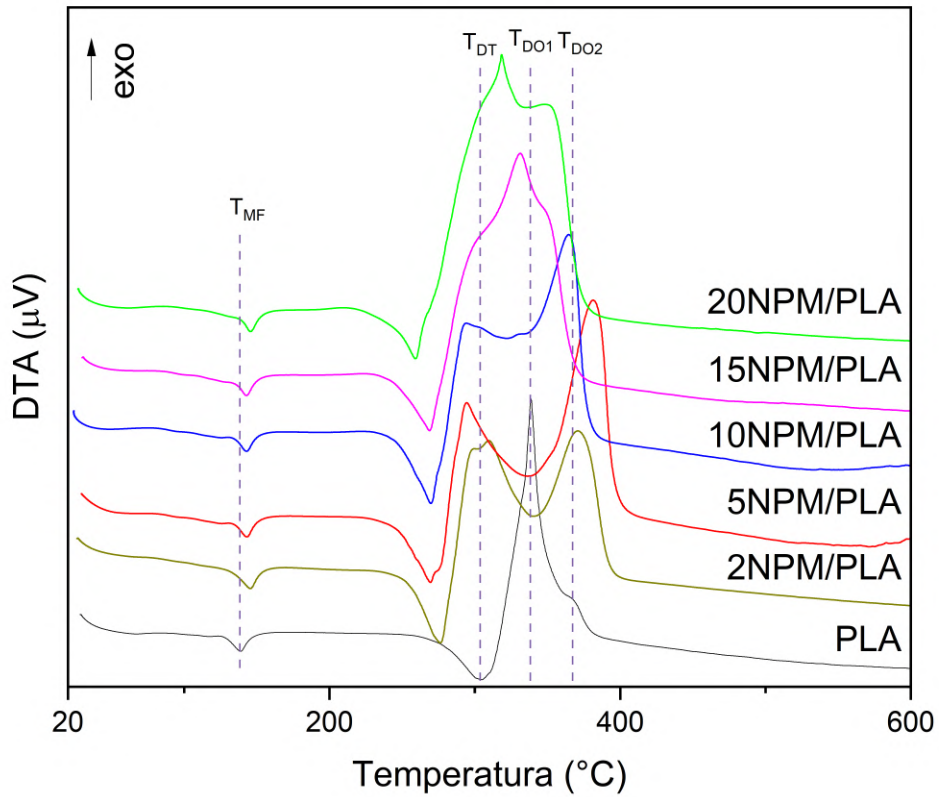
Tabela 4: Valores de T_1 , T_2 , teores de magnetita e diferença dos valores teóricos e reais dos compósitos de NPM/PLA.

Material	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Teor de magnetita (%)	Diferença (%)
PLA	308	-	0	-
2NPM/PLA	281	361	2,0	-0,5
5NPM/PLA	276	371	4,8	-0,2
10NPM/PLA	276	361	8,3	-1,7
15NPM/PLA	275	327	13,1	-1,9
20NPM/PLA	271	336	18,2	-1,8

Além disso, a degradação total do polímero a 600 °C permitiu que fosse possível calcular a massa de magnetita nos compósitos pela massa residual nas curvas de TG. O teor de magnetita dos compósitos está na Tabela 4. Percebe-se que a diferença entre o valor teórico e real de magnetita nos compósitos não foi mais do que 2% e, portanto, o método aquoso sonoquímico foi efetivo.

As curvas de DTA do polímero e dos compósitos (Figura 17) apresentam dois picos endotérmicos abaixo de 300 °C e dois exotérmicos acima de 300 °C. O primeiro pico endotérmico indica uma mudança de fase do polímero, i.e. fusão, e o segunda indica sua degradação térmica [79]. E os picos exotérmicos indicam a degradação termo-oxidativa do PLA [79]. A degradação do PLA ocorre por vários mecanismos [76]. Na termogravimetria, o principal mecanismo é a formação de macrorradicais no aquecimento [80]. O aquecimento em ar sintético então leva à termo-oxidação que gera novos radicais livres com a quebra das cadeias poliméricas até a degradação total do polímero [76].

Figura 17: Curvas de DTA das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA em ar sintético.



A temperatura de mudança de fase (T_{mf}) de todos os compósitos e do PLA ocorre na faixa da temperatura de fusão do PLA já reportada [45, 81, 82]. A T_{mf} de todos os compósitos ocorre em uma temperatura acima da do PLA puro. Isso acontece por causa das interações químicas e eletrostáticas mencionadas anteriormente. O efeito da magnetita em propriedades de fluido do PLA já foi documentado anteriormente, em que foi preciso aumentar a temperatura de extrusão para formar filamentos dos compósitos [53]. Já a temperatura de degradação térmica (T_{dt}) diminui com a adição de magnetita, corroborando a perda de estabilidade supracitada.

Quanto ao primeiro pico de degradação termo-oxidativa (T_{do1}), a temperatura nos compósitos é menor do que a do PLA puro. Porém, ao contrário dos outros fenômenos térmicos, a temperatura aumenta com a adição de magnetita. Isso sugere que a magnetita não está atuando apenas como um catalisador na degradação do PLA, mas também como uma barreira que limita a difusão de oxigênio e de calor no PLA. Portanto, uma maior quantidade de magnetita possui melhor capacidade de atuar como barreira no compósito. Esse fenômeno já foi descrito com nanoargila [78]. Ainda, a temperatura mais alta do compósito de 2NPM/PLA comparado com o de 5NPM/PLA deve ser porque a quantidade de magnetita é suficiente para diminuir as cadeias poliméricas, porém não suficiente para

atuar como um catalisador efetivo.

Já o segundo pico de degradação termo-oxidativa (T_{do2}), o compósito 5NPM/PLA apresenta uma temperatura acima da do polímero puro, enquanto os compósitos com maior teor de magnetita apresenta uma temperatura abaixo. Isso acontece provavelmente porque a magnetita no compósito de 5% prende os radicais livres gerados na degradação do polímero, retardando a degradação do PLA [83]. Porém, o efeito catalítico deve ser predominante nos compósitos 15NPM/PLA e 20NPM/PLA. Todas as temperaturas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Temperaturas de mudança de fase (T_{mf}), degração térmica (T_{dt}) e termo-oxidativa (T_{do1} e T_{do2}) para as amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.

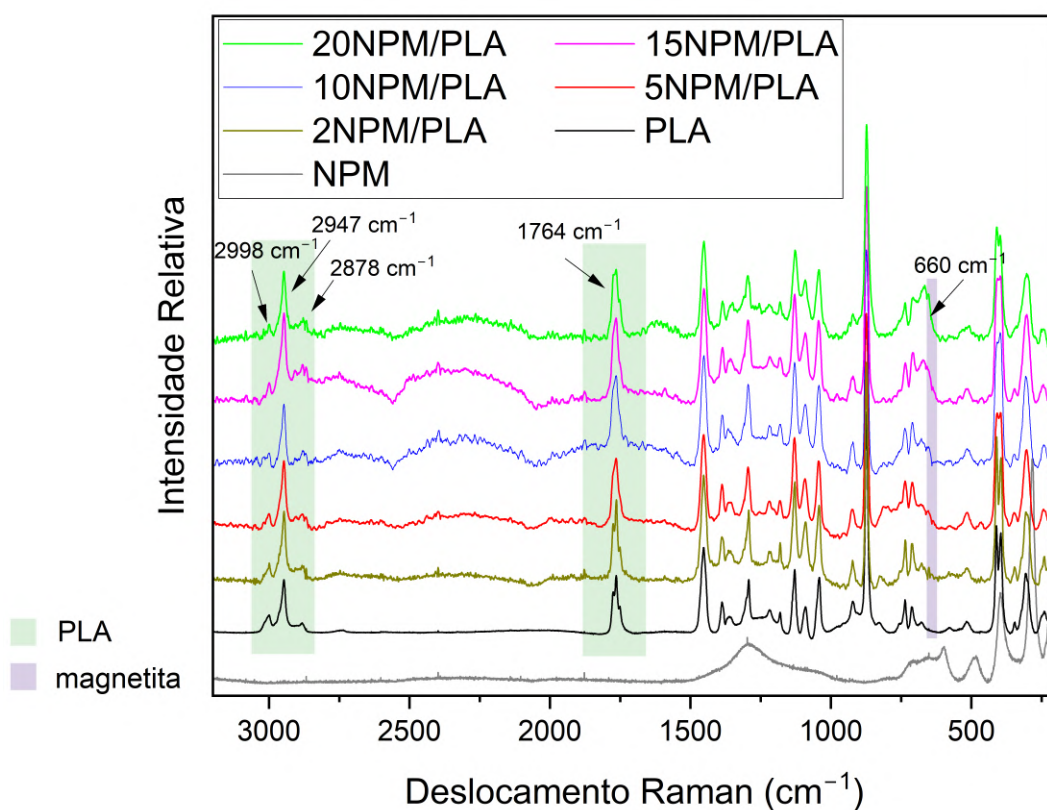
Material	T_{mf} (°C)	T_{dt} (°C)	T_{do1} (°C)	T_{do2} (°C)
PLA	139	305	338	366
2NPM/PLA	145	276	303	370
5NPM/PLA	143	269	294	381
10NPM/PLA	143	270	293	365
15NPM/PLA	143	269	311	331
20NPM/PLA	145	259	318	350

Percebe-se que na faixa de temperatura da T_d do PLA na curva de DTG, a degradação térmica é o principal fenômeno que contribui para a perda de massa do polímero. Nos compósitos, a faixa de temperatura T_1 também ocorre na faixa de degradação térmica, porém a perda de massa pela degradação termo-oxidativa torna-se mais aparente. A T_2 nos compósitos ocorre entre a T_{do1} e T_{do2} , assim, a presença da magnetita retarda a degradação termo-oxidativa do PLA.

5.5 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman)

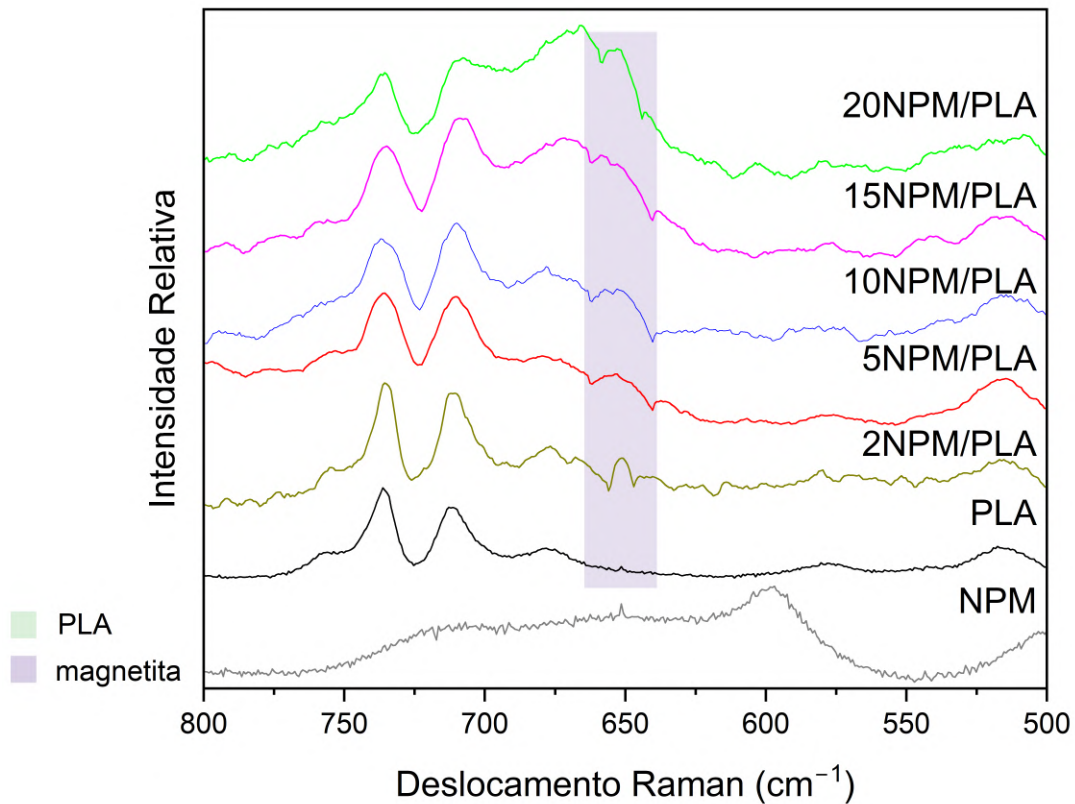
O espectro da magnetita pura (Figura 18) apresenta bandas características da hematita (Fe_2O_3) em 225 e 498 cm^{-1} , correspondendo aos modos A_{1g} , e em 247, 290 e 400 cm^{-1} , aos modos E_g , por causa da alta potência do laser [84, 85]. Os espectros do compósitos apresentam bandas características do PLA, entre eles três bandas em 3000 cm^{-1} , indicativos do estiramento dos grupos $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_3$, e a banda em 1764 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$. Os compósitos também possuem a banda característica de magnetita.

Figura 18: Espectros de FT-Raman das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA.



Como mostrado na Figura 19, os compósitos apresentam a banda em 650 cm⁻¹ correspondente ao modo A_{1g} da magnetita [84, 86, 87]. A intensidade dessa banda aumenta com a concentração de magnetita. O alargamento dessa banda nos compósitos pode ser atribuída a presença de maghemita (γ -Fe₂O₃), que comumente alarga essa banda da magnetita [33]. Como a magnetita é facilmente oxidada a hematita em potências acima de 1 mW [88, 89], é possível inferir que o polímero reveste a nanopartícula, protegendo-a da oxidação e melhorando sua estabilidade.

Figura 19: Espectros de FT-Raman das amostras de PLA e dos compósitos de NPM/PLA na faixa de 500-800 cm^{-1} .

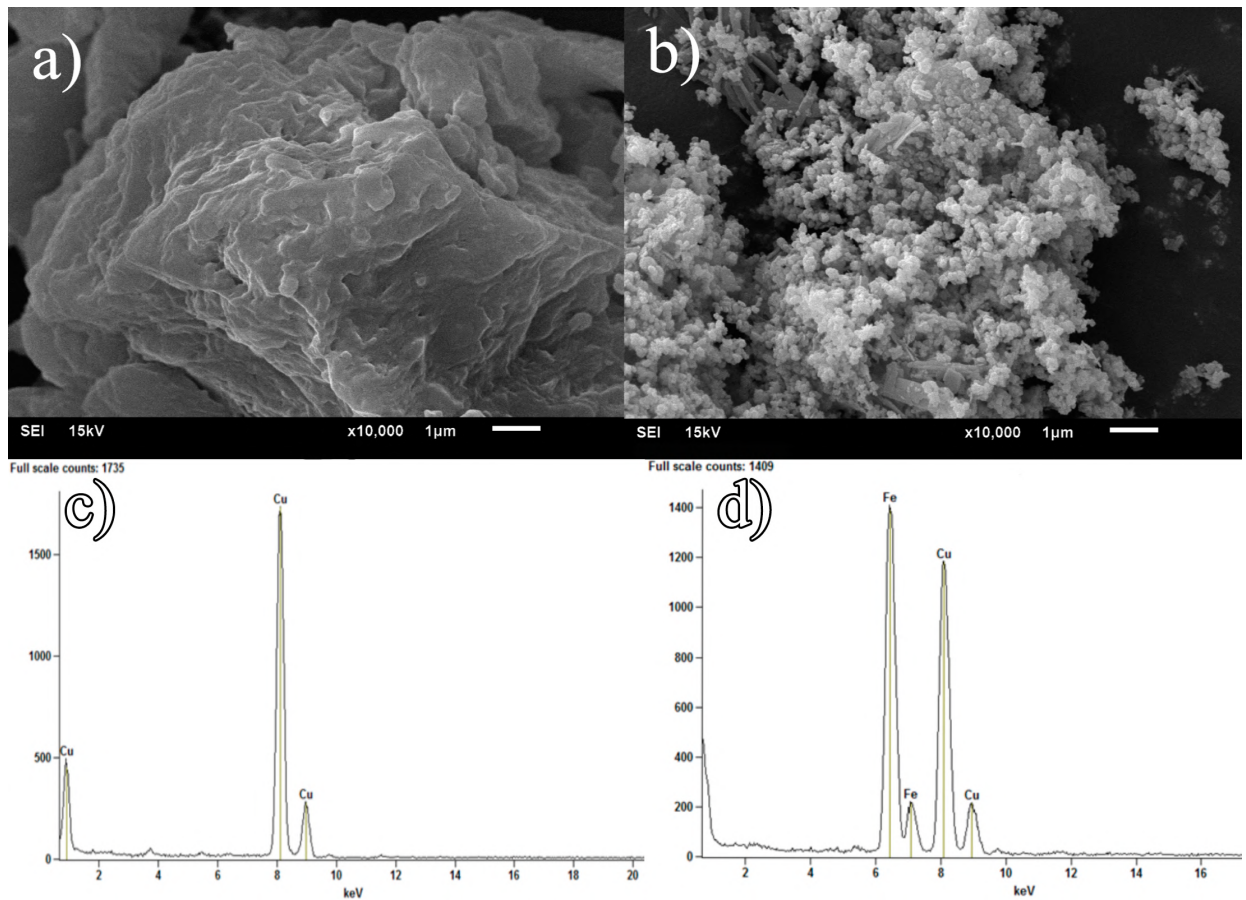


5.6 Análises Microscópicas

5.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia de PLA (Figura 20a) mostra um bloco com superfície irregular porém homogênea do polímero. A imagem da magnetita (Figura 20b) apresenta várias nanopartículas aglomeradas com formato principalmente esférico. A análise elementar por EDX do PLA (Figura 20c) apresenta apenas picos de cobre da preparação da amostra, assim o polímero sintetizado não apresenta impurezas. A análise da NPM (Figura 20d) confirma a presença de ferro na magnetita.

Figura 20: Micrografias de MEV das amostras de a) PLA e b) de NPM. Análise elementar por EDX das amostras de c) PLA e d) de NPM. Picos de cobre são provenientes da preparação da amostra.



As micrografias dos compósitos (Figura 21) retrata a dispersão da magnetita no bloco de PLA. É visível que uma maior concentração de magnetita leva a uma maior aglomeração do óxido na matriz polimérica. Em estudos anteriores do grupo [17], o compósito com 33% de magnetita mostrou maiores agregações da nanopartícula no bloco do PLA. Portanto, maiores concentrações de magnetita resulta em uma pior dispersão da magnetita no polímero. Análise elementar por EDX (Figura 22) confirma a presença de magnetita nos compósitos com picos de Fe em todos os compósitos. Esses picos aumentam em intensidade com o aumento da concentração de magnetita.

Figura 21: Micrografias de MEV das amostras dos compósitos a) 2NPM/PLA, b) 5NPM/PLA, c) 10NPM/PLA, d) 15NPM/PLA e e) 20NPM/PLA.

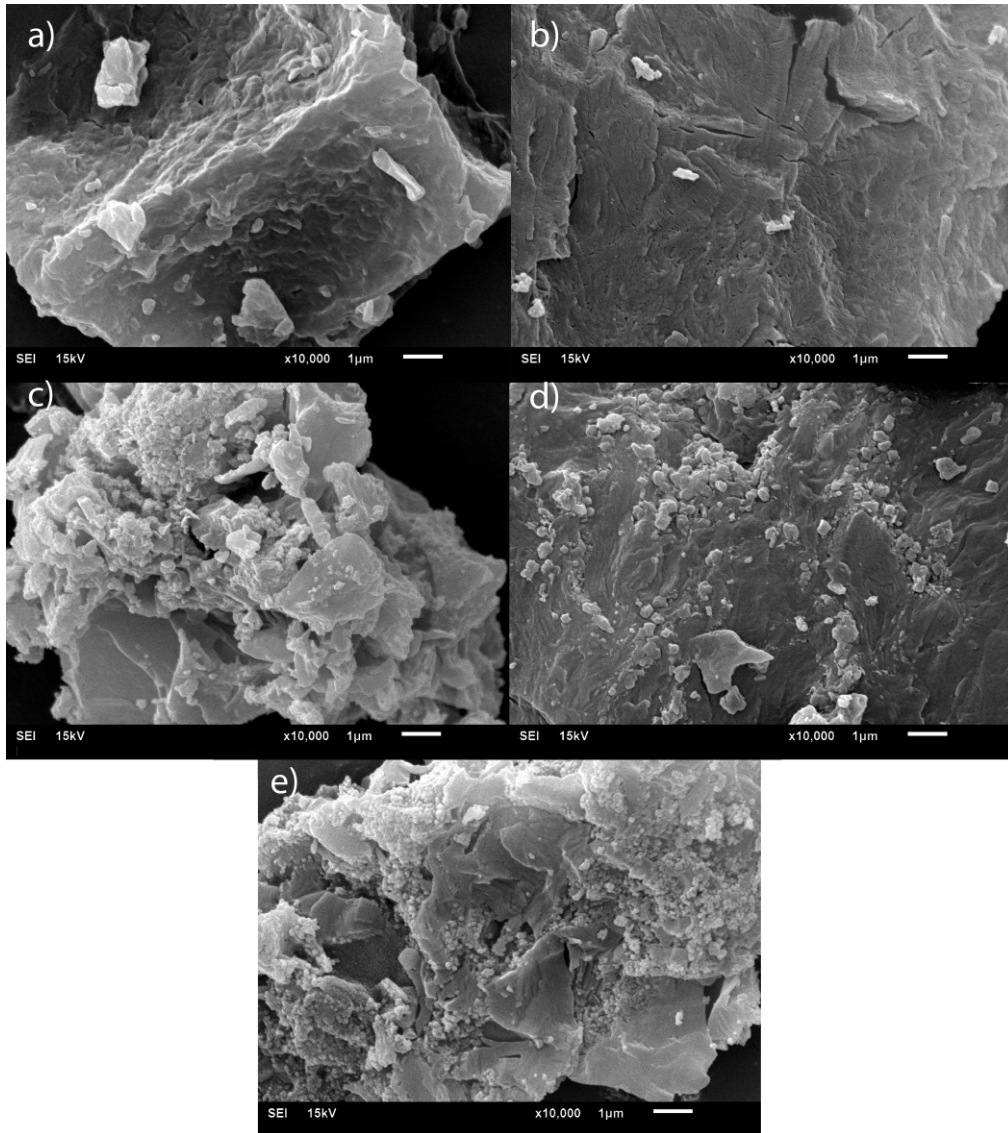
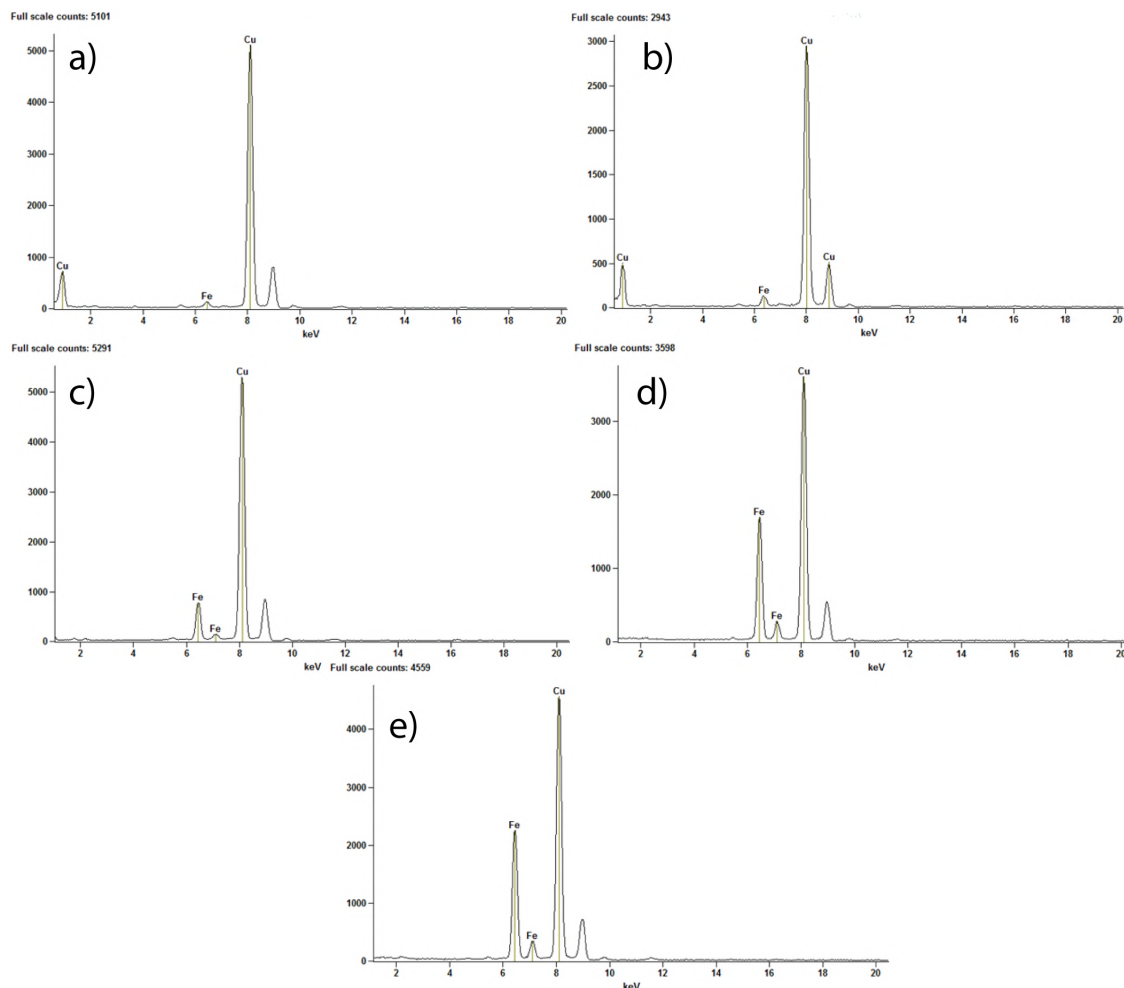


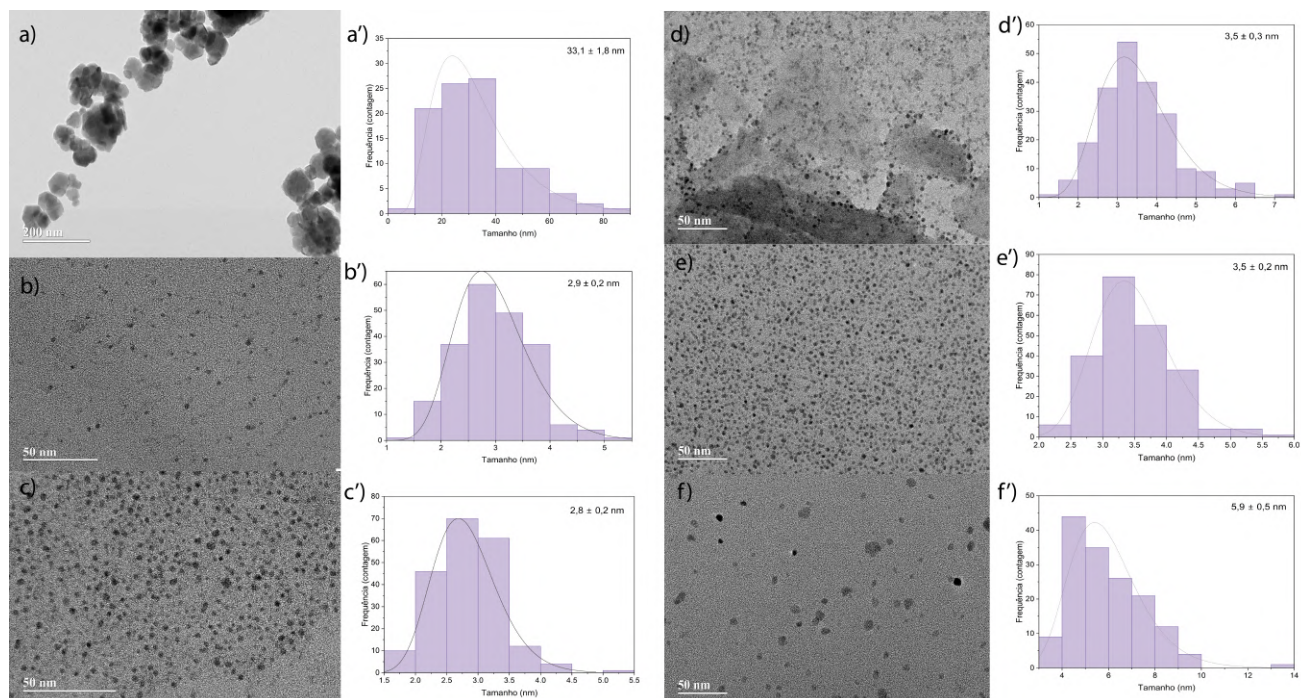
Figura 22: Análise elementar por EDX das amostras dos compósitos a) 2NPM/PLA, b) 5NPM/PLA, c) 10NPM/PLA, d) 15NPM/PLA e e) 20NPM/PLA. Picos de cobre são provenientes da preparação da amostra.



5.6.2 Microscopia Elêtrônica de Transmissão (MET)

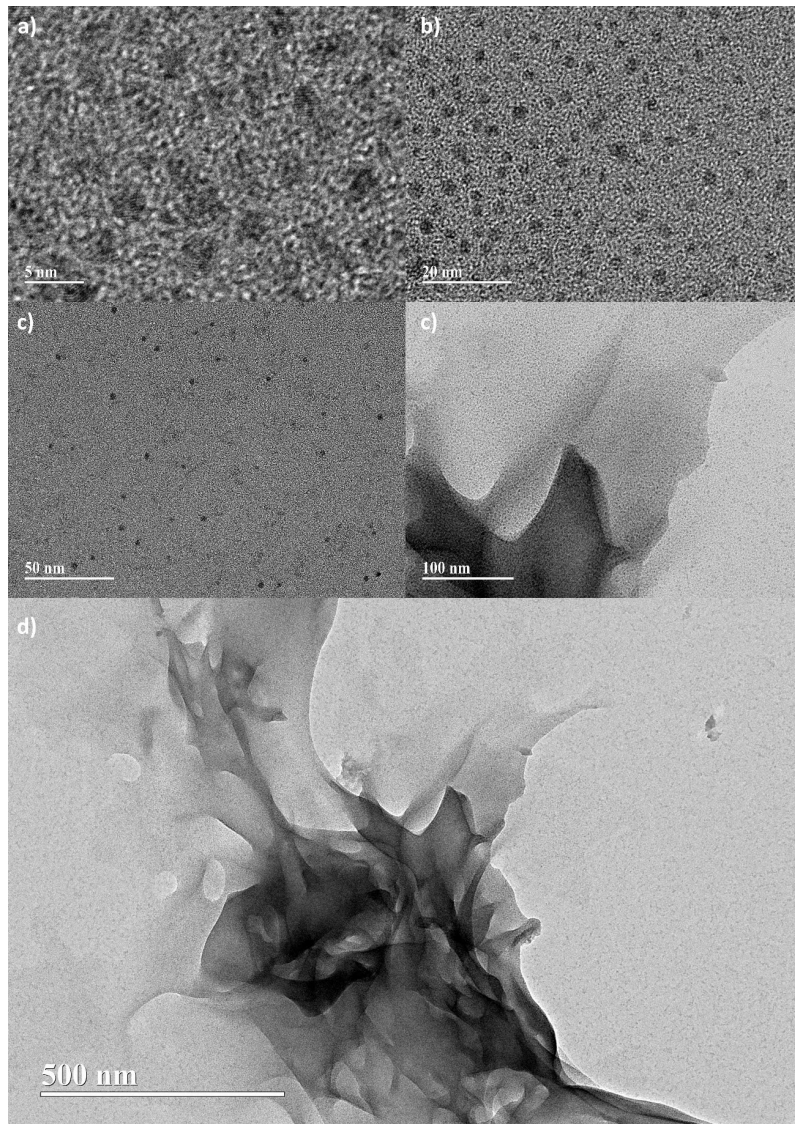
A análise por MET da nanopartícula (Figura 23a) revela partículas principalmente esféricas, porém aglomeradas por causa da falta de surfactante na síntese. Já a análise dos compósitos (Figura 23b-f), revela regiões com boa dispersão da magnetita, com formato principalmente esférico, menores regiões de aglomeração e uma distribuição de tamanho mais uniforme.

Figura 23: Micrografias de MET das amostras de a) NPM, b) 2NPM/PLA, c) 5NPM/PLA, d) 10NPM/PLA, e) 15NPM/PLA e f) 20NPM/PLA, e seus respectivos histogramas de tamanho de partícula (a'-f').



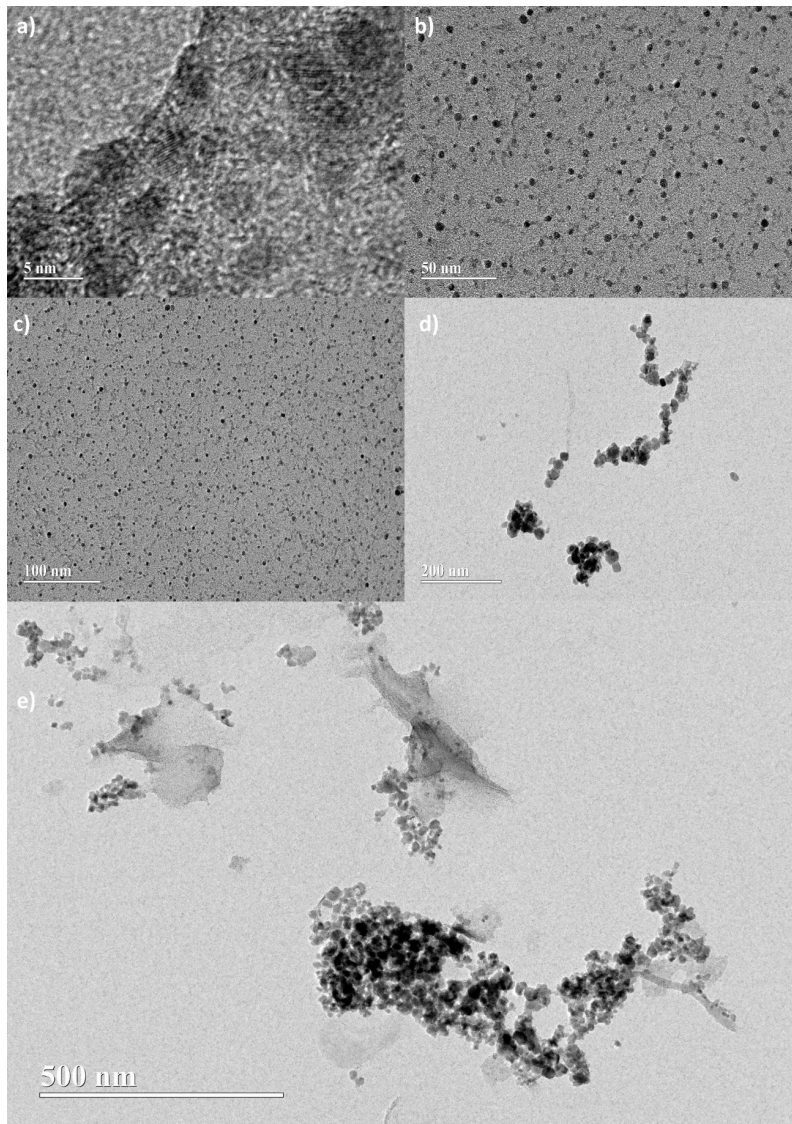
O compósito 2NPM/PLA apresenta um tamanho uniforme (Figura 23b') e não possui regiões de aglomeração (Figura 24) nas figuras analisadas. O alto grau de dispersão das nanopartículas sugere a presença de interações entre a magnetita e o polímero, como ligação de hidrogênio, interações eletrostáticas e ancoragem física.

Figura 24: Micrografias de MET da amostra de 2NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 20 nm, c) 50 nm, d) 100 nm e e) 500 nm.



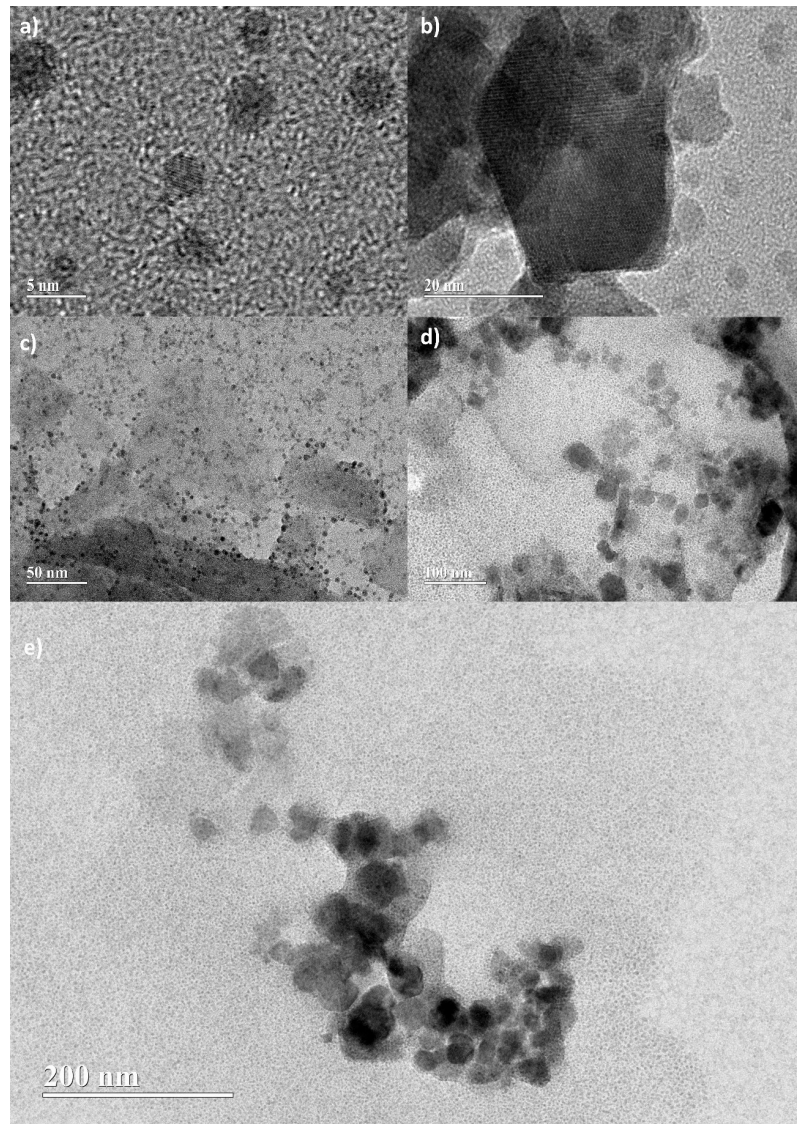
O compósito 5NPM/PLA apresenta um bom tamanho médio de partícula (Figura 23c'), porém ele possui algumas regiões de aglomeração (Figura 25). É possível perceber um anel luminoso ao redor de nanopartículas individuais (Figura 25b,c), corroborando a interação partícula-polímero e a hipótese de revestimento do PLA da nanopartícula mencionadas anteriormente.

Figura 25: Micrografias de MET da amostra de 5NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 50 nm, c) 100 nm, d) 200 nm e e) 500 nm.



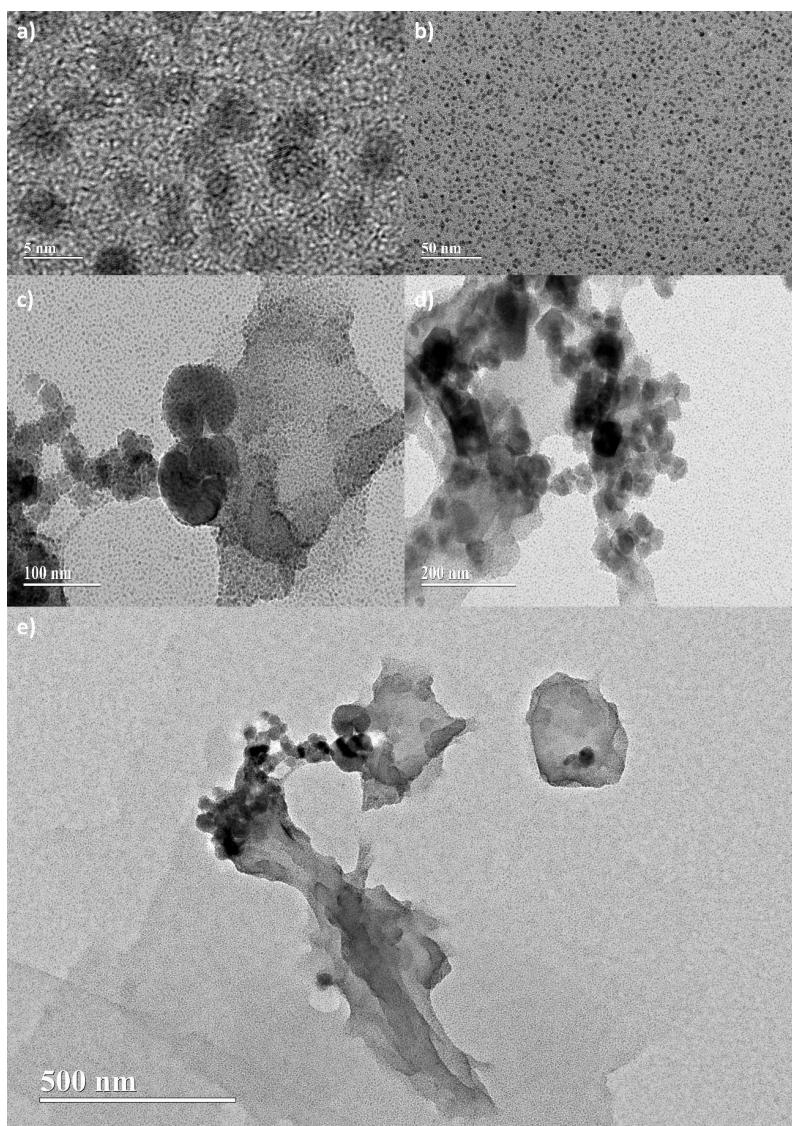
O compósito 10NPM/PLA já apresenta um tamanho médio maior (Figura 23d') e mais irregularidade morfológica e aparição de aglomerações em maior quantidade (Figura 26). Apesar disso, o controle nuclear ainda aparenta estar controlado, porém a uniformidade morfológica começa a ser comprometida.

Figura 26: Micrografias de MET da amostra de 10NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 20 nm, c) 50 nm, d) 100 nm e e) 200 nm.



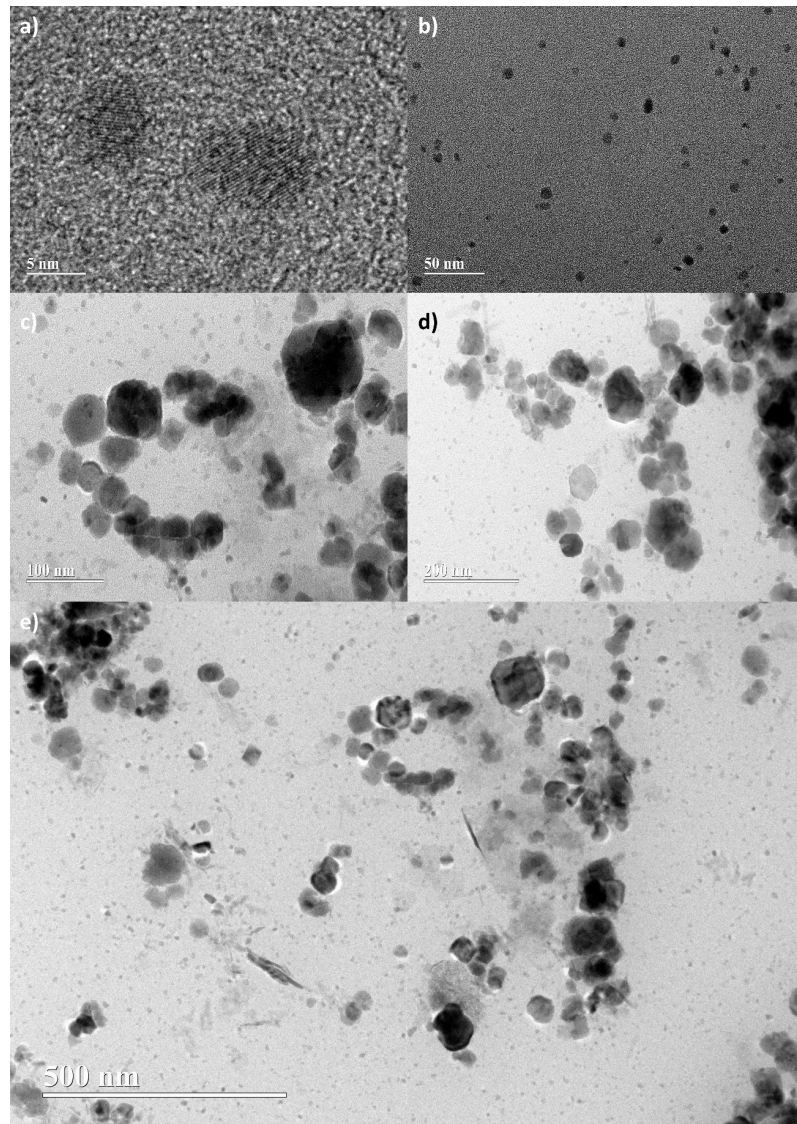
O compósito 15NPM/PLA apresenta um tamanho médio semelhante ao do compósito 10NPM/PLA (Figura 23e'), porém já é notável a maior densidade de partículas na matriz polimérica (Figura 27), sugerindo uma separação parcial das fases ou acomodação limitada na matriz.

Figura 27: Micrografias de MET da amostra de 15NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 50 nm, c) 100 nm, d) 200 nm e e) 500 nm.



Já no composto 20NPM/PLA, percebe-se que o tamanho médio das partículas aumenta de forma drástica (Figura 23f'), e há uma maior presença perceptível de várias regiões de aglomeração (Figura 28). Assim, as análises dos compostos 15NPM/PLA e 20NPM/PLA indica que a adição de concentrações mais altas de magnetita compromete o controle de nucleação da magnetita e a eficiência de dispersão na matriz polimérica. Podendo, portanto, comprometer as propriedades mecânicas, magnéticas e funcional dos compostos.

Figura 28: Micrografias de MET da amostra de 20NPM/PLA em diferentes níveis de magnificação: a) 5 nm, b) 50 nm, c) 100 nm, d) 200 nm e e) 500 nm.



A análise das micrografias de MET apoiam a hipótese levantada na espectroscopia Raman de que o PLA reveste a nanopartícula, isso é consistente com estudos anteriores do grupo [17]. O revestimento da nanopartícula é extremamente importante porque melhora a estabilidade coloidal do composto e reduz a tendência de aglomeração das nanopartículas [9, 64], além da melhora na estabilidade oxidativa mencionada anteriormente.

5.7 Análise Textural

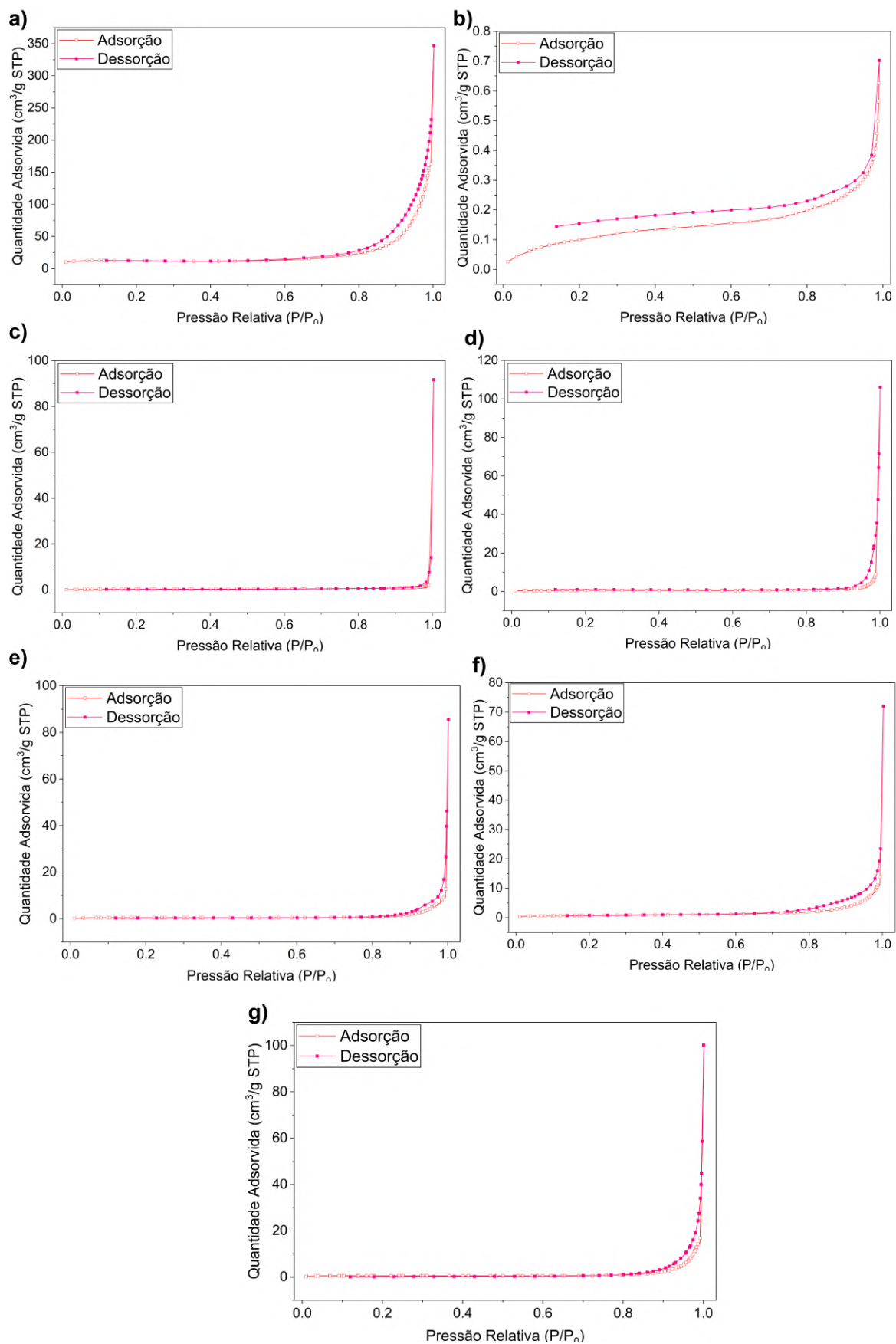
As características texturais de um material influenciam consideravelmente na sua estrutura e reatividade [90]. Assim, tais características foram analisadas nos materiais (Figura 29 e Tabela 6). A magnetita sintetizada apresentou características similares às aquelas previamente reportadas na literatura [70, 21]. Pela classificação da IUPAC [91], as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da magnetita correspondem principalmente a uma isoterma do tipo IV(a) com uma histerese tipo H1. A NPM possui uma estrutura mesoporosa, com a área superficial específica de $41,5 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo que cerca de 25% é microporo. Do total de volume do poro ($0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$), apenas 3% é atribuído a microporos.

Tabela 6: Algumas propriedades texturais das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.

Material	$S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)}^a$	$S_{micro} \text{ (m}^2/\text{g)}^b$	$V_p \text{ (cm}^3/\text{g)}^c$	$V_{micro} \text{ (cm}^3/\text{g)}^d$
NPM	41,5	10,7	0,15	0,0047
PLA	0,4	0	0	0
2NPM/PLA	0,9	0	0,01	0
5NPM/PLA	2,3	1,4	0,04	0,0005
10NPM/PLA	1,6	1,3	0,02	0,0005
15NPM/PLA	2,0	1,4	0,02	0,0002
20NPM/PLA	2,1	2,2	0,04	0,0008

^a área superficial específica obtida pelo método BET na faixa P/Po entre 0,01 e 0,1. ^b área superficial microporosa obtida pelo método t-plot. ^c Volume total de poro calculado pela quantidade de gás adsorvido em P/Po = 0,98. ^d Volume de microporo calculado pelo método t-plot.

Figura 29: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para: a) NPM, b) PLA, c) 2NPM/PLA, d) 5NPM/PLA, e) 10NPM/PLA, f) 15NPM/PLA e g) 20NPM/PLA.



O PLA exibe uma mistura de isoterma do tipo II e do tipo IV(a) com histerese do tipo H3, já que a curva de adsorção se assemelha a uma isoterma do tipo II. Esse tipo de curva é associado a agregados não rígidos em partículas em forma de placa e com a presença de macroporos [91, 92]. A área superficial específica extremamente baixa ($0,4 \text{ m}^2/g$) com a falta de microporos e de volume de poros confirma que o polímero é basicamente não-poroso. O compósito 2NPM/PLA se assemelha ao polímero com a área superficial específica baixa ($0,9 \text{ m}^2/g$) e a falta de microporos. Assim, uma pequena adição de magnetita não modifica a textura do PLA de forma significativa.

Os nanocompósitos, com exceção do 2NPM/PLA, apresentam isotermas com baixa capacidade de adsorver N_2 , com áreas superficiais específicas baixas (cerca de $2,1 \text{ m}^2/g$). As isotermas são semelhantes a isotermas do tipo II, característica de materiais não porosos ou adsorventes macroporosos [91]. A pequena curvatura e ausência de um “ponto B” bem definido na isoterma indica uma sobreposição de uma cobertura monocamada e o início de uma adsorção multicamada. A presença de uma curva de histerese expõe características de uma isoterma do tipo IV(a) com histerese do tipo H3, indicando uma rede de macroporos não preenchidos totalmente com condensado. Ainda, o aumento do volume total de poro de $0,03 \text{ cm}^3/g$ comparado ao do PLA puro ($0 \text{ cm}^3/g$) demonstra a incorporação da NPM na matriz polimérica. Esse comportamento é encontrado em outros compósitos de PLA com outros materiais [93, 94].

A incorporação da magnetita à matriz de PLA, portanto, resultou em um pequeno aumento na área superficial total dos compósitos, com o máximo sendo $2,3 \text{ m}^2/g$. Isso confirma que apenas uma pequena fração da superfície da NPM mantém acessível, indicando uma dispersão parcial bem-sucedida na matriz. Esse fenômeno é comum em compósitos poliméricos em que a matriz possui baixa porosidade e o outro material é altamente poroso [93, 94]. A redução significativa na área acessível da NPM pode ser devido ao encapsulamento parcial da nanopartícula pelo polímero, bloqueio de poros e à aglomeração das partículas. Todos esses acontecimentos diminuem a exposição da superfície da NPM ao gás adsorvente durante a mensuração, diminuindo assim sua contribuição à área superficial total do compósito.

5.8 Análise Magnética

A magnetização (M) por campo magnético aplicado (H) para a NPM de magnetita pura, medida em 5 K e 300 K, pode ser vista na Figura 30a. Os valores de magnetização de saturação (M_S) para NPM é de $65,1 \text{ emu g}^{-1}$ a 5 K e $58,6 \text{ emu g}^{-1}$ a 300 K. Esses valores são menores do que para a magnetita maciça (cerca de 90 emu g^{-1}) [95, 96], isso sugere a formação de uma fase de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a ocorrência de desordem magnética na superfície da partícula. A curva de histerese também mostra uma coercitividade (H_C)

de 338 Oe a 5 K e de 108 Oe a 300 K. A adição da magnetita, ainda, na matriz de PLA faz com que as propriedades magnéticas mudem progressivamente (Figura 30b,c). Percebe-se uma tendência de aumento de M_S proporcional a concentração de magnetita no compósito. A amostra de 2NPM/PLA possui um valor muito baixo de M_S de $1,8 \text{ emu g}^{-1}$ a 5 K e $0,6 \text{ emu g}^{-1}$ a 300 K, enquanto a amostra de 20NPM/PLA possui M_S de $13,7 \text{ emu g}^{-1}$ a 5 K e $11,6 \text{ emu g}^{-1}$ a 300 K (Tabela 7). Mais interessante, o compósito de 2NPM/PLA a 300 K apresenta um valor de coercitividade igual a zero. Isso implica que a partícula está em um estado tipo superparamagnético que leva à remanência e coercitividade nulas. Em contraste, com o aumento do conteúdo de NPM, o valor da coercitividade aumenta, indicando uma mudança para um comportamento ferrimagnético estável. Isso possivelmente acontece por causa do aumento do tamanho da partícula e das interações entre partículas devido a concentrações maiores de magnetita.

Figura 30: Curvas de magnetização (M) como função do campo magnético aplicado (H) para as amostras: a) de NPM, em 5 K e 300 K, b) dos compósitos, em 5 K e c) dos compósitos, em 300 K.

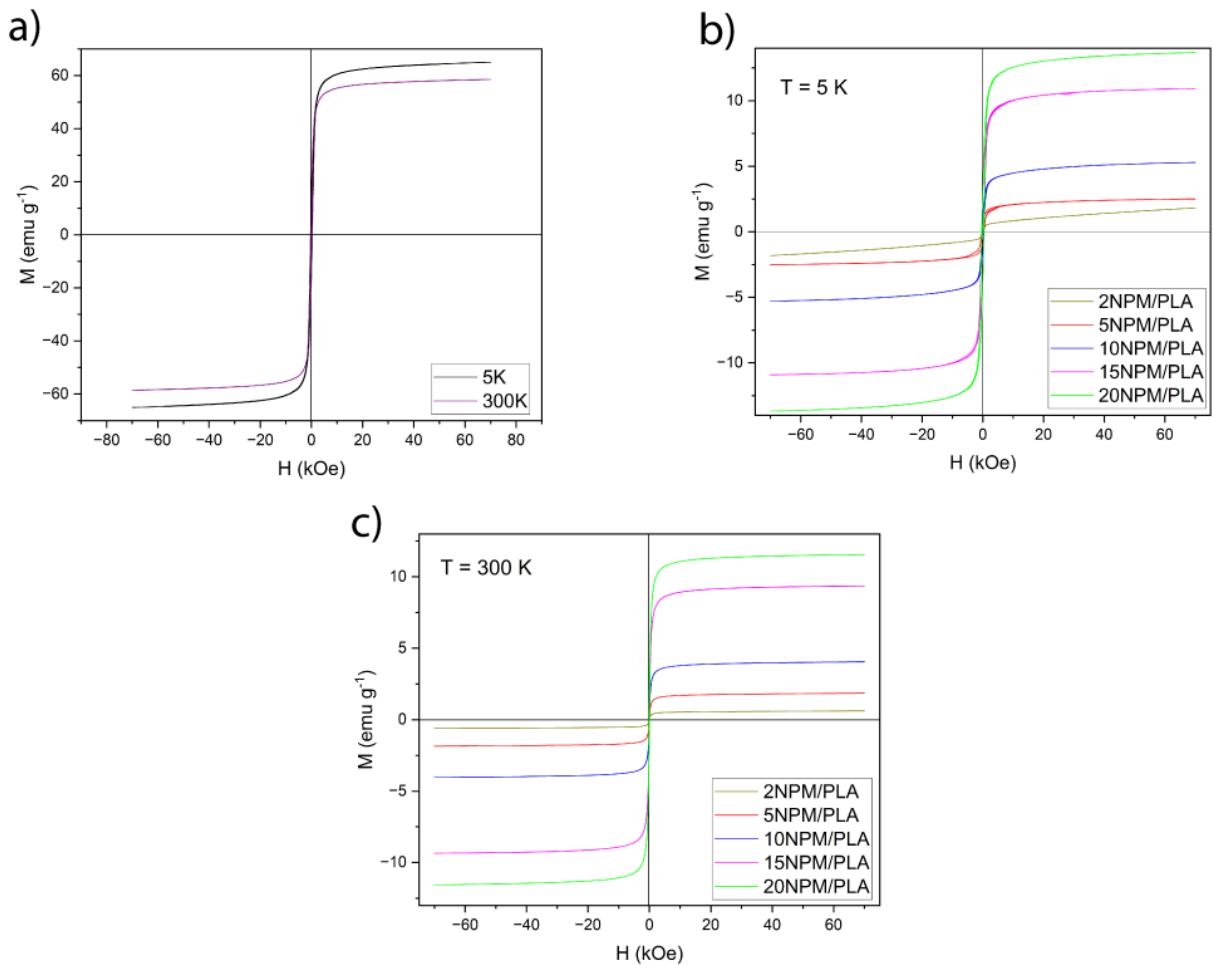
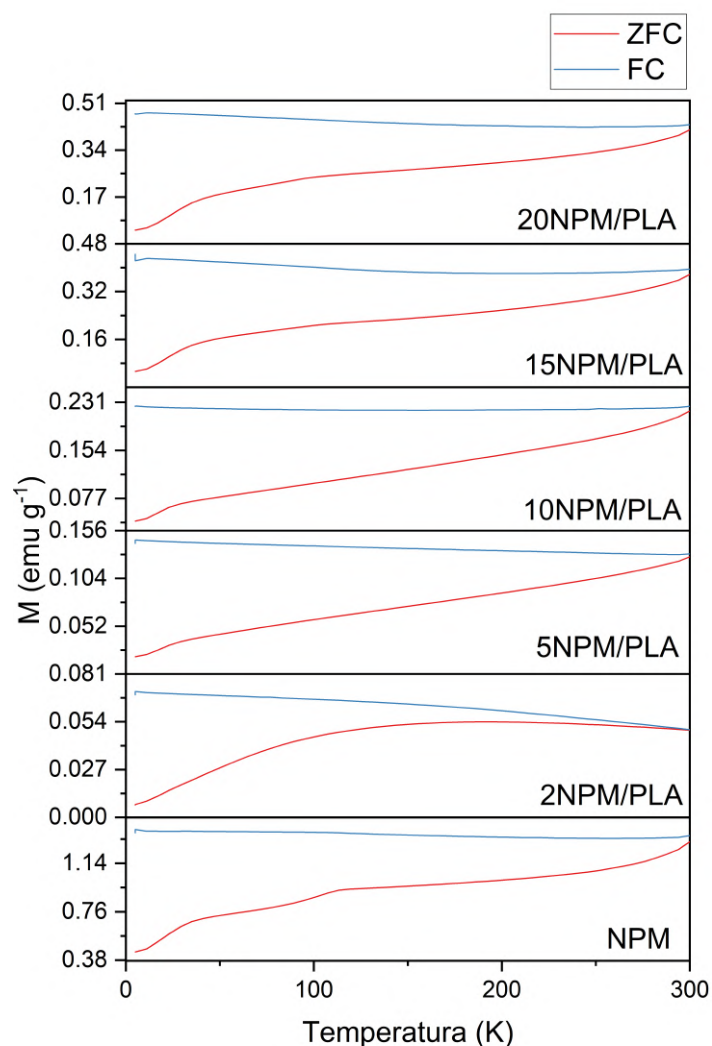


Tabela 7: Parâmetros obtidos da análise magnética das amostras de PLA, NPM e dos compósitos de NPM/PLA.

Material	H_C (5 K)	H_C (300 K)	M_S (5 K)	M_S (300 K)
NPM	339	108	65,1	58,6
2NPM/PLA	237	0	1,8	0,6
5NPM/PLA	411	38	2,5	1,9
10NPM/PLA	313	46	5,3	4,1
15NPM/PLA	403	78	10,9	9,4
20NPM/PLA	403	59	13,7	11,6

A Figura 31 apresenta as curvas de magnetização ZFC e FC para a NPM e os compósitos. Essas medidas ajudam na compreensão do comportamento termomagnético e o grau de interações magnéticas entre as partículas. O compósito 2NPM/PLA apresenta um comportamento distinto, com a presença de um máximo bem definido na curva ZFC próximo de 200 K, indicativo de uma temperatura de bloqueio (T_B), típica de comportamento superparamagnético em partículas com interação fraca. Isso é consistente com a zero coercitividade a 300 K. Nos outros compósitos, as curvas de ZFC não apresentam um máximo e a irreversibilidade das curvas de ZFC e FC persistem até a temperatura de 300 K. Isso corrobora os achados nas curvas de M vs H e sugere a ocorrência de interações partícula-partícula fortes em compósitos com altas concentrações de NPM.

Figura 31: Curvas de magnetização ZFC e FC obtidas com um campo magnético de 30 Oe para as amostras de NPM e dos compósitos de NPM/PLA.



6 Conclusão

A síntese aquosa sonoquímica mostrou-se eficiente para a síntese de nanocompósitos de PLA com magnetita com proporções de magnetita de 2,5 a 20%, mostrado pela diferença menor que 2% em todos os compósitos entre o valor real e teórico.

O PLA sintetizado pela policondensação direta do ácido lático foi confirmado como um homopolímero, pela análises de RMN e DRX. Apesar do reagente ser uma mistura racêmica de ácido lático, o PLA obtido é majoritariamente do isômero L. Análises termogravimétricas permitiram identificar a temperatura de T_d do polímero de 308 °C. Ainda, a curva de DTA do PLA mostrou que a mudança de fase do polímero ocorre em 139 °C e que sua degradação ocorre em três etapas, uma térmica e duas oxidativas.

A análise por FT-IR, FT-Raman e DRX permitiu a confirmação das fases de PLA e de magnetita no compósito, além de ser possível observar uma possível fase de magnetita. FT-Raman ainda permitiu inferir que o PLA revestiu a nanopartícula, melhorando sua estabilidade oxidativa, corroborado pelas análises de MET. Ainda, a presença de magnetita retarda a mudança de fase do polímero, porém diminui a estabilidade térmica do PLA. A magnetita também retarda a degradação termo-oxidativa do PLA.

As microscopias de varredura e transmissão permitiram visualizar que as nanopartículas estão dispersas na matriz de PLA. Porém essa dispersão piora com o aumento de carga de magnetita. O aumento de magnetita no compósito também leva a tamanhos de partículas maiores e menos uniformes. Ainda, maiores porcentagens de magnetita comprometem a nucleação do óxido e a sua dispersão.

A análise textural por adsorção-dessorção de N_2 foi capaz de corroborar o revestimento da nanopartícula pelo PLA com a diminuição da área superficial específica da magnetita. A análise magnética permitiu caracterizar o compósito 2NPM/PLA como superparamagnético e os outros como ferrimagnéticos.

7 Perspectiva

Tanto o PLA quanto a magnetita são estudados para aplicações em tratamento de feridas, crônicas ou agudas. O PLA possui características desejadas como boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e estabilidade [97]. A magnetita possui comportamento antimicrobiano, inibindo o crescimento de leveduras e bactérias [34]. A presença da magnetita no tratamento também permite a aplicação de outros tratamentos com o uso de um campo magnético externo [56]. Ainda, a própolis, resina usada por abelhas para proteger a colmeia, possui propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias e analgésicas que estão mostrando-se promissoras no tratamento de feridas [98, 99, 100, 101].

Assim, o compósito 5NPM/PLA foi sintetizado na presença da própolis. Ele foi escolhido por apresentar comportamento térmico semelhante ou superior ao PLA puro, além de exibir boa dispersão da magnetita. Estudos preliminares (Apêndice 9) mostram a presença da própolis no compósito, com comportamento térmico semelhante a ele.

8 Referências

- 1 ALI, S. S. et al. Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review. *Environmental Science and Ecotechnology*, v. 15, p. 100254, jul. 2023. ISSN 2666-4984.
- 2 YU, B. et al. Preparation and properties of poly (lactic acid)/magnetic Fe₃ O₄ composites and nonwovens. *RSC Advances*, v. 7, n. 66, p. 41929–41935, 2017. ISSN 2046-2069.
- 3 BALLA, E. et al. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 11, p. 1822, jan. 2021. ISSN 2073-4360.
- 4 KULKARNI, R. K. et al. Polylactic Acid for Surgical Implants. *Archives of Surgery*, v. 93, n. 5, p. 839–843, nov. 1966. ISSN 0004-0010.
- 5 KESHTA, B. E. et al. State of the art on the magnetic iron oxide Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and applications in wastewater treatment. *Results in Chemistry*, v. 7, p. 101388, jan. 2024. ISSN 22117156.
- 6 SALMANIAN, G.; Hassanzadeh-Tabrizi, S. A.; KOUPAEI, N. Magnetic chitosan nanocomposites for simultaneous hyperthermia and drug delivery applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 184, p. 618–635, ago. 2021. ISSN 0141-8130.
- 7 GHAZI, R. et al. Iron oxide based magnetic nanoparticles for hyperthermia, MRI and drug delivery applications: A review. *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 15, p. 11587–11616, abr. 2025. ISSN 2046-2069.
- 8 WANG, H.-T. et al. In Vitro Biocompatibility, Radiopacity, and Physical Property Tests of Nano-Fe₃O₄ Incorporated Poly-l-lactide Bone Screws. *Polymers*, v. 9, n. 6, p. 191, maio 2017.
- 9 BAKINA, O. V. et al. Core–Shell Fe-Fe₃O₄ Nanoparticles for Synthesizing PLA Composites with Low Toxicity and High Radiopacity. *Physical Mesomechanics*, v. 25, n. 3, p. 270–278, jun. 2022. ISSN 1990-5424.
- 10 KHALID, M. Y. et al. 4D printing of shape memory polymer composites: A review on fabrication techniques, applications, and future perspectives. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 81, p. 759–797, set. 2022. ISSN 1526-6125.
- 11 SUN, H. et al. Preparation and Characterization of magnetic PLA/Fe₃O₄-g-PLLA composite melt blown nonwoven fabric for air filtration. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, SAGE Publications Ltd STM, v. 15, p. 1558925020968222, jan. 2020. ISSN 1558-9250.
- 12 FIROZ, A. bin et al. 3D-printed biodegradable composite poly(lactic acid)-based scaffolds with a shape memory effect for bone tissue engineering. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, Springer International Publishing, v. 8, n. 1, p. 1–20, fev. 2025. ISSN 2522-0136.

- 13 YANG, W. et al. Disperse magnetic sources constructed with functionalized Fe₃O₄ nanoparticles in poly-l-lactic acid scaffolds. *Polymer Testing*, v. 76, p. 33–42, jul. 2019. ISSN 0142-9418.
- 14 MURARIU, M. et al. Pathways to Green Perspectives: Production and Characterization of Polylactide (PLA) Nanocomposites Filled with Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles. *Materials*, v. 14, n. 18, p. 5154, set. 2021. ISSN 1996-1944.
- 15 NIKOLIĆ, N.; Gonzalez-Gaitano, G.; González-Benito, J. SSRN Scholarly Paper, *Spun Nanofibrous Materials Based on Polylactic Acid/Magnetite-Nanoparticles: Tuning Mechanical Behavior*. Rochester, NY: Social Science Research Network, 2025.
- 16 SHAN, D. et al. Electrospun magnetic poly(l-lactide) (PLLA) nanofibers by incorporating PLLA-stabilized Fe₃O₄ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, n. 6, p. 3498–3505, ago. 2013. ISSN 0928-4931.
- 17 DE FRANÇA, J. O. C. et al. Sonochemical Synthesis of Magnetite/Poly(lactic acid) Nanocomposites. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 15, n. 24, p. 4662, jan. 2023. ISSN 2073-4360.
- 18 DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, E.; GIGNOUX, D. (Ed.). *Magnetism. 1: Fundamentals: [Chapter 1 - 14]*. Paperback ed. New York, NY: Springer, 2005. ISBN 978-0-387-23062-7 978-0-387-22967-6.
- 19 BLANEY, L. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications. 2007.
- 20 MAGAZINE, H. *The South Pointing Spoon*. 2019.
- 21 CORNELL, R.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ISBN 978-3-527-60209-4.
- 22 BRAGG, W. H. The Structure of Magnetite and the Spinel. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 95, n. 2386, p. 561–561, jul. 1915. ISSN 1476-4687.
- 23 NISHIKAWA, S. Structure of Some Crystals of Spinel Group. *Tokyo Sugaku-Buturigakkwai Kizi Dai 2 Ki*, v. 8, n. 7, p. 199–209.1, 1915.
- 24 ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: Advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*, v. 16, n. 6, p. 2906, 2014. ISSN 1463-9262, 1463-9270.
- 25 CARDOSO, V. F. et al. Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications. *Advanced Healthcare Materials*, v. 7, n. 5, p. 1700845, 2018. ISSN 2192-2659.
- 26 KOZLENKO, D. P. et al. Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 4464, mar. 2019. ISSN 2045-2322.
- 27 CUENCA, J. A. et al. Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 10, p. 106002, fev. 2016. ISSN 0953-8984.

- 28 LEE, J. S. et al. Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Scientific Reports*, v. 5, p. 12135, jul. 2015. ISSN 2045-2322.
- 29 RÓZ, A. et al. (Ed.). *Nanoestruturas: princípios e aplicações*. [S.l.]: Elsevier, 2017. ISBN 978-85-352-8089-0.
- 30 MAJIDI, S. et al. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, v. 44, n. 2, p. 722–734, fev. 2016. ISSN 2169-1401, 2169-141X.
- 31 WANG, J. et al. Biomimetic superparamagnetic gelatin/chitosan asymmetric fibrous membrane for accelerating wound healing under static magnetic field. *Carbohydrate Polymers*, v. 347, p. 122717, jan. 2025. ISSN 0144-8617.
- 32 ROBINSON, M. R. et al. The role of starch in nano-magnetite formation: A spectroscopic and structural investigation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 297, p. 127285, mar. 2023. ISSN 02540584.
- 33 GIRARDET, T. et al. Determination of the percentage of magnetite in iron oxide nanoparticles: A comparison between mössbauer spectroscopy and Raman spectroscopy. *Solid State Sciences*, v. 143, p. 107258, set. 2023. ISSN 1293-2558.
- 34 El-Guendouz, S. et al. Impact of Biohybrid Magnetite Nanoparticles and Moroccan Propolis on Adherence of Methicillin Resistant Strains of Staphylococcus aureus. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 21, n. 9, p. 1208, set. 2016. ISSN 1420-3049.
- 35 LI, B. et al. Development of magnetic poly(L-lactic Acid) nanofibrous microspheres for transporting and delivering targeted cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 223, p. 113175, mar. 2023. ISSN 0927-7765.
- 36 SUSLICK, K. S. Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. *Mrs Bulletin*, v. 20, n. 4, p. 29–34, 1995.
- 37 GŁOWNIAK, S. et al. Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 28, n. 6, p. 2639, jan. 2023. ISSN 1420-3049.
- 38 SUSLICK, K. S.; FANG, M.; HYEON, T. Sonochemical Synthesis of Iron Colloids. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 118, n. 47, p. 11960–11961, jan. 1996. ISSN 0002-7863.
- 39 VIJAYAKUMAR, R. et al. Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles. *Materials Science and Engineering: A*, v. 286, n. 1, p. 101–105, jun. 2000. ISSN 0921-5093.
- 40 MOREL, A.-L. et al. Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Tunable Properties. *ACS Nano*, v. 2, n. 5, p. 847–856, maio 2008. ISSN 1936-0851, 1936-086X.

- 41 ABBAS, M. et al. A novel and rapid approach for the synthesis of biocompatible and highly stable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core/shell nanocubes and nanorods. *New Journal of Chemistry*, v. 41, n. 7, p. 2724–2734, 2017. ISSN 1144-0546, 1369-9261.
- 42 AURAS, R. et al. (Ed.). *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9 978-0-470-64984-8.
- 43 WONG, J. W. C. (Ed.). *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Solid Waste Management*. Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-444-63664-5.
- 44 DE FRANÇA, J. O. C. et al. Polymers Based on PLA from Synthesis Using D,L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications: A Short Review. *Polymers*, v. 14, n. 12, p. 2317, jun. 2022. ISSN 2073-4360.
- 45 CHAFRAN, L. S. et al. Synthesis of poly(lactic acid) by heterogeneous acid catalysis from d,l-lactic acid. *Journal of Polymer Research*, v. 23, n. 6, p. 107, jun. 2016. ISSN 1022-9760, 1572-8935.
- 46 GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, n. 2, p. 63–84, abr. 2001.
- 47 RLM0518. a) ring-opening polymerization of dimeric lactide b) direct condensation of lactic acid. 2014. Disponível em: https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Lactic_acid_polymerization.png.
- 48 MARX, B. et al. Properties of Stereocomplex PLA for Melt Spinning. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 15, n. 23, p. 4510, jan. 2023. ISSN 2073-4360.
- 49 RAEF, M. et al. Stereocomplexation: From molecular structure to functionality of advanced polylactide systems. *Polymer*, v. 280, p. 126066, jul. 2023. ISSN 0032-3861.
- 50 IKADA, Y. et al. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). *Macromolecules*, American Chemical Society, v. 20, n. 4, p. 904–906, abr. 1987. ISSN 0024-9297.
- 51 COMPOSITE. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2025.
- 52 RAQUEZ, J.-M. et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10-11, p. 1504–1542, out. 2013. ISSN 00796700.
- 53 SHABANIAN, M. et al. New PLA/PEI-functionalized Fe_3O_4 nanocomposite: Preparation and characterization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 24, p. 211–218, abr. 2015. ISSN 1226-086X.
- 54 LIN, C. et al. 4D-Printed Biodegradable and Remotely Controllable Shape Memory Occlusion Devices. *Advanced Functional Materials*, v. 29, n. 51, p. 1906569, 2019. ISSN 1616-3028.
- 55 CARDILLO, D. et al. Attenuation of UV absorption by poly(lactic acid)-iron oxide nanocomposite particles and their potential application in sunscreens. *Chemical Engineering Journal*, v. 405, p. 126843, fev. 2021. ISSN 1385-8947.

- 56 LI, J. et al. Therapeutic advances of magnetic nanomaterials in chronic wound healing. *Nano Today*, v. 60, p. 102554, fev. 2025. ISSN 1748-0132.
- 57 MAKRIDIS, A. et al. Composite magnetic 3D-printing filament fabrication protocol opens new perspectives in magnetic hyperthermia. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 56, n. 28, p. 285002, abr. 2023. ISSN 0022-3727.
- 58 BAKR, E. A. et al. Comparative study between two different morphological structures based on polylactic acid, nanocellulose and magnetite for co-delivery of flurouracil and curcumin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 230, p. 123315, mar. 2023. ISSN 0141-8130.
- 59 GOVINDAN, R. et al. Development of Fe₃O₄ integrated polymer/phosphate glass composite scaffolds for bone tissue engineering. *Materials Advances*, RSC, v. 1, n. 9, p. 3466–3475, dez. 2020. ISSN 2633-5409.
- 60 AWADA, H. et al. Long-term in vivo performances of polylactide/iron oxide nanoparticles core-shell fibrous nanocomposites as MRI-visible magneto-scaffolds. *Biomaterials Science*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 18, p. 6203–6213, set. 2021. ISSN 2047-4849.
- 61 TARHAN, T. et al. Newly Synthesized Multifunctional Biopolymer Coated Magnetic Core/Shell Fe₃O₄@Au Nanoparticles for Evaluation of L-asparaginase Immobilization. *Topics in Catalysis*, v. 66, n. 9-12, p. 577–591, jun. 2023. ISSN 1022-5528, 1572-9028.
- 62 HU, T. et al. Self-separating core-shell spheres with a carboxymethyl chitosan/acrylic acid/Fe₃O₄ composite core for soil Cd removal. *Carbohydrate Polymers*, v. 343, p. 122428, nov. 2024. ISSN 0144-8617.
- 63 KALIA, S. et al. Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications. *Colloid and Polymer Science*, v. 292, n. 9, p. 2025–2052, set. 2014. ISSN 0303-402X, 1435-1536.
- 64 RYU, C. et al. Highly Optimized Iron Oxide Embedded Poly(Lactic Acid) Nanocomposites for Effective Magnetic Hyperthermia and Biosecurity. *International Journal of Nanomedicine*, Dove Press, v. 17, p. 31–44, jan. 2022.
- 65 REN, Z. et al. Advancing multi-stimuli 4D printing of polylactic acid with rapid shape memory and enhanced toughness using lignin-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Industrial Crops and Products*, v. 208, p. 117809, fev. 2024. ISSN 0926-6690.
- 66 BOUA-IN, K.; CHAIYUT, N.; KSAPABUTR, B. Preparation of polylactide by ring-opening polymerisation of lactide. *OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS*, v. 4, n. 9, p. 1404–1407, 2010.
- 67 SINGLA, P. et al. Microwave Assisted Synthesis of Poly(lactic acid) and its Characterization using Size Exclusion Chromatography. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 49, n. 11, p. 963–970, nov. 2012. ISSN 1060-1325, 1520-5738.
- 68 PÉREZ, J. M.; RUIZ, C.; FERNÁNDEZ, I. Synthesis of a Biodegradable PLA: NMR Signal Deconvolution and End-Group Analysis. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society, v. 99, n. 2, p. 1000–1007, fev. 2022. ISSN 0021-9584.

- 69 JARMELO, S. et al. Experimental (IR/Raman and $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR) and Theoretical (DFT) Studies of the Preferential Conformations Adopted by L-Lactic Acid Oligomers and Poly(L-lactic acid) Homopolymer. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 116, n. 1, p. 9–21, jan. 2012. ISSN 1520-6106, 1520-5207.
- 70 DE MENDONÇA, E. S. D. T. et al. Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, v. 14, p. 34–43, mar. 2019. ISSN 24680230.
- 71 FATTAHI, N.; KASHIF, M.; RAMAZANI, A. Caesium carbonate functionalized magnetic nanoparticles: An efficient heterogeneous and reusable inorganic catalyst for aldol reaction in water. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 149, p. 110388, mar. 2023. ISSN 13877003.
- 72 DEMORTIÈRE, A. et al. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 1, p. 225–232, jan. 2011. ISSN 2040-3372.
- 73 Oliveira-Filho, G. B. et al. Core-shell Au/Fe₃O₄ nanocomposite synthesized by thermal decomposition method: Structural, optical, and magnetic properties. *Applied Surface Science*, v. 563, p. 150290, out. 2021. ISSN 0169-4332.
- 74 CERVELLINO, A. et al. Lattice parameters and site occupancy factors of magnetite–maghemite core–shell nanoparticles. A critical study. *Journal of Applied Crystallography*, v. 47, n. 5, p. 1755–1761, out. 2014. ISSN 1600-5767.
- 75 KYDRALIEVA, K. A. et al. Nanoparticles of Magnetite in Polymer Matrices: Synthesis and Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 26, n. 6, p. 1212–1230, nov. 2016. ISSN 1574-1443, 1574-1451.
- 76 TEIXEIRA, S. et al. Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications. *C*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 2, p. 42, jun. 2021. ISSN 2311-5629.
- 77 TUDORACHI, N. et al. Studies on the nanocomposites based on carboxymethyl starch-g-lactic acid-co-glycolic acid copolymer and magnetite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 131, n. 2, p. 1867–1880, fev. 2018. ISSN 1588-2926.
- 78 KARIMPOUR-MOTLAGH, N. et al. Influence of polypropylene and nanoclay on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(lactide acid): TG-FTIR, TG-DSC studies and kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, v. 691, p. 178709, set. 2020. ISSN 0040-6031.
- 79 GUPTA, M. C.; DESHMUKH, V. G. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid. *Colloid and Polymer Science*, v. 260, n. 3, p. 308–311, mar. 1982. ISSN 1435-1536.
- 80 OLIVEIRA, M. et al. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. *Polymer Testing*, v. 51, p. 109–116, maio 2016. ISSN 0142-9418.
- 81 CHAFRAN, L. S. et al. Preparation of PLA blends by polycondensation of D,L-lactic acid using supported 12-tungstophosphoric acid as a heterogeneous catalyst. *Heliyon*, v. 5, n. 5, p. e01810, maio 2019. ISSN 24058440.

- 82 KENAWY, E.-R. et al. Synthesis, characterization of poly L(+) lactic acid and its application in sustained release of isosorbide dinitrate. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 14, n. 1, p. 7062, mar. 2024. ISSN 2045-2322.
- 83 OKSIUTA, Z. et al. Mechanical and Thermal Properties of Polylactide (PLA) Composites Modified with Mg, Fe, and Polyethylene (PE) Additives. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 12, p. 2939, dez. 2020. ISSN 2073-4360.
- 84 TESTA-ANTA, M. et al. Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications. *Nanoscale Advances*, RSC, v. 1, n. 6, p. 2086–2103, jun. 2019. ISSN 2516-0230.
- 85 GARG, P. et al. Highly [210] Oriented Porous α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/ Fe Mesocrystalline Photoanode for Efficient Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 128, n. 44, p. 18736–18749, nov. 2024. ISSN 1932-7447.
- 86 SCHWAMINGER, S. P. et al. Bio-nano interactions: Cellulase on iron oxide nanoparticle surfaces. *Adsorption*, v. 23, n. 2, p. 281–292, abr. 2017. ISSN 1572-8757.
- 87 SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 2, p. 424–430, set. 2003. ISSN 0022-4596.
- 88 HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, v. 177, n. 3, p. 941–948, jun. 2009. ISSN 0956-540X.
- 89 SLAVOV, L. et al. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, n. 14, p. 1904–1911, jul. 2010. ISSN 0304-8853.
- 90 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption Surface Area and Porosity*. 2. ed. London: Academic Press Inc. Ltd, 1967.
- 91 THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, out. 2015. ISSN 1365-3075.
- 92 SANGWICHIAN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 206, n. 1, p. 313–320, jul. 2002. ISSN 0927-7757.
- 93 SABZI, M. et al. PLA/sepiolite and PLA/calcium carbonate nanocomposites: A comparison study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 4, p. 1734–1744, 2013. ISSN 1097-4628.
- 94 LATWIŃSKA, M. et al. PLA and PP Composite Nonwoven with Antimicrobial Activity for Filtration Applications. *International Journal of Polymer Science*, v. 2016, n. 1, p. 2510372, 2016. ISSN 1687-9430.

- 95 GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, jun. 2005. ISSN 0142-9612.
- 96 MAITY, D. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 9, p. 1256–1259, maio 2009. ISSN 0304-8853.
- 97 ZHANG, Q. et al. Magneto-Mechano-Electric Cascade Stimulation System Accelerates Wound Healing Constructed by Biodegradable Magnetolectric Nanofibers. *Advanced Functional Materials*, v. 34, n. 9, p. 2309968, 2024. ISSN 1616-3028.
- 98 HOSSAIN, R. et al. Propolis: An update on its chemistry and pharmacological applications. *Chinese Medicine*, BioMed Central, v. 17, n. 1, p. 1–60, dez. 2022. ISSN 1749-8546.
- 99 ANJUM, S. I. et al. Composition and functional properties of propolis (bee glue): A review. *Saudi Journal of Biological Sciences*, v. 26, n. 7, p. 1695–1703, nov. 2019. ISSN 1319-562X.
- 100 ESKANDARINIA, A. et al. A propolis enriched polyurethane-hyaluronic acid nanofibrous wound dressing with remarkable antibacterial and wound healing activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 149, p. 467–476, abr. 2020. ISSN 0141-8130.
- 101 KOGA, H.; NISHIMURA, T.; KOBAYASHI, K. Effects of Brazilian green propolis and artemisin C on collagen metabolism and fibroblast behaviors: Implications for skin wound healing. *Phytomedicine*, v. 150, p. 157624, jan. 2026. ISSN 0944-7113.

9 Apêndice A

Figura 1-A: Espectros de FT-IR das amostras de PLA, 5NPM/PLA e 5NPM/PLA@PROP. Bandas indicativas de moléculas presentes na própolis estão destacadas. 5NPM/PLA@PROP: compósito sintetizado na presença de própolis.

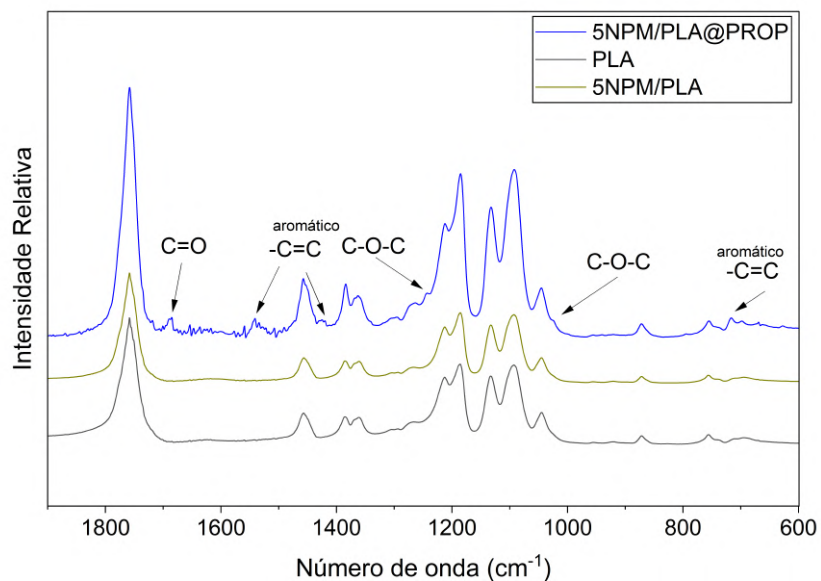


Figura 2-A: Curvas de TG das amostras de PLA, 5NPM/PLA e 5NPM/PLA@PROP.

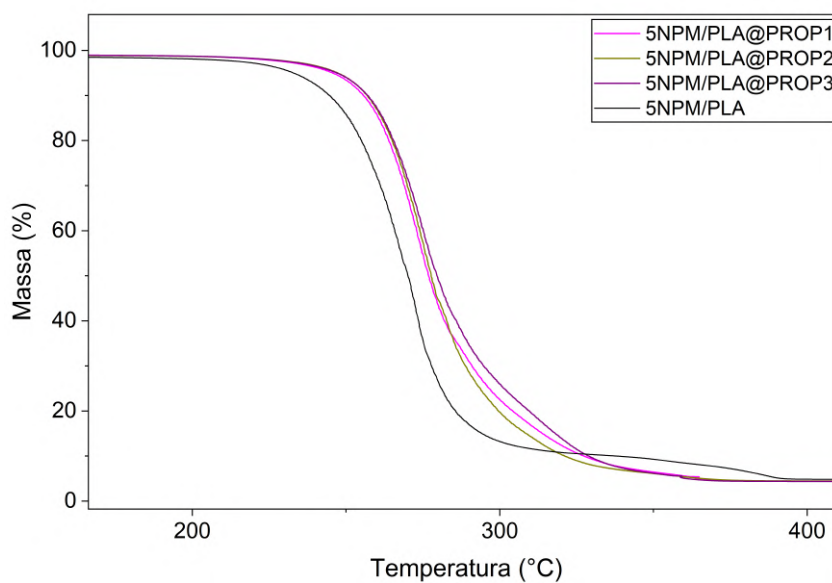
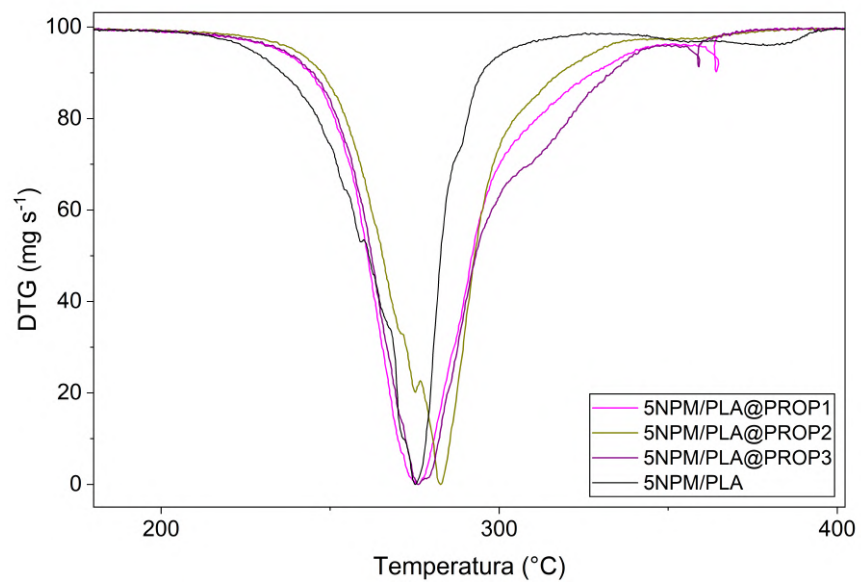


Figura 3-A: Curvas de DTG das amostras de PLA, 5NPM/PLA e 5NPM/PLA@PROP.




**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE
DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 24 de abril de 2026.

Documento assinado digitalmente
 MARIANA MARTINS DE MELO BARBOSA
Data: 24/04/2026 10:52:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: _____

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Mariana Martins de Melo Barbosa

Título do Trabalho: Análise de Compósitos de Nanopartículas de Magnetita com Poli(ácido lático) (PLA)

Nível: Mestrado Doutorado

Orientador/a: José Alves Dias