



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E
MAGNETITA**

JULIENE OLIVEIRA CAMPOS DE FRANÇA

ORIENTADOR: JOSÉ ALVES DIAS

Brasília, DF

2024



JULIENE OLIVEIRA CAMPOS DE FRANÇA

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E MAGNETITA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química *stricto sensu* do Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB, sob orientação do Prof. Dr. José Alves Dias.

BRASÍLIA - DF
2024



JULIENE OLIVEIRA CAMPOS DE FRANÇA

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E MAGNETITA

Defesa de Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química *stricto sensu* do Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB, sob orientação do Prof. Dr. José Alves Dias.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Alves Dias

Prof. Dr. Luis Carlos Cides da Silva

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos

Prof^a. Dra. Claudia Cristina Gatto

“Desperto um belo dia no mundo e me atribuo um único direito: exigir do outro um comportamento humano. Um único dever: o de nunca, através de minhas opções, renegar minha liberdade.”

Frantz Fanon

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Guilherme e Elenice, pelo incessante apoio financeiro e emocional ao longo de toda a minha vida, especialmente durante a minha caminhada acadêmica. Reconheço neles força sem igual, o que me inspirou a seguir adiante, independente das dificuldades que eventualmente foram surgindo.

Agradeço às minhas irmãs, Andreia, Mariana, Fabiana e Sabrina, e à minha sobrinha Lívia, pelas inúmeras conversas, brincadeiras e bons momentos que foram, muitas vezes, a válvula de escape que eu precisava para me manter bem. Agradeço à Lilica e à Mel, que me proporcionaram momentos de pura afeição, amizade e diversão desde os meus tempos de graduação.

À tia Luciene que me acompanhou ao longo de toda essa trajetória, me apoiando e incentivando sempre, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço também, aos meus amigos de bancada (e de vida), Deborah, Giovana, Carol, Willian, Guilherme, Giovanna, Jibrail, João Pedro, Pablo, Mateus, André, Laís, Mayara e Samy pelos momentos de escuta, compartilhamento de experiências, pelo apoio sincero e por todo o cuidado e companheirismo dos últimos anos. Agradeço também à Quezia, Ana Lívia e Mariana pela amizade e pelas contribuições para este trabalho.

Aos meus amigos do MAPA: Beatriz, Lucas, Everton, Ícaro, Guilherme Alcântara, Gustavo e Arthur, agradeço pelo incentivo e confiança. Graças a vocês, tenho tido dias mais leves e divertidos, além de grande aprendizado.

Agradeço ao professor Dr. Marcello Moreira e ao professor Dr. Luis Cides pela contribuição dada para o desenvolvimento e escrita desse trabalho. Ao professor Marcello, deixo um agradecimento especial por ter me possibilitado, ainda nos meus primeiros anos de graduação, a fazer uma disciplina de técnica em pesquisa no seu laboratório, e por ter sido sempre uma referência profissional para mim e, creio eu, para muitos outros estudantes negros que tiveram o prazer de conhecê-lo, especialmente quando consideramos o cenário do magistério público superior, formado majoritariamente por pessoas brancas.

Ao professor Dr. Renan pelas conversas e cafés com bolos, e por me apresentar seus trabalhos sobre fotocatalise e fogões solares.

Ao professor Zeca e à professora Sílvia sou profundamente grata pelos ensinamentos, tanto no campo acadêmico como no campo pessoal. Desde que me

aceitaram no LabCat, ainda em 2015, vocês sempre foram um exemplo de competência profissional, de ética, e de tratamento humanizado ao lidar com todos os alunos que eu vi entrar e sair daquele laboratório. Em todas as oportunidades que tenho, sou redundante quanto a afirmar que sou uma pessoa de muita sorte por ter tido o meu caminho cruzado com o de vocês. Agradeço o apoio, a disponibilidade, os conselhos, a flexibilidade e por terem acolhido eu e os meus colegas de laboratório, e nos tratados como amigos, e muitas vezes como família. Enfim, além dos agradecimentos, quero desejar-lhes uma feliz vida e um final de carreira digno dos profissionais incríveis que vocês são!

Agradeço aos técnicos responsáveis pelas análises realizadas na Central Analítica do IQ-UnB, e à equipe do LabMic – Laboratório de Microscopias da UFG, pela realização das análises microscópicas e de espectroscopia Raman.

Por fim, agradeço o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Nanocompósitos à base de poli(ácido láctico) (PLA) e nanopartículas de magnetita (NPM-Fe₃O₄) são uma solução inovadora para uma ampla gama de aplicações, incluindo tratamentos biomédicos, sistemas de purificação ambiental e dispositivos eletrônicos. Um dos principais desafios nessa área é garantir a estabilização e dispersão eficaz das nanopartículas de magnetita. Para enfrentar esse desafio, desenvolvemos um método de síntese que utiliza mediação ultrassônica e um único precursor de ferro(II), eliminando a necessidade de surfactantes ou solventes orgânicos e permitindo a produção em condições de temperatura ambiente. Os nanocompósitos resultantes, com 18% e 33% de Fe₃O₄ em massa, demonstraram um comportamento térmico notável, caracterizado por duas perdas de massa: uma em temperatura de degradação (T_d) mais baixa e outra com T_d mais elevada em comparação ao PLA puro. Isso indica uma interação através de ligações de hidrogênio entre PLA e NPM-Fe₃O₄, melhorando a estabilidade térmica do polímero. Análises de FT-IR confirmaram essa interação, mostrando mudanças nas bandas das vibrações dos grupos terminais –OH do polímero e das ligações Fe–O. A espectroscopia Raman revelou que o PLA atua como uma camada protetora contra a oxidação das NPM-Fe₃O₄, especialmente no nanocompósito com 18% de Fe₃O₄, quando exposto a um laser de alta potência. Além disso, as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV) confirmaram a presença de nanopartículas bem dispersas na matriz de PLA, sem necessidade de reagentes adicionais. Testes preliminares com diferentes metodologias de coprecipitação de íons de Fe(II) e Fe(III) mostraram dificuldades em controlar a quantidade de magnetita nos compósitos e resultaram em perdas significativas de PLA. Em contraste, nosso método sonoquímico se destacou por sua simplicidade, economia de recursos, maior controle sobre a quantidade de NPMs incorporadas, repetibilidade das sínteses e produção de materiais com propriedades promissoras, como maior resistência oxidativa. Em resumo, nossa abordagem inovadora para a síntese de nanocompósitos PLA/NPM oferece um caminho eficiente e sustentável para desenvolver materiais avançados com amplas aplicações tecnológicas e científicas.

Palavras-chave: magnetita; nanopartículas magnéticas (NPM); poli(ácido láctico)-PLA; polimerização com ácido D,L-láctico; nanocompósitos NPM-PLA; síntese sonoquímica

Abstract

Nanocomposites based on poly(lactic acid) (PLA) and magnetite nanoparticles (MNP- Fe_3O_4) show promise for applications in biomedical treatments. One key challenge is to improve the stabilization and dispersion of MNP- Fe_3O_4 . To address this, we synthesized MNP- Fe_3O_4 /PLA nanocomposites using ultrasound mediation and a single iron(II) precursor, eliminating the need for surfactants or organic solvents, and conducted the process under ambient conditions. The resulting nanocomposites, containing 18% and 33% by mass of Fe_3O_4 , demonstrated remarkable thermal behavior, characterized by two mass losses: one at a lower degradation temperature (T_d) and another with a higher T_d compared to pure PLA. This indicates an interaction through hydrogen bonds between PLA and NPM- Fe_3O_4 , improving the polymer's thermal stability. FT-IR analyses confirmed this interaction, showing changes in the bands related to the vibrations of the polymer's terminal $-\text{OH}$ groups and the $\text{Fe}-\text{O}$ bonds. Raman spectroscopy revealed that PLA acts as a protective layer against the oxidation of NPM- Fe_3O_4 , especially in the 18% Fe_3O_4 nanocomposite when exposed to a high-power laser. Furthermore, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses confirmed the presence of well-dispersed nanoparticles within the PLA matrix, without the need for additional reagents. Preliminary tests with different coprecipitation methodologies of Fe(II) and Fe(III) ions showed difficulties in controlling the amount of magnetite in the composites and resulted in significant PLA losses. In contrast, our sonochemical method stood out for its simplicity, resource efficiency, better control over the amount of incorporated NPMs, reproducibility of the syntheses, and production of materials with promising properties, such as greater oxidative resistance. In summary, our innovative approach to the synthesis of PLA/NPM nanocomposites offers an efficient and sustainable path for developing advanced materials with broad technological and scientific applications.

Keywords: magnetite; magnetic nanoparticles (MNP); poly(lactic acid)-PLA; polymerization with D,L-lactic acid; MNP-PLA nanocomposites; sonochemical synthesis

Sumário

| | |
|---|------|
| Resumo | VII |
| Abstract | VIII |
| Lista de Figuras | X |
| Lista de Tabelas | XIII |
| Lista de Abreviaturas | XIV |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Revisão bibliográfica..... | 3 |
| 2.1. A Problemática dos Plásticos..... | 3 |
| 2.2. Poli(ácido láctico) – PLA..... | 4 |
| 2.2.1. Monômeros..... | 5 |
| 2.2.2. Principais Rotas Sintéticas do PLA | 9 |
| 2.2.3. Variedade Estrutural do PLA..... | 10 |
| 2.2.4. Degradação Hidrolítica do PLA..... | 12 |
| 2.2.5. Modificações de PLA: Misturas, Copolímeros e Compósitos..... | 13 |
| 2.3. Nanopartículas Magnéticas e compósitos PLA-magnetita..... | 15 |
| 2.3.1. Nanopartículas Magnéticas..... | 15 |
| 2.4. Compósitos de PLA Magnético | 19 |
| 3. Objetivos e Justificativa | 29 |
| 4. Materiais e Métodos..... | 30 |
| 4.1. Materiais | 30 |
| 4.2. Síntese do PLA por Policondensação Catalítica do Ácido D,L-láctico..... | 30 |
| 4.3. Síntese das nanopartículas magnéticas (NPMs) e dos compósitos de PLA/NPM | 32 |
| 5. Técnicas de caracterização | 36 |
| 6. Resultados e Discussões..... | 39 |
| 6.1. Caracterização do Poli(ácido láctico) – PLA | 39 |
| 6.2. Caracterização das NPM-Fe ₃ O ₄ e dos compósitos de Fe ₃ O ₄ /PLA obtidos por síntese sonoquímica | 46 |
| 6.3. Caracterização das NPM-Fe ₃ O ₄ e dos compósitos PLA/NPM obtidos via coprecipitação de sulfato ferroso e cloreto férrico – Método 1 | 62 |
| 6.4. Caracterização das NPM-Fe ₃ O ₄ e dos compósitos PLA/NPM obtidos via coprecipitação de sulfato ferroso e cloreto férrico – Método 2 | 66 |
| 7. Conclusões e Perspectivas..... | 72 |
| Referências | 74 |
| Anexo A..... | 95 |
| Anexo B..... | 96 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Nomenclatura comum e nomenclatura IUPAC dos isômeros ópticos do ácido láctico. | 6 |
| Figura 2 - Processo de duas etapas para a síntese do lactídeo e seus isômeros ópticos [1]. | 8 |
| Figura 3 - A variedade de microestruturas de PLA e rotas sintéticas [1]. | 12 |
| Figura 4. Ferromagnetismo versus Superparamagnetismo. Adaptada da Referência [124]. | 16 |
| Figura 5 - Estrutura cristalina da magnetita. As esferas vermelhas se referem ao O^{2-} , as verdes aos íons de Fe^{3+} e as pretas aos íons de Fe^{2+} . Os padrões de DRX das formas α - Fe_2O_3 (vermelho), Fe_3O_4 (azul) e γ - Fe_2O_3 (roxo). Adaptada da referência [125]. | 17 |
| Figura 6. Ilustração esquemática do processo de cavitação acústica, que leva à formação de bolhas que colapsam formando locais de altas temperaturas e pressão (hotspot). Adaptado da Referência [126]. | 18 |
| Figura 7 - Metodologia resumida da síntese do PLA por policondensação direta do ácido D,L-láctico. | 32 |
| Figura 8 - Síntese sonoquímica de uma solução aquosa de sulfato ferroso na presença de hidróxido de amônio como agente precipitante (Esse mesmo esquema vale para a síntese dos compósitos obtidos por essa técnica). | 33 |
| Figura 9 - Síntese das NPM por coprecipitação do sulfato ferroso e do cloreto férrico – Método 1. | 34 |
| Figura 10 - Síntese por coprecipitação de sulfato ferroso e cloreto férrico – Método 2. | 35 |
| Figura 11 - Espectros no infravermelho das amostras de PLA sintetizadas com sílica-alumina protônica como catalisador e do branco sem catalisador. | 39 |
| Figura 12 - DRX dos PLA sintetizado sem catalisador e utilizando sílica-alumina como catalisador. | 40 |
| Figura 13 - Curvas TG/DTG das amostras de PLA produzidas. | 42 |
| Figura 14. Curvas das derivadas termogravimétricas das amostras de PLA. | 43 |
| Figura 15 - Espectros de RMN 1H da amostra de pré-polímero. | 44 |
| Figura 16 - Espectro de RMN 1H do PLA sem catalisador. | 45 |
| Figura 17 - Espectros de RMN 1H do PLA sintetizado com sílica-alumina como catalisador. | 46 |
| Figura 18. Curvas TG (a) e DTG (b) do PLA puro, das NPM- Fe_3O_4 e dos compósitos de 18% e 33% NPM- Fe_3O_4 /PLA, obtidos sob atmosfera de N_2 . Curvas TG (a) e DTG (b) do | |

| | |
|--|----|
| PLA puro, das NPM-Fe ₃ O ₄ e dos compósitos de 18% e 33% NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA, obtidos sob ar sintético..... | 47 |
| Figura 19. Espectros de infravermelho das amostras: PLA, NPM-Fe ₃ O ₄ e compósitos de NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA nas proporções de 18% e 33%, respectivamente. | 49 |
| Figura 20. Espectros de Infravermelho do PLA e dos compósitos NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA (feitos com pastilhas de KBr concentradas entre 10 e 20 % de amostra relativa à massa de KBr). | 50 |
| Figura 21. Espectros Raman, na região do PLA, das amostras de PLA, NPM-Fe ₃ O ₄ , 18% NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA e 33% NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA (obtidas com um laser de 795 nm e potência de 90 mW). | 51 |
| Figura 22. Espectro Raman, recortado na região da magnetita, das amostras de PLA, NPM-Fe ₃ O ₄ , 18% NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA e 33% NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA obtidas com um laser de 795 nm e potência de 90 mW. | 52 |
| Figura 23. Difrátogramas das amostras de NPM-Fe ₃ O ₄ sintetizadas via método sonoquímico. | 53 |
| Figura 24. Padrões de DRX das amostras de PLA, NPM-Fe ₃ O ₄ e dos compósitos com cargas de 18 % e 33 % NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA..... | 54 |
| Figura 25. Micrografias MEV das amostras: (a) PLA, (b) NPM-Fe ₃ O ₄ , (c) 18%NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA, e (d) 33%NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA..... | 55 |
| Figura 26. Micrografias de MET das amostras (a) NPM-Fe ₃ O ₄ ; (b) 18% Fe ₃ O ₄ /PLA; e (c) 33%Fe ₃ O ₄ /PLA, e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partículas (a'–c')..... | 56 |
| Figura 27. Micrografias MET da amostra de 18%Fe ₃ O ₄ /PLA em diferentes níveis de magnificação: 500, 200 e 100 nm. | 58 |
| Figura 28. Micrografias MET da amostra de 33% Fe ₃ O ₄ /PLA em diferentes magnificações: 500, 200 e 100 nm. | 59 |
| Figura 29. Análise elementar por EDX de (a) NPM-Fe ₃ O ₄ ; (b) PLA; (c) 18% Fe ₃ O ₄ /PLA; e (d) 33% Fe ₃ O ₄ /PLA. | 60 |
| Figura 30 - Curvas TG/DTG dos compósitos obtidos via coprecipitação (Método 1).. | 62 |
| Figura 31 - Espectros de FT-IR do PLA, da NPM e dos compósitos sintetizados nas proporções 1:1 e 2:1 (Método 1). | 64 |
| Figura 32 - Padrões de DRX do PLA, da NPM e dos compósitos nas proporções 1:1 e 2:1 PLA/NPM sintetizados pelo método 1 de coprecipitação. | 65 |
| Figura 33. Curvas TG/DTG dos compósitos preparados por coprecipitação tradicional dos íons de Fe(III) e Fe(II). | 67 |
| Figura 34. Espectros de FT-IR do PLA, da NPM e dos compósitos sintetizados nas proporções 1:1 e 2:1, via coprecipitação (Método 2)..... | 69 |

Figura 35 - DRX do PLA, da NPM e dos compósitos sintetizados nas proporções 1:1 e 2:1 por coprecipitação (Método 2) em 6 horas de síntese..... 70

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Alguns exemplos de trabalhos envolvendo compósitos de Fe ₃ O ₄ /PLA, obtida da referência [5]. | 27 |
| Tabela 2 - Resultados das massas molares obtidas por GPC dos polímeros sintetizados a partir do ácido D,L-lático. | 41 |
| Tabela 3. Diâmetro médio de partículas (nm) calculado a partir de medidas de MET. | 57 |
| Tabela 4 - Proporção de magnetita/PLA baseado na análise da perda de massa por TG/DTG dos compósitos obtidos a partir do método 1 de coprecipitação. | 63 |
| Tabela 5 - Tamanho de cristalitos calculado pela aplicação da equação de Scherrer, usando o valor da largura à meia altura, do pico de maior intensidade da magnetita (311), para as amostras obtidas pelo Método 1. | 66 |
| Tabela 6 - Proporção de magnetita/PLA baseado na análise da perda de massa por TG/DTG dos compósitos obtidos via síntese de coprecipitação (Método 2). | 68 |
| Tabela 7 - Tamanho de cristalitos calculado pela aplicação da equação de Scherrer, usando o valor da largura à meia altura do pico de maior intensidade da magnetita, correspondente ao plano (311). | 70 |

Lista de Abreviaturas

DRX - Difração de Raios X

EDX - Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M_n - Massa molar média numérica

M_w - Massa molar média ponderal

NPMs - Nanopartículas Magnéticas

PLA - Poli(ácido láctico)

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RMN ^{13}C - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

RMN ^1H - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

T_d - Temperatura de Máxima Velocidade de Degradação

T_g - Temperatura de Transição Vítre

TG/DTG - Termogravimetria/Termogravimetria Derivada

VSM – Magnetômetro de Amostra Vibrante

1. Introdução

Um dos principais polímeros de base biológica produzido mundialmente e em larga escala é o PLA (poli(ácido láctico)). Ele tem sido aplicado no setor de embalagens, biomedicina, agricultura, na indústria automobilística, alimentícia, farmacêutica, entre outras [1–3]. Kulkarni et al. [4] foram os pioneiros em demonstrar que o PLA poderia ser utilizado na área biomédica na forma de suturas devido à sua boa biocompatibilidade, sendo degradado no corpo humano, principalmente, em água e CO₂, sendo esse último, muito possivelmente, excretado via sistema respiratório.

Após essa descoberta, muitas modificações na estrutura do polímero foram testadas a fim de melhorar suas propriedades e aumentar as possibilidades de aplicação. Além de modificações internas envolvendo os tipos de ligações da cadeia polimérica, o PLA costuma ser modificado pela mistura com outros materiais, que podem ser outros polímeros, formando blendas, ou cerâmicas, argilas, óxidos etc. formando compósitos. Essas misturas se mostraram alternativas promissoras para promover a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas do polímero.

Nesse contexto, a magnetita (Fe₃O₄), que é um dos principais óxidos de ferro presentes na natureza, vem sendo testada como nanocarga para o PLA, levando, muitas vezes, à obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas e térmicas do que os constituintes puros [5]. Além disso, é possível comutar as propriedades do PLA e da magnetita, por exemplo, com o PLA atuando como um bom veículo de entrega de fármacos, liberando os princípios ativos, e a magnetita respondendo a estímulos magnéticos externos dentro de determinado órgão ou célula [6].

A magnetita (Fe₃O₄) pode exibir uma característica muito interessante quando presente em escala nanométrica: o superparamagnetismo. No superparamagnetismo, as nanopartículas magnéticas (NPMs) de Fe₃O₄ não apresentam magnetização intrínseca, mas respondem à presença de um campo magnético externo. Acontece que após remover o campo magnético externo, as NPMs não apresentam magnetização remanescente [7], o que as tornam extremamente interessantes para aplicações que envolvem a entrega controlada de fármacos em órgãos específicos, uso como realce de contraste de ressonância magnética de imagem (MRI) e, atualmente, em tratamentos por hipertermia [8]. O tratamento de hipertermia mediada magneticamente consiste em localizar partículas magnéticas dentro de tecidos tumorais, seguido pelo aquecimento da região pela aplicação de um campo magnético externo alternado [9].

As NPMs de Fe_3O_4 são consideradas biocompatíveis, de baixa ou nenhuma toxicidade o que, juntamente com suas propriedades magnéticas incomuns, as tornam tão atraentes para aplicações biomédicas.

O presente trabalho vai abordar a síntese do PLA, da magnetita, e de seus compósitos ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}$). Diante disso, uma revisão de literatura foi feita para apresentar os principais tópicos que envolvem a síntese, as propriedades e algumas características desses materiais.

2. Revisão bibliográfica

2.1. A Problemática dos Plásticos

Desde meados do século XX, os plásticos sintéticos se tornaram um dos principais produtos consumidos no mundo todo, com aplicações em diversas áreas, como na indústria de embalagens, eletroeletrônica, automobilística, entre outras, representando importantes avanços tecnológicos e trazendo consideráveis benefícios para a sociedade [10,11]. Em contrapartida, o consumo exacerbado desses materiais, principalmente os polímeros de *commodities* (tipicamente provenientes de fontes fósseis), pode levar a diversos problemas, como, por exemplo, a acumulação dos seus resíduos no ambiente.

Por não serem facilmente degradáveis e por serem suscetíveis a fenômenos como a fotodegradação, esses plásticos podem ser fragmentados em partículas micro e nanométricas, podendo levar a diversos problemas ambientais [12], como o desequilíbrio de ecossistemas aquáticos com o comprometimento da capacidade fotossintética de algas e plânctons em sistemas de água doce [13], oceanos e mares [14–20]. A sociedade científica, também vem se preocupando com a possibilidade de ingestão de microplásticos pelos seres humanos, decorrente do consumo de produtos marinhos contaminados [21,22] ou até mesmo por vias aéreas [23,24], o que pode causar potenciais riscos à saúde.

A produção e consumo excessivos de plásticos não degradáveis podem levar ao agravamento do aquecimento global, devido a emissão de gases de efeito estufa ao longo do processo produtivo e após o fim da sua vida útil [23]; poluição de ambientes aquáticos e terrestres devido ao indevido descarte e tratamento de resíduos impróprios [25]; longos períodos de decomposição (que podem chegar a milhares de anos), e baixa taxa de reciclagem [26].

Os plásticos são tidos como materiais não tóxicos, não sendo digeridos nem absorvidos no intestino [27], mas, que podem receber aditivos potencialmente danosos à saúde, como alguns retardantes de chamas e plastificantes. Alguns dos principais aditivos utilizados em embalagens plásticas, como o bisfenol A, o éter difenílico polibromado (PBDE) e os ftalatos são potenciais desreguladores endócrinos [28–30]. Estudos comprovam que esses aditivos podem migrar das embalagens para os alimentos e águas engarrafadas [31,32] mesmo que em quantidades baixas, despertando um alerta sobre o seu impacto na saúde humana.

Uma alternativa viável para muitos desses problemas está na utilização de polímeros sustentáveis, de base biológica e/ou passíveis de biodegradação. Os

monômeros que dão origem a esses polímeros podem ser obtidos de biomassa de primeira ou de segunda geração. Apesar das vantagens associadas ao uso de polímeros de base biológica, como redução na emissão de dióxido de carbono e diminuição da dependência de recursos fósseis, há algumas desvantagens relacionadas à utilização de biomassa de primeira geração na produção de insumos para biocombustíveis e bioplásticos como a competição com o fornecimento de alimentos e rações, desmatamento, uso excessivo de pesticidas e fertilizantes, e consumo de água para irrigação [33,34]. No entanto, um caminho já explorado, embora mais caro, poderia ser o uso de biomassa de segunda geração (resíduos de alimentos, microalgas e outros) para a produção de polímeros.

Além disso, alguns catalisadores metálicos utilizados na produção em larga escala de polímeros de base biológica e de biopolímeros podem não ser completamente removidos do produto final, podendo causar problemas ambientais ou até mesmo sendo tóxicos para o usuário, como no caso de serem destinados a aplicação em embalagens de alimentos etc. Na produção industrial de PLA, por exemplo, muitas vezes são necessários catalisadores à base de estanho, zinco ou alumínio, que podem ter efeito carcinogênico [35]. Uma alternativa promissora seria usar catalisadores livres de metais, como catalisadores orgânicos ou enzimáticos.

Um dos principais polímeros de base biológica produzido atualmente é o PLA – polilactídeo ou poli(ácido láctico) – que se destaca como potencial substituto a alguns polímeros termoplásticos altamente consumidos, como o PET (polietileno tereftalato) e o PS (poliestireno) [36–38].

2.2. Poli(ácido láctico) – PLA

O poli(ácido láctico) ou polilactídeo (PLA) é um poliéster alifático de base biológica produzido a partir de recursos renováveis como trigo, palha, milho, celulose, amido, sorgo etc. [39–41]. No início de 1800, Pelouze utilizou um processo de destilação do ácido láctico para remoção de água (policondensação) obtendo assim um PLA de baixa massa molar [42]. Mais tarde, em 1932, Wallace Carothers, um cientista da *DuPont*, sintetizou o PLA a partir do aquecimento do lactídeo sob vácuo, em um processo conhecido como ROP (*Ring Opening Polymerization*) [42–45]. O PLA obtido até então apresentava características que limitavam o seu potencial de aplicação, como baixa massa molar e instabilidade em atmosfera úmida [44]. Em 1954, um método de purificação do lactídeo foi desenvolvido pela *DuPont* e possibilitou a obtenção de PLA de alta massa molar (HMW) [43,46]. Porém, foi a partir de 1966, com os estudos de Kulkarni *et al.* acerca da biodegradação e não toxicidade do PLA [4,44] que ele e os

seus copolímeros passaram a ser aplicados no campo biomédico como componentes para suturas, próteses, matrizes para sistemas de liberação de fármacos, *scaffolds* (suportes de sustentação) entre outros [36,41,42,44,46].

O avanço e a disseminação da tecnologia de produção e processamento do PLA fez com que seu campo de aplicações se expandisse significativamente nas últimas décadas, principalmente após a criação, em 2002, da planta de produção em larga escala industrial do PLA, da *NatureWorks* (EUA), que opera hoje (2024) com capacidade de produção de 150.000 toneladas [3,42,47,48]. A *joint venture* Total e Corbion (Holanda) e a Hisun (China) também produzem PLA em larga escala, com uma capacidade de produção de 75.000 e 10.000 toneladas, respectivamente [3,41,42,48,49]. Outras fabricantes produzem PLA em menor escala e foram listadas nas referências [3,37,50].

O PLA é um dos principais polímeros de base biológica vendidos em todo o mundo. É considerado um polímero hidroliticamente degradável, compostável, biocompatível e bioabsorvível, o que o torna atrativo para aplicações na área biomédica, na agricultura, ecologia, embalagens, entre outras [51,52]. É um poliéster termoplástico que possui temperatura de processamento na faixa de 170 a 230 °C, podendo ser processado por extrusão, fiação, estiramento biaxial e injeção por sopro, abrangendo assim um amplo e dinâmico campo de aplicações, que inclui embalagens de alimentos, tecidos têxteis e não têxteis, brinquedos, entre outros [3,39,53].

Quando misturado a outros polímeros ou na forma de compósitos, algumas propriedades do PLA podem ser modificadas e melhoradas, como flexibilidade, resistência ao impacto e estabilidade térmica, permitindo sua aplicação como filmes flexíveis e plásticos de engenharia [3]. Apesar de ser frequentemente classificado como um plástico biodegradável, o PLA, principalmente o de alta massa molar (> 100.000 Da), dificilmente é biodegradável em condições ambientais, exigindo condições de compostagem muito específicas, como temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g), microrganismo específico e ambiente úmido e aeróbico para sua decomposição completa em CO_2 e H_2O [34,52].

2.2.1. Monômeros

O ácido láctico (ácido 2-hidróxiopropanóico) é uma das moléculas orgânicas quirais mais simples que se tem conhecimento e é o ponto de partida para a produção do PLA. Ele foi descoberto em 1780 pelo químico sueco Scheele, e pode ser produzido química ou biologicamente, em duas formas isoméricas, o ácido D-lático e o ácido L-lático, além da mistura racêmica, comumente chamada de ácido D,L-lático [40,54]. Ele pertence à classe dos α -hidroxiácidos, que são ácidos orgânicos fracos que possuem um ou mais

grupos hidroxila ligados ao carbono alfa, que é o primeiro carbono após o grupo ácido carboxílico [55,56], conforme indicado na Figura 1.



Figura 1 - Nomenclatura comum e nomenclatura IUPAC dos isômeros ópticos do ácido láctico.

O ácido láctico, bem como muitos outros α -hidroxiácidos, costuma ser bastante requisitado em aplicações farmacêuticas, alimentícias e biomédicas, para utilização como aditivo alimentar, conservante, acidulante, cosméticos e produtos de cuidado pessoal [54,57,58]. Além disso, ele desempenha um papel vital no ciclo de energia glicolítica, sendo de extrema importância na manutenção do crescimento e desenvolvimento dos organismos vivos [3,39,40]. A bifuncionalidade do ácido láctico, conferida pelos grupos funcionais álcool e ácido carboxílico, faz com que ele seja passível de sofrer reações diversas, como condensação, redução, esterificação e substituição no grupo álcool, o que amplia consideravelmente suas aplicações [54] e facilita sua polimerização em cadeia linear.

Como já havia sido citado, o ácido láctico (LA) pode ser obtido a partir de síntese química ou biológica. A síntese química gera exclusivamente a mistura racêmica do ácido láctico (ácido D,L-lático) a partir de uma reação entre o cianeto de hidrogênio e acetaldeído em pressões elevadas e na presença de uma base. Essa reação gera a lactonitrila que é hidrolisada pela adição de ácido sulfúrico ou clorídrico, resultando em LA e cloreto de amônio ou sulfato de amônio como subproduto [41]. O ácido láctico produzido nessa etapa é esterificado com metanol gerando o éster lactato de metila, que é purificado e recuperado por destilação e, posteriormente, hidrolisado em meio aquoso, produzindo ácido láctico e metanol. O metanol pode ser recuperado e reciclado ao fim do processo [3,41,59,60].

Há ainda, outros dois métodos mais caros e raramente utilizados de síntese química do LA, sendo que um deles consiste, basicamente, em utilizar a acrilonitrila ao invés de lactonitrila no método descrito anteriormente, e o outro utiliza o ácido propiônico como matéria-prima para a produção do LA [39]. Procedimentos catalíticos podem ser utilizados para a obtenção de ácido D,L-lático a partir de matérias-primas como o acetato de vinil ou glicerol [41].

Algumas das principais desvantagens da síntese química do ácido láctico são a dependência de matéria-prima de origem petroquímica e o alto custo associado às variações no preço do petróleo, disponibilidade de recurso e obtenção exclusiva da mistura racêmica do ácido láctico como produto. O ácido D,L-láctico não cumpre as exigências de pureza óptica requeridas para a maioria das aplicações a qual ele se destina, como, por exemplo, na indústria farmacêutica, alimentos e bebidas devido aos problemas metabólicos que o ácido D-láctico pode causar [3,60]. Apesar disso, há uma empresa, a *Musashino Japan*, que ainda produz o ácido D,L-láctico e seus ésteres por síntese química, além de algumas fabricantes chinesas que produzem a mistura racêmica por fermentação, utilizando micróbios inespecíficos [61].

Atualmente, cerca de 90 % do ácido láctico comercializado mundialmente é obtido via fermentação microbiana de açúcares de biomassa de primeira geração, como o amido de milho e o caldo de cana-de-açúcar [62,63]. Esses produtos agrícolas são convertidos em ácido láctico pela ação de bactérias lácticas (LAB), fungos ou leveduras que podem produzir o ácido L-láctico e D-láctico enantiopuros, ou até mesmo o ácido D,L-láctico, como é o caso da *Lactobacillus helveticus* [37,41]. Atualmente, todos os processos comercializados para a produção de ácido láctico dependem de carboidratos refinados como a glicose, o soro contendo lactose e a sacarose da cana e da beterraba [64]. A utilização desses carboidratos refinados, no entanto, resulta em custos de produção mais altos, que correspondem a cerca de 40 a 70% do custo total da produção de LA [65], motivando a procura por substratos de mais baixo custo, como biomassa lignocelulósica, algas marinhas, lixo orgânico doméstico (principalmente, de desperdício de alimento) e resíduos das indústrias de laticínios [66–69].

A fermentação microbiana de carboidratos é mais viável economicamente do que a síntese química, com os carboidratos sendo convertidos a ácido láctico em reatores em batelada, usando água e culturas bacterianas em uma mistura semelhante ao caldo. Esse caldo, contendo lactato de cálcio e outras impurezas, passa por filtração, tratamento com carbono, evaporação e acidificação com ácido sulfúrico para remoção de células e obtenção do ácido láctico e sulfato de cálcio. Como o sulfato de cálcio é insolúvel, ele é removido por filtração, e o ácido láctico é obtido por uma sequência que envolve hidrólise em ácido sulfúrico, esterificação com metanol gerando lactato de metila, e hidrólise do lactato de metila para a obtenção do ácido láctico purificado [41].

O lactídeo, por sua vez, é o dímero cíclico do ácido láctico e se configura como o mais importante bloco de construção na produção do PLA [63,70]. O lactídeo possui dois estereocentros que podem se apresentar ambos com a mesma configuração, no caso do L,L-lactídeo e D,D-lactídeo, ou ambos com configurações diferentes, no caso do meso-lactídeo. Além desses diastereômeros há, também, a possibilidade de se obter

o lactídeo racêmico (rac-lactídeo) que consiste em uma mistura de proporção 1:1 do L,L-lactídeo e do D,D-lactídeo [37,45,71–73]. O ponto de fusão do meso-lactídeo é significativamente menor que o dos lactídeos enantiopuros e do rac-lactídeo (122, 97 e 52 °C respectivamente), o que possibilita isolá-lo dos demais isômeros por técnicas como destilação ou cristalização [3,60,70].

A síntese convencional do lactídeo se dá em um processo de duas etapas que consiste na polimerização do ácido láctico por policondensação com posterior despolimerização dessa espécie polimérica para a obtenção do lactídeo. A etapa de policondensação costuma ser conduzida sob vácuo e temperatura elevada, para garantir a remoção de água do sistema e a condensação das moléculas de ácido láctico, formando oligômeros de cadeias curtas e baixa massa molar (< 5.000 Da). A etapa de *backbiting*, que é uma reação de transesterificação endotérmica [74,75], ocorre na presença de um catalisador metálico, normalmente um sal solúvel à base de estanho, zinco, antimônio, alumínio etc., que favorece a despolimerização desses oligômeros e formação do lactídeo sob pressão reduzida [3,37], conforme exemplificado na Figura 2. Como o lactídeo é formado juntamente com frações oligoméricas de ácido láctico, ele precisa ser continuamente retirado do meio reacional durante a síntese, através de técnicas de destilações sucessivas utilizando, por exemplo, solventes azeotrópicos e tornando o processo ainda mais caro [73]. Estima-se que cerca de 30% do custo total associado à produção do PLA seja proveniente da síntese do lactídeo [70].

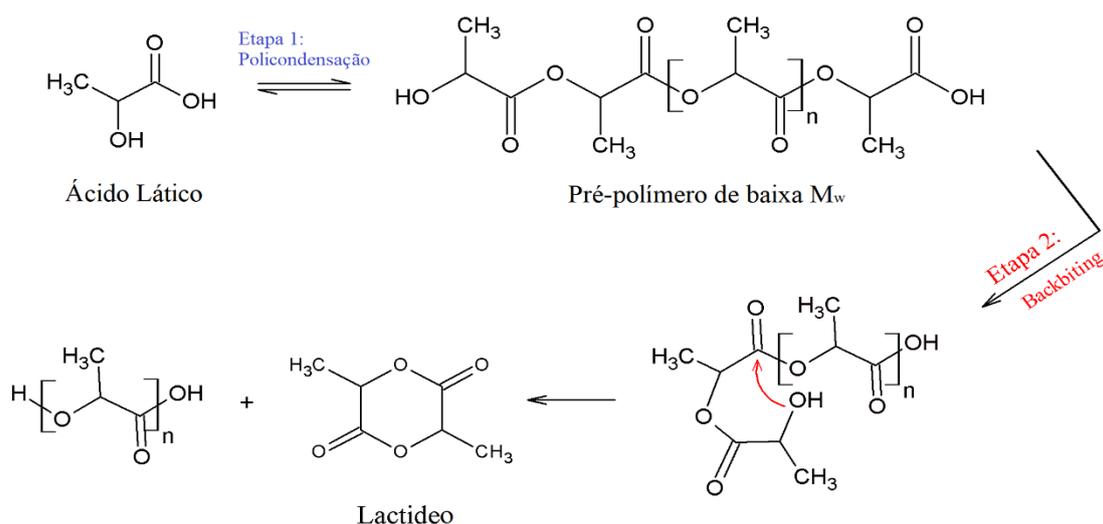


Figura 2 - Processo de duas etapas para a síntese do lactídeo e seus isômeros ópticos [1].

Devido ao alto custo de produção do lactídeo pelo processo tradicional, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no intuito de prover rotas alternativas mais econômicas e processos viáveis para a obtenção desse substrato. Os principais processos reportados na literatura envolvem: (a) a síntese do lactídeo em fase gasosa sob leito fixo de catalisadores sólidos, como óxido de alumínio, nanocompósitos de sílica, e sílica-alumina [70,76–78]; (b) síntese de lactídeo em fase líquida de uma etapa, diretamente do ácido láctico, utilizando solventes azeotrópicos (como tolueno e xilenos) e catalisadores zeolíticos com potencial seletividade de forma, e outros sólidos porosos [75,79,80].

Os dois processos citados (a e b) ocorrem na presença de catalisadores heterogêneos ao invés dos clássicos catalisadores de sais solúveis à base de Sn, Zn e Al, são operáveis à pressão ambiente, apresentam baixo índice de racemização do produto, elevada seletividade e altos rendimentos de lactídeo [41,70]. Substituir o tolueno por solventes sustentáveis na síntese em fase líquida (a exemplo dos xilenos); otimizar os parâmetros de reação em fase gasosa para aumentar a produtividade volumétrica do lactídeo (que se mostra bem menor do que a do processo industrial) [70] são problemas a serem contornados para que esses processos se tornem ainda mais adequados para a produção industrial do lactídeo, diminuindo, conseqüentemente, o custo associado à produção do PLA.

2.2.2. Principais Rotas Sintéticas do PLA

O PLA de alta massa molar pode ser obtido a partir de três principais rotas sintéticas: a polimerização por condensação direta, condensação por desidratação azeotrópica e a polimerização por abertura do anel (ROP) do lactídeo [71].

A policondensação direta ocorre a partir da desidratação do ácido láctico com simultânea esterificação dos monômeros e liberação de água a cada unidade de ácido adicionada por condensação [81]. A água reage prontamente com os oligômeros formados, deslocando o equilíbrio para o sentido dos reagentes e dificultando a obtenção de um polímero de alta massa molar [3,61,74,82]. Remover a água condensada do meio reacional é bastante complicado, pois o aumento na concentração de oligômeros leva a um aumento da viscosidade do meio [3,41,61], exigindo o emprego de temperaturas elevadas, na faixa de 150-200 °C, pressão abaixo de 5 torr e um longo tempo de reação na presença de um agente de acoplamento de cadeia [36,37,39,43,71,83,84], ou em alguns casos, de solvente azeotrópico [37]. Outras alternativas para a síntese de PLA de alta massa molar por policondensação como a policondensação em estado sólido (SSP) foram discutidas por Masutani [37].

Na condensação por desidratação azeotrópica, em um primeiro momento, o LA é destilado sob vácuo por cerca de 3 horas para a remoção da maior parte da água de condensação. Em seguida, o solvente azeotrópico (difênil éter) e o catalisador são adicionados à solução de LA, com o solvente sendo refluxado e retornando ao frasco da reação após passar por uma peneira molecular, sem necessitar de extensores de cadeia ou adjuvantes para a obtenção do PLA de alta massa molar [36,37,39,41,43,71]. O uso de dióis e diácidos como solvente, resíduo de catalisador e baixos rendimentos são as principais desvantagens dessa síntese [39,81].

A rota mais difundida e empregada industrialmente na síntese do PLA é a ROP lactídeo. A ROP é um processo de propagação de monômeros cíclicos iniciada por diferentes íons [81] e ocorre geralmente em um processo de duas etapas. A primeira etapa consiste na obtenção de lactídeo com elevada pureza óptica (geralmente pelo processo de duas etapas mencionado na seção “Monômeros do PLA”) e a segunda consiste na polimerização do lactídeo promovida por um iniciador ou catalisador [36,43,71,85]. Os catalisadores comumente empregados nessa síntese são catalisadores metálicos como óxidos de Zn e Sn, cloretos de zinco e estanho ou octoato de estanho [81,85–87]. Comparada à policondensação direta, a ROP pode ser realizada em condições reacionais mais brandas, como temperatura de reação de 130 °C e tempo de reação mais curto [37,81,88].

A ROP pode ser classificada em termos do mecanismo de reação como: polimerização aniônica, polimerização catiônica e mecanismo de coordenação-inserção [37,71,81,83,88,89]. O catalisador mais popular empregado nessa síntese é o ácido bis-2-etilhexanoico de estanho(II) (octoato de estanho), devido à sua solubilidade em lactídeo fundido, baixa racemização do produto, altas conversões e atividade catalítica, e por promover a obtenção de PLA de alta massa molecular (até 10^6 Da) [46,83,87]. Outro aspecto relevante da ROP é que ela possibilita controlar a microestrutura do polímero, inclusive a ordem de inserção dos monômeros na cadeia polimérica com base em sua estereoquímica, a partir da combinação tempo de reação, temperatura, tipo e concentração de catalisador [83,85,89].

2.2.3. Variedade Estrutural do PLA

O PLA apresenta uma grande diversidade estrutural baseada na sua constituição enantiomérica. Os monômeros enantiopuros do ácido L-lático e do ácido D-lático (ou ainda, os seus análogos lactídeos) levam à formação do poli(ácido L-lático) (PLLA) e do poli(ácido D-lático) (PDLA), respectivamente. Esses homopolímeros são semicristalinos e possuem as mesmas propriedades térmicas, como temperatura de fusão (T_m) entre

170 e 180 °C, T_g por volta de 55-60 °C e cristalinidade em torno de 35% [36,37,39,85,87,90,91]. O PLLA com percentual de isômero L acima de 90% na sua composição tende a ser semicristalino, enquanto o PLA com teor inferior a esse tende a ser amorfo [92].

A polimerização da mistura racêmica do ácido lático, do rac-lactídeo e do meso-lactídeo resulta no poli(ácido D,L-lático) ou PDLLA, um copolímero randômico de unidades D e L-láticas, com estrutura irregular completamente amorfa [44,48,93]. O PDLLA não apresenta T_m , mas tem uma T_g por volta de 60 °C [37,90]. Devido a sua natureza amorfa, o PDLLA mostra uma taxa de degradação mais rápida do que o PLA estereorregular, se tornando o preferido para aplicações como veículo de entrega de fármacos e como material *scaffolding* de baixa resistência para engenharia de tecidos [48,94]. O PDLLA pode apresentar alguma cristalinidade quando sintetizado por ROP estereocontrolada, através da ação de um catalisador/iniciador [37,83]. Catalisadores de alcóxidos de alumínio, bases de Schiff e outros complexos de sítio único foram utilizados na síntese de PDLLA estereorregular [83].

Em 1987, Ikada *et al.* relataram, pela primeira vez, que uma blenda de PLLA e PDLA em proporções iguais (1:1) produzia cristais estereocomplexos, que apresentavam propriedades distintas dos homopolímeros puros [37,95]. Os estereocomplexos (sc) de PLA apresentam temperatura de fusão (T_m) em cerca de 50 °C mais alta do que a dos homopolímeros, variando por volta de 230 °C [96,97]. No entanto, esses sc-PLA podem ser formados em concomitância com os homocristais (hc) de PLA, pois a cinética de formação dos homocristais é favorecida em misturas de PLLA/PDLA de alta massa molar ($M_w > 40$ kDa) [98], limitando assim, a produção exclusiva do sc-PLA. Uma forma de contornar esse problema é a produção de PLA estereobloco (sb-PLA), que é um copolímero contendo sequências isotáticas do PLLA e do PDLA [99]. Os sc-PLA e os sb-PLA podem ser obtidos a partir da ROP estereosseletiva do rac-lactídeo ou do meso-lactídeo, utilizando um catalisador quiral [100,101], como pode ser visto na Figura 3.

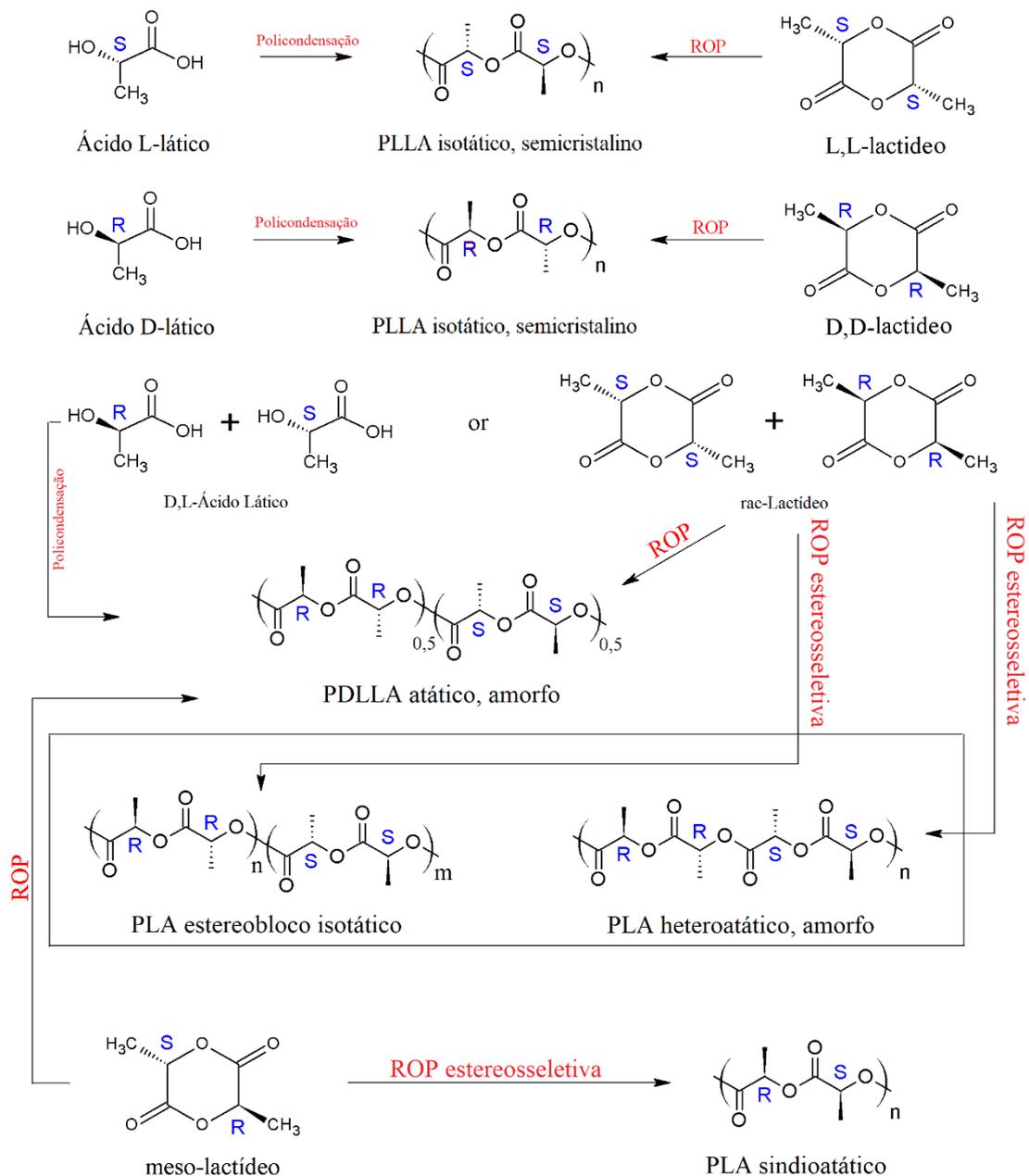


Figura 3 - A variedade de microestruturas de PLA e rotas sintéticas [1].

2.2.4. Degradação Hidrolítica do PLA

O processo de degradação hidrolítica do PLA se mostra fortemente influenciado pelas propriedades do polímero (e.g., massa molar e cristalinidade) e também por fatores do meio externo (e.g., pH, temperatura, umidade). Aparentemente, o PLA semicristalino apresenta taxas de degradação mais lentas do que a do PLA amorfo assim como os polímeros com elevadas M_w são mais dificilmente degradados do que aqueles de baixa massa molar [102–104]. O processo de degradação hidrolítica do PLA pode ser descrito como ocorrendo por meio de um mecanismo de erosão em massa

(homogênea) ou erosão de superfície (heterogêneas) [105]. De forma geral, a hidrólise do PLA semicristalino ocorre pela difusão da água nos domínios amorfos do polímero, seguida pela diminuição na massa molar e liberação de oligômeros de ácido lático. Essas moléculas apresentariam efeito autocatalítico na clivagem das ligações ésteres do PLA, levando a um aumento da taxa de degradação, seguida pela hidrólise da fase cristalina [102–106].

2.2.5. Modificações de PLA: Misturas, Copolímeros e Compósitos

Para melhorar as propriedades do PLA, como rigidez, permeabilidade, cristalinidade e estabilidade térmica, algumas técnicas de modificação podem ser bastante úteis, como a copolimerização, a mistura com outros polímeros e a produção de compósitos de polímero [40]. Os copolímeros de PLA são materiais formados a partir da polimerização simultânea de dois ou mais monômeros que interagem via reações químicas, como é o caso do PLGA (poli-ácido-lático-co-glicólico), que é formado pela polimerização do ácido lático e do ácido glicólico (GA). Esses copolímeros podem ser sequenciados de forma alternada, em blocos ou em *graft*, alterando consideravelmente as suas características, podendo comprometer a biocompatibilidade do PLA. No entanto, a biocompatibilidade pode ser melhorada pela copolimerização do ácido lático com outros monômeros ou polímeros hidrofílicos. Por exemplo, copolímeros em bloco, constituídos de ácido lático e polietilenoglicol (PEG), são hidrofílicos e alguns deles são até solúveis em água [53]. As blendas são formadas pela mistura mecânica de dois ou mais polímeros diferentes, que se conectam através de interações físicas [107], como é o caso das blendas de PLLA/PDLA, PLLA/PDLLA, PLA/amido; PLA/PHB (polihidroxibutireno) entre outras. As referências [91,108,109] revisaram diversas possibilidades de blendas de PLA, considerando sistemas que incluem misturas com polímeros hidrofóbicos e hidrofílicos, outros poliésteres etc.

Um artigo de revisão recente discutiu a produção de PLA modificado por técnicas de blendas de polímeros para obter propriedades adequadas para aplicações médicas, embalagens, baterias e semicondutores [110]. Por exemplo, eles verificaram na literatura que a blenda PLA/TPS (Termoplástico de amido) poderia ser aplicada em embalagens usando, para isso, compatibilizantes como PLA-g-MA, GMA-g-PEO, TPS-g-MA, PLA-g-TPS. A blenda de PLA melhorou a taxa de biodegradação, mas esse processo promoveu fraqueza e baixo módulo de elasticidade. Algumas blendas de PLA têm uma flexibilidade maior do que o PLA puro, o que as torna mais adequadas para a fabricação de “*scaffolds*” 3D. Além disso, elas podem ser usadas para produzir materiais hierarquicamente porosos para aplicações biomédicas, uma vez que os microporos podem aumentar o crescimento interno do tecido, e os poros menores (escala

submicrométrica) podem fornecer a diferenciação celular. Diante desse cenário, os autores propuseram que a pesquisa sobre essas blendas deveria ser focada em direções baseadas em sua aplicação [110].

Os compósitos de polímero, por sua vez, são sistemas multifásicos formados por dois ou mais componentes, geralmente, um deles polimérico e o outro não [107,111]. Quando pelo menos uma das fases de um compósito tem dimensões nanométricas, ele é chamado de nanocompósito [107]. Diferentemente das blendas, os constituintes de um compósito interagem entre si através de fortes reações químicas e físicas [111]. Por vezes, a diferença entre as propriedades dos componentes leva a problemas de miscibilidade, havendo à necessidade de modificação da superfície de um dos componentes a fim de melhorar a compatibilidade entre as fases do nanocompósito. Uma das principais modificações discutidas na literatura envolve a copolimerização do polímero com um componente hidrofílico ou a funcionalização do componente inorgânico com polímeros hidrofóbicos [112]. Uma revisão de literatura realizada por Murariu e Dubois destaca os desenvolvimentos recentes, resultados atuais e tendências recentes no campo de compósitos à base de PLA [113].

Uma revisão abrangente de compósitos de PLA reforçados com fibras sintéticas e naturais foi publicada por Ashothaman et al. [114]. Nessa revisão, os autores abordam alguns métodos de fabricação de compósitos poliméricos (especialmente métodos de moldagem por compressão e moldagem por injeção) e reforço de compósitos de PLA com diferentes fibras, entre fibras naturais (tratadas ou não) e fibras sintéticas. Eles apontaram que os compósitos de PLA reforçados com fibras sintéticas são mais facilmente fabricados, pois ambos são hidrofóbicos e possuem boa compatibilidade, enquanto as fibras naturais, por sua natureza hidrofílica, apresentam baixa adesão ou incompatibilidade com o polímero. Foram mencionados compósitos de PLA reforçados com fibras de vidro bioativas e magnésio, biocompósitos de PLA com fibras celulósicas tratadas por microondas e tratamento enzimático, biocompósitos à base de PLA reforçados com fibra de linho com superfície tratada, PLA reforçado com farinha de madeira de bordo, PLA reforçado com hidroxiapatita, entre outros. Os autores concluíram que os estudos citados mostraram que é possível melhorar a resistência mecânica, rigidez e comportamento cristalino de compósitos de PLA reforçados com essas fibras [114].

Muitos estudos vêm sendo realizados acerca da obtenção, caracterização e aplicação de compósitos de PLA e magnetita (Fe_3O_4), pois ambos apresentam características individuais significativas e instigantes, principalmente quando voltadas para o campo biomédico, como a biocompatibilidade do PLA e as propriedades magnéticas da magnetita, que também é considerada biocompatível.

2.3. Nanopartículas Magnéticas e compósitos PLA-magnetita

Nanomateriais são materiais que possuem dimensões estruturais na ordem de nanômetros, cujas propriedades diferem das observadas em macroescala. Como citado outrora, nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes apresenta dimensões nanométricas (abaixo de 100 nm), em que um deles serve de matriz para que o outro componente seja disperso [112,115–118]. Eles podem ser constituídos de uma mistura de componentes de natureza orgânica e inorgânica [112], como é o caso de compósitos poliméricos com nanocargas de óxidos metálicos, a exemplo do compósito PLA e magnetita.

2.3.1. Nanopartículas Magnéticas

Existem cerca de 16 óxidos de ferro conhecidos atualmente, dentre os quais, os principais são a magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). NPMs ferromagnéticas (a exemplo da magnetita) com tamanhos menores do que 20 nm ($< 10 - 20$ nm) apresentam um comportamento magnético inigualável, exibindo superparamagnetismo [119,120]. Os materiais que apresentam comportamento ferromagnético possuem elétrons desemparelhados que se alinham paralelamente ao campo magnético aplicado e sustentam sua magnetização mesmo na ausência de um campo externo, ou seja, são ímãs permanentes [120–123].

Quando em tamanho muito reduzido (< 20 nm), os materiais ferromagnéticos podem apresentar o chamado superparamagnetismo. Os materiais superparamagnéticos são intrinsecamente não magnéticos [7], mas seus momentos magnéticos se alinham a um campo externo aplicado, perdendo essa orientação assim que o campo é removido [121]. É como se cada partícula do material se comportasse como um átomo paramagnético, mas, devido a ordem magnética bem definida em cada nanopartícula, apresentasse um momento magnético gigante [7,120]. O comportamento diferenciado das partículas ferromagnéticas e das nanopartículas superparamagnéticas quando submetidas a um campo magnético externo e após a remoção do campo foi ilustrado na Figura 4.

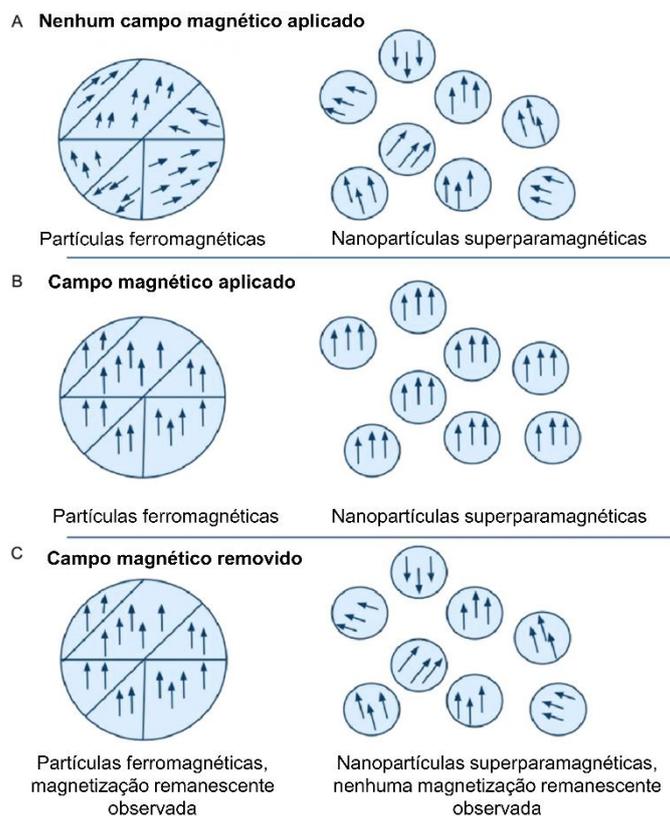


Figura 4. Ferromagnetismo versus Superparamagnetismo. Adaptada da Referência [124].

As propriedades magnéticas da magnetita estão relacionadas à sua estrutura cristalina. Ela apresenta uma estrutura do tipo espinélio invertido com uma cela unitária cúbica de face centrada (fcc) e grupo espacial Fd_3m , com 32 íons de oxigênio (O^{2-}). Na magnetita, o átomo de oxigênio forma uma estrutura cúbica, com 1/3 dos interstícios ocupados tetraedricamente e 2/3 octaedricamente. Ela contém ferro em ambos os estados de oxidação de Fe^{2+} e Fe^{3+} , com os íons Fe^{3+} ocupando os sítios tetraédricos, e uma mistura de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupando os sítios octaédricos e o oxigênio coordenando ambos os sítios, de forma que a composição é do tipo $FeOFe_2O_3$ [120,123,125]. Os 8 íons de Fe^{3+} , dispostos entre os sítios octaédricos e tetraédricos são acoplados antiferromagneticamente, o que faz com que o momento magnético resultante da presença desses íons seja nulo, enquanto que os íons de Fe^{2+} dentro dos sítios octaédricos contribuem para as propriedades ferromagnéticas, sendo os responsáveis pela alta magnetização de saturação da magnetita [120,122]. A célula unitária da magnetita e os padrões de DRX típicos que diferenciam sua estrutura da maghemita e hematita são exibidas na Figura 5. Como fica evidente, a magnetita e a

maghemita apresentam estruturas cristalinas semelhantes, não sendo facilmente distinguíveis por DRX.

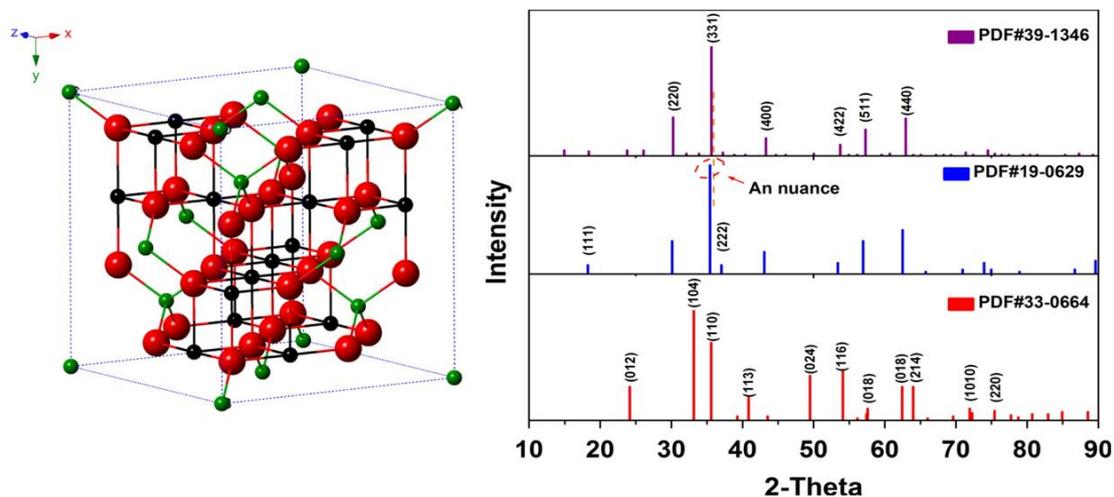


Figura 5 - Estrutura cristalina da magnetita. As esferas vermelhas se referem ao O^{2-} , as verdes aos íons de Fe^{3+} e as pretas aos íons de Fe^{2+} . Os padrões de DRX das formas α - Fe_2O_3 (vermelho), Fe_3O_4 (azul) e γ - Fe_2O_3 (roxo). Adaptada da referência [125].

Os óxidos de ferro magnéticos podem ser sintetizados por diferentes rotas, sendo que as mais abordadas na literatura são as que envolvem métodos químicos, como a síntese sonoquímica e a síntese por coprecipitação [119].

A coprecipitação consiste basicamente na mistura de ferro no estado de oxidação +3 e +2, ou seja, íons férricos e ferrosos, na proporção de 1:2 em soluções muito básicas, podendo envolver aquecimento até temperaturas elevadas, ou ainda, ocorrer em temperatura ambiente. Essa rota sintética é fácil de ser empregada, produzindo NPMs com tamanhos de cristalito bastante reduzidos, mas com alta tendência à agregação. Como a magnetita é muito suscetível à oxidação no ar, é importante utilizar uma atmosfera não oxidante durante a síntese, para prevenir os processos oxidativos que poderiam levar à transição de fase da magnetita para maghemita [119,120,125]. A nucleação da magnetita é mais favorecida em pH menor que 11, enquanto que o crescimento do núcleo de Fe_3O_4 é mais fácil em pH maior que 11 [125]. A Equação 1 mostra a reação química global de precipitação da magnetita:



A síntese sonoquímica ou sonólise, consiste na decomposição de precursores de ferro em água previamente desoxigenada por um processo de cavitação acústica promovido por ondas acústicas, provenientes de uma irradiação ultrassônica de alta intensidade. O processo de cavitação leva à formação de bolhas que colapsam causando locais de alta pressão e temperatura. Essa implosão cavitacional ocorre de forma local e transitória, com uma temperatura de 5000 K e uma pressão de 1000 bar. Ajustes no tempo, potência e temperatura de irradiação ultrassônica podem levar a diferentes formatos, tamanhos e propriedades das NPMs [120,125]. A Figura 6 retrata esquematicamente o processo de sonólise, começando pela formação das bolhas, passando pelo crescimento e colapso das mesmas, formando o local (*hotspot*) de alta pressão e temperatura.

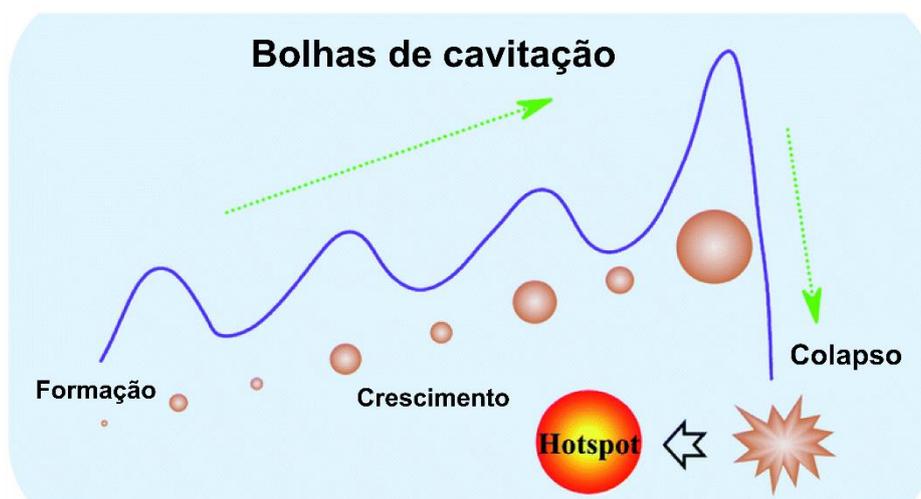


Figura 6. Ilustração esquemática do processo de cavitação acústica, que leva à formação de bolhas que colapsam formando locais de altas temperaturas e pressão (*hotspot*). Adaptado da Referência [126].

Suslick, Fang e Hyeon [127] propuseram a síntese sonoquímica de coloides ferromagnéticos utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como precursor e testando polivinilpirrolidona (PVP) e ácido oleico como estabilizadores. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram que as partículas de ferro dispersas em PVP apresentaram tamanhos variando entre 3 e 8 nm, enquanto as nanopartículas estabilizadas por ácido oleico foram distribuídas mais homogeneamente em torno de 8 nm. Testes de magnetização foram feitos, sendo que não foi observada nenhuma histerese nas curvas de magnetização a 290 K, indicando o comportamento superparamagnético dos coloides obtidos de ferro nanométrico [127].

Vijayakumar *et al.* [128] sintetizaram nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 por oxidação sonoquímica do acetato de ferro(II) em água desoxigenada e

bidestilada, sob atmosfera de argônio, durante 3 horas e em temperatura ambiente. Eles utilizaram diversas técnicas de caracterização do material, sendo que os resultados obtidos mostraram a obtenção de nanopartículas cristalinas (por DRX), com tamanho de cristalitos na faixa de 10 nm (calculado a partir da equação de Debye-Scherrer e a partir dos resultados de TEM). Além disso, os autores atestaram a presença de ferro, oxigênio e carbono em quantidade traço (menor que 2%) pelos resultados de EDX. O ponto de Curie do Fe_3O_4 foi evidenciado por uma queda acentuada em 568 °C na curva TG sob efeito de um campo magnético externo permanente. O espectro Mössbauer apresentou duas divisões magnéticas hiper finas referentes à presença de magnetita. A curva de magnetização exibiu um comportamento característico de materiais superparamagnéticos. Por fim, os autores sugeriram um mecanismo de reação que envolve a formação de radicais hidroxila e hidrogênio ($\text{OH}\cdot$ e $\text{H}\cdot$) no processo de absorção da radiação ultrassom pelas moléculas de água e com a posterior geração de peróxido de hidrogênio que atuaria na oxidação sonoquímica dos íons Fe(II) presentes na solução [128].

2.4. Compósitos de PLA Magnético

Gómez-Lopera et al. [6] investigaram a estabilidade de suspensões coloidais contendo microesferas de PLA, magnetita e compósitos de PLA/magnetita. Eles analisaram o efeito do pH, da força iônica e de um campo magnético externo nas propriedades desses materiais, utilizando relações de absorbância óptica em função do tempo. Os compósitos de PLA/magnetita, obtidos por emulsão simples e dupla, mostraram menor responsividade magnética em comparação com a magnetita pura, devido ao revestimento do núcleo de magnetita pelo PLA. No entanto, esses compósitos demonstraram maior estabilidade em diferentes valores de pH, tornando-os suscetíveis à estruturação e estabilização sob a influência de um campo magnético externo.

Hamoudeh et al. [129] usaram PLLA de baixa massa molar e magnetita sintetizada por coprecipitação de FeCl_3 e FeCl_2 para fabricar compósitos de PLLA/magnetita por emulsão água-óleo. O tamanho das nanopartículas foi influenciado pela concentração do polímero e pela velocidade de agitação durante a emulsão. Concentrações mais altas de PLA resultaram em nanopartículas maiores, enquanto maiores velocidades de agitação produziram nanopartículas menores, variando de 1300 ± 168 nm a 300 ± 10 nm. A eficácia de encapsulação da magnetita nos compósitos foi calculada em cerca de 90%, confirmada por ICP-AES, TG, XPS e potencial Zeta, com uma quantidade mínima de átomos de ferro na superfície. O compósito com maior teor

de magnetita (33% m/m) apresentou magnetização de saturação semelhante à necessária para aplicações em MRI, conforme indicado pelos resultados de VSM, mostrando uma relação direta entre a quantidade de magnetita encapsulada e a magnetização de saturação.

Wassel et al. [130] sintetizaram nanocompósitos de PLGA e magnetita utilizando emulsão dupla água/óleo/água, com clorofórmio na fase orgânica e PVA na fase aquosa. Eles empregaram uma sonda ultrassônica durante o preparo das emulsões, variando tempo e potência do ultrassom para investigar o efeito desses fatores no tamanho das partículas (1ª emulsão: 7 W, 1 min; 2ª emulsão: 12 W, 5 min). Observou-se que maior potência e tempo de ultrassom resultaram em partículas menores. Os compósitos obtidos apresentaram tamanho médio de partícula de 85 ± 32 nm (TEM) e aproximadamente 180 nm (DLS). O percentual de incorporação de magnetita na matriz PLGA foi calculado em 50% para compósitos com 5 e 10 mg/mL de magnetita na fase orgânica. Resultados de VSM indicaram que a magnetização de saturação aumentou proporcionalmente à quantidade de magnetita nos compósitos, embora tenha sido menor nos compósitos em comparação com a magnetita pura.

Zheng et al. [131] investigaram a síntese por emulsão de PDLLA/magnetita em proporções de 1:1, 2:1 e 3:1, utilizando PLA dissolvido em diclorometano na fase orgânica, e etanol com magnetita na fase aquosa. Eles examinaram o efeito da memória de forma induzida por um campo magnético ultrassônico alternado nos materiais sintetizados. Observaram que houve baixa aglomeração das nanopartículas de Fe_3O_4 na matriz do PDLLA, o que indicou boa interação entre eles, conforme evidenciado por MEV. Os resultados de DSC revelaram uma diminuição na T_g dos compósitos com o aumento da carga de magnetita. O FT-IR confirmou uma fraca interação entre o Fe_3O_4 e o PLA, atribuída às ligações de hidrogênio entre os grupos Fe–OH da superfície da magnetita e os grupos –C=O do PLA, indicando um deslocamento das respectivas bandas em torno de 3400 cm^{-1} e 1756 cm^{-1} . Os compósitos demonstraram melhor resistência à tração em comparação com o PLA puro. Especificamente, o compósito de 2:1 PLA/magnetita exibiu um comportamento típico de recuperação, com uma taxa de recuperação de forma final (R) atingindo 98,3%. Os autores concluíram que todos os compósitos exibiram bons resultados de memória de forma, sugerindo promissoras aplicações biomédicas, como implantes inteligentes controlados magneticamente.

Zhao, Saatchi e Häfeli [132] prepararam microesferas de magnetita recobertas por PLA e as compararam com magnetita revestida com PLGA, ácido oleico e ácido oleico/sulfonato (W40). As microesferas magnéticas (MMS) foram feitas por emulsão

dupla, com aproximadamente 30% m/m de magnetita, e tinham diâmetros de partícula de cerca de 1 μm . Concentrações maiores de magnetita, em torno de 60%, foram testadas, mas acima de 40%, aparentemente, não havia PLA suficiente para revestir toda a magnetita, levando a uma maior aglomeração. Resultados de TEM mostraram que os revestimentos testados levaram a uma melhor separação das partículas de magnetita em comparação com a magnetita não revestida. Micropartículas esféricas com superfície lisa foram obtidas usando revestimento de PLA e uma carga de magnetita de aproximadamente 29% (estimado pelo resíduo da curva TG, representando uma eficiência de encapsulamento de 83%). As MMS revestidas com PLA mostraram uma curva de magnetização típica de materiais superparamagnéticos, com magnetização de 19,2 emu/g. Os autores testaram a hemocompatibilidade e a capacidade de hemólise das MMS revestidas com PLA e outros revestimentos, concluindo que as MMS-PLA eram hemocompatíveis e não causavam hemólise, enquanto os outros revestimentos se tornaram hemofílicos acima do limite de 0,3 mg/mL de sangue.

Nan, Turcu e Liebscher [133] sintetizaram PLA/magnetita (MN-PLA) utilizando microondas a partir de D,L-lactídeo e magnetita funcionalizada com ácido glicólico (MN-OH). Inicialmente, tentaram sintetizar o compósito misturando magnetita durante a policondensação térmica do PLA, mas as nanopartículas magnéticas foram destruídas. Então, optaram por adicionar as nanopartículas magnéticas na reação de ROP do D,L-lactídeo, sob irradiação de microondas a 100 °C por 11 minutos. A presença do grupo Fe-O nos compósitos foi identificada por espectros de FT-IR, evidenciados pelas bandas em 578 e 583 cm^{-1} . Observaram mudanças nos ambientes químicos dos materiais compostos, como o deslocamento das bandas do PLA para valores mais baixos de número de onda, incluindo ligações C=O ($\sim 1760 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) e C-O-C ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$). O compósito MN-PLA apresentou diâmetro médio de partículas entre 23 e 27 nm (calculados por TEM), ligeiramente maior que o da MN-OH, atribuído à camada de PLA presente. Quanto às propriedades magnéticas, tanto MN-OH quanto MN-PLA mostraram comportamento superparamagnético, com suscetibilidade magnética de 69 e 58 emu/g, respectivamente, indicando sua adequação para aplicações biomédicas.

Li et al. [134] sintetizaram compósitos de PLA com nanotubos de carbono de paredes múltiplas magnéticas (MWCNTs - Polymer-functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes). Inicialmente, eles sintetizaram NPMs de Fe_3O_4 e funcionalizaram a superfície com ácido benzóico maleimido (MBA). As NPMs funcionalizadas com MBA foram ligadas aos MWCNTs por meio de uma reação de Diels-Alder entre o grupo maleimida do NPM-MBA e o grupo C=C do MWCNT. Os compósitos de PLA

funcionalizado com MWCNT-NPM (mCNT-PLA) foram sintetizados por um método mediado por ozônio, gerando grupos hidróxido e peróxido na estrutura do PLA, responsáveis pelas interações com o grupo C=C dos MWCNT-NPM. O mCNT-PLA foi misturado à matriz de PLA em diferentes cargas para a obtenção de filmes e nanofibras eletrofiadas. Os compósitos de mCNT-PLA apresentaram bandas de absorção no FT-IR características do PLA. O teor de Fe₃O₄ e de PLA nos compósitos foi calculado por TGA como sendo 42,5% e 6,2%, respectivamente. O percentual de incorporação do PLA no compósito ficou aquém do esperado, possivelmente devido à presença das nanopartículas de magnetita que poderiam estar interferindo na interação com o MWCNT. Análises mecânicas mostraram que as nanofibras com 0,3% em massa de mCNT-PLA exibiram valores mais altos de módulo de Young e alongamento na ruptura do que o PLA puro. Os autores concluíram que a presença de mCNT-PLA endureceu e fortaleceu as fibras eletrofiadas, além de conferir características de condutividade elétrica e boa responsividade magnética.

Sousa Jr. e colaboradores [135] desenvolveram um método simplificado para avaliar a força magnética, utilizando compósitos de PLA-maghemita como amostras de teste. Inicialmente, procederam à síntese de maghemita e PLA para caracterizar os precursores puros dos compósitos. Os compósitos foram então preparados por meio de polimerização in situ do ácido D,L-lático, adicionando cargas de 6,6%, 10,9% e 16,4% de maghemita ao sistema de síntese do PLA, após acidificação com ácido sulfúrico, que foi utilizado como catalisador. A massa molar do PLA foi determinada em aproximadamente 3900 g/mol (M_n) e 10400 g/mol (M_w) por GPC. Os materiais foram submetidos a análises por FT-IR e mostraram padrões consistentes com a literatura para PLA e maghemita. Na análise por WAXS (*Wide-angle X-ray scattering*), tanto o PLA quanto a maghemita pura exibiram picos de difração característicos, enquanto os compósitos mostraram um halo amorfo, possivelmente devido à boa dispersão das nanopartículas de maghemita na matriz do PLA, o que afetou a cristalinidade. Os tamanhos dos cristalitos de maghemita e dos compósitos foram calculados utilizando a equação de Scherrer, resultando em valores entre 13 e 16 nm. Os resultados de SAXS (*Small-angle X-ray scattering*) confirmaram a dispersão uniforme da maghemita na matriz do PLA. Os testes de força magnética revelaram uma relação linear entre o aumento da carga de maghemita nos compósitos e a força magnética, o que foi corroborado pela suscetibilidade magnética calculada pelo método tradicional.

Murariu et al. [136] sintetizaram nanocompósitos de PLA-NPMs (de Fe₃O₄), com teores de NPMs entre 4% e 16% em massa, por meio de um processo de "melt compounding" livre de solventes e surfactantes. Eles realizaram a funcionalização da

magnetita com polimetilhidrogensiloxano (MHX), resultando em uma redução da disponibilidade dos átomos de ferro para se coordenarem com os grupos ésteres do PLA, diminuindo, assim, a probabilidade de ocorrência de reações catalíticas de transesterificação e despolimerização. Análises térmicas por TG em atmosfera de N₂ e em ar demonstraram uma melhoria na estabilidade térmica dos materiais tratados com MHX em comparação com os materiais não tratados, para as mesmas proporções de ferro. Além disso, observaram que o aumento na carga de ferro resultou em compósitos com temperaturas de degradação mais baixas, possivelmente devido ao efeito catalítico do ferro na estrutura do PLA. Análises de SEM/TEM/EDX revelaram nanopartículas aglomeradas com dimensões entre 10 e 20 nm. Medições realizadas por VSM (Magnetômetro de Amostra Vibrante) indicaram a presença de materiais superparamagnéticos, com fortes propriedades de magnetização mesmo em campos magnéticos baixos, sendo que as amostras com maior teor de ferro (16%) apresentaram sinais de magnetização mais intensos, independentemente do tratamento com MHX [136].

Yu et al. [137] sintetizaram compósitos de PLA/Fe₃O₄ *nonwovens* por meio de fusão por sopro (MB) e investigaram seu impacto nas propriedades de filtração do ar. O processo de síntese envolveu a secagem a vácuo do PLA e do Fe₃O₄ a 80 °C por 12 horas, seguido pela mistura mecânica e extrusão em proporções de 0%, 1%, 3% e 5% em massa de Fe₃O₄ a 180 °C e 300 rpm. Os compósitos foram então alimentados em uma máquina de fusão por sopro para produzir os *nonwovens* PLA/Fe₃O₄ MB. Os resultados da análise térmica indicaram que a carga de magnetita não afetou significativamente a T_g ou a temperatura de fusão do PLA nos compósitos, em comparação com o polímero puro. No entanto, observou-se uma relação direta entre a carga de Fe₃O₄ e a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), com maiores cargas de Fe₃O₄ deslocando a T_{cc} para valores mais elevados, atribuído à dispersão das nanopartículas nas cadeias poliméricas dificultando a cristalização do polímero. Os resultados de DRX revelaram que não houve mudança geral na estrutura cristalina do PLA. Análises reológicas e termogravimétricas sugeriram que o aumento na carga de Fe₃O₄ resultou em uma redução da estabilidade térmica do PLA, possivelmente devido à presença de água adsorvida na superfície das partículas e a sítios ativos que podem atuar como catalisadores na despolimerização do PLA. Micrografias de SEM da superfície da fratura dos compósitos mostraram uma boa dispersão das partículas de Fe₃O₄ na matriz do PLA, formando uma distribuição uniforme, na forma de “ilha marítima”. Os compósitos PLA/Fe₃O₄ MB *nonwovens* exibiram comportamento

paramagnético e demonstraram uma maior eficiência de filtração com o aumento da carga de Fe_3O_4 , que variou de 42% a 68%.

Gong et al. [138] investigaram o efeito da adição de nano-magnetita revestida com ácido oleico, em proporções de 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3% em massa, na matriz de PLA (polímero biodegradável Ingeo™ 3052D da NatureWorks LLC), na forma de filmes. A preparação dos filmes envolveu a dissolução de pellets de PLA em clorofórmio, seguida pela adição das nanopartículas magnéticas a essa solução e sua subsequente dispersão uniforme por ultrassom durante 20 minutos. Essa mistura foi então depositada em substratos de vidro e seca à temperatura ambiente por 24 horas, seguidas de mais 48 horas sob vácuo. Resultados de TEM indicaram uma dispersão homogênea das nanopartículas de Fe_3O_4 na matriz de PLA, sugerindo uma forte interação entre os materiais. A análise por FT-IR sugeriu que a presença de nano-magnetita na cadeia de PLA pode ter inibido sua cristalização, evidenciada pelo deslocamento leve da banda em 921 cm^{-1} observada no PLA puro e no compósito de 0,5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}$, relacionada ao acoplamento do estiramento C—C (espinha dorsal) com o balanço (rocking) — CH_3 . Essa conclusão foi corroborada pelos resultados de DRX, onde os picos de difração característicos do PLA puro foram suprimidos com o aumento da quantidade de magnetita, indicando uma redução na cristalinidade do PLA na presença de Fe_3O_4 . Além disso, observou-se a ausência de picos associados à magnetita nos padrões de DRX devido ao baixo teor presente nos compósitos. Resultados de DSC demonstraram que menores quantidades de magnetita podem promover a cristalização do PLA, enquanto análises de POM (Microscopia óptica de luz polarizada) mostraram que um teor de 1,5% de magnetita pode atuar como nucleante do PLA. Análises termogravimétricas revelaram que a estabilidade térmica do PLA diminuiu com o aumento do teor de magnetita nos compósitos.

Yao et al. [139] investigaram o efeito da adição de 5% de magnetita em matrizes de PLA com massas molares de 5×10^4 , 1×10^5 e 2×10^5 g/mol. Eles sintetizaram o Fe_3O_4 a partir do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acac = acetilacetato) e o dispersaram em diclorometano (~5% em massa), que posteriormente foi adicionado a uma solução de PLA dissolvido em CH_2Cl_2 . A mistura foi agitada e submetida à radiação ultrassônica antes de ser colocada em papel alumínio para secagem e obtenção dos filmes de compósitos ($\text{Fe}_3\text{O}_4/50\text{k}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/100\text{k}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/200\text{k}$). Análises por FT-IR revelaram que a banda característica do grupo CH- do PLA, em 2944 cm^{-1} , foi deslocada para valores mais elevados, indicando uma interação entre esse grupo e o Fe_3O_4 . Nos resultados de DRX, observou-se que os padrões do PLA puro não apresentaram picos, enquanto nos compósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}$ surgiram dois picos de difração intensos em $16,6$ e $18,8^\circ$, correspondentes aos planos

(200)/(110) e (203) do PLA, sem picos característicos da magnetita. Isso sugere que a inserção de Fe_3O_4 induziu a nucleação do PLA, aumentando as taxas de cristalização para 1,84; 1,56 e 1,44 vezes nas massas molares de 50k, 100k e 200k, respectivamente. A presença de Fe_3O_4 foi confirmada no compósito de PLA (50k) por XPS. Os resultados de SEM mostraram tamanhos de partículas de Fe_3O_4 entre 150 e 700 nm, com boa dispersão e compatibilidade com a matriz de PLA. Os autores observaram um aumento na resposta magnética dos compósitos em comparação com o PLA puro, indicando que a adição de 5% em massa de Fe_3O_4 melhora as propriedades magnéticas do PLA (50k). Os pontos de fusão dos compósitos diminuíram em relação ao PLA puro, mas a adição de magnetita aumentou a temperatura de início da decomposição térmica do PLA. A carga final de ferro, estimada a partir da curva TG, foi de 4,60%.

Pereira et al. [140] descreveram a síntese de nanocompósitos de PLA, magnetita e ibuprofeno visando um sistema de liberação controlada. Para isso, produziram um PLA de baixa massa molar ($M_n = 1826$ Da; $M_w = 3628$ Da e polidispersão média de 2,2) por policondensação direta do ácido L-lático durante 10 horas, sob fluxo contínuo de gás N_2 , a 140°C , utilizando ácido sulfúrico como catalisador. A magnetita foi sintetizada pela mistura de soluções aquosas de sulfato ferroso e cloreto férrico a 2,5 mmol/L, seguida pela adição de hidróxido de potássio 2 mol/L para precipitar as nanopartículas magnéticas. Em seguida, incorporaram o ibuprofeno e a magnetita ao PLA pelo método de fusão nas proporções de 1% m/m e 5% m/m, respectivamente, em relação à massa do polímero. Análises de FT-IR mostraram que, devido às baixas proporções de ibuprofeno e magnetita, suas bandas de absorção características não foram visualizadas nos compósitos, porém a presença de ambos foi confirmada estatisticamente. Análises de DRX revelaram que o PLA e os compósitos apresentaram padrão cristalino característico do PLA, enquanto a magnetita não exibiu um padrão cristalográfico evidente. Testes de magnetismo demonstraram que a magnetita pura exibiu comportamento superparamagnético, com força magnética muito alta, enquanto o compósito PLAIM (PLA misturado com 5% de magnetita e 1% de ibuprofeno) apresentou uma força magnética menor. Estudos de liberação controlada do fármaco sugeriram uma mudança na porosidade e maior difusão do ibuprofeno no nanocompósito PLAIM em comparação com o PLAI (PLA misturado com 1% m/m de ibuprofeno), resultando em uma liberação mais rápida do fármaco.

Tudorachi et al. sintetizou novos nanocompósitos de PLGA e magnetita (Fe_3O_4) [8]. O PLGA foi preparado por copolimerização e policondensação de D,L-LA e GA (razão molar = 80:20) usando $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ como catalisador. O nanocompósito PLGA/magnetita obtido possui tamanho de partícula de 864 nm e magnetização de saturação de 39,44 emu/g. Este alto valor de magnetização sugere uma possível

utilização na área biomédica. A matriz polimérica PLGA pode atuar como um invólucro para transportar um componente ativo, enquanto o Fe_3O_4 pode ser direcionado usando um campo magnético externo. Os materiais preparados tiveram boa estabilidade, com base nos resultados da degradação térmica do PLGA usando a técnica TG/FT-IR/MS. A maior parte da degradação ocorreu na faixa de 200-400 °C (perdas de massa superiores a 90%), o que foi atribuído à quebra de ligações químicas na estrutura do PLGA, como: grupos finais OH; ligações C–C e grupos éster COOR. Como esses compósitos eram biodegradáveis e biocompatíveis, inferiu-se que eles podem carregar alguns compostos ativos (por exemplo, drogas, enzimas, antioxidantes, coenzimas) para serem usados em aplicações biomédicas.

Song et al. [141] desenvolveram nanopartículas de óxido de ferro (IONPs) encapsuladas hidrofílicas (10 nm) e hidrofóbicas (5 nm) em PLA usando um processo de emulsão água-em-óleo-em-água (A/O/A) de uma etapa. Em suas sínteses, foi utilizado PDLLA comercial ($M_w = 551$ kDa, $T_g = 52,5$ °C, LakeShore Biomaterials). Como se sabe, as nanopartículas magnéticas têm atraído atenção significativa em áreas de pesquisa fundamental e aplicada, como biomedicina e liberação de fármacos. Além disso, a combinação de IONPs magnéticos (MPIOs) com polímeros biodegradáveis, como PLGA, expande sua aplicabilidade biomédica, por exemplo, rastreamento de células por ressonância magnética de imagem (MRI) [124]. Os autores conseguiram mudar o ajuste da emulsificação em alta temperatura (HT = 60 °C) para temperatura ambiente (RT = 25 °C), dando origem a partículas compostas PLA-IONPs de micropartículas ocas a nanoesferas sólidas. Eles também afirmam que a preparação rápida e fácil permite a inclusão de outras moléculas solúveis em água (por exemplo, penicilina, cloridrato de doxorrubicina), bem como potencial aumento de escala.

Outros estudos têm relatado a síntese e caracterização desses compósitos por meio de métodos diversos. Estes incluem emulsão simples ou dupla, geralmente com magnetita funcionalizada por ácido oleico [6,129,130,132,142–146]; síntese induzida por microondas envolvendo magnetita revestida com ácido oleico [133]; técnicas mediadas por ozônio com magnetita funcionalizada com ácido benzóico maleimido (MBA) [134]; síntese por *melting compound* usando magnetita funcionalizada com polimetilhidrosiloxano (MHX) [136]; assim como fusão por sopro [137], extrusão [147], técnica de *Doctor Blade* [148], fundição de solvente [139,149–152], evaporação a laser pulsado assistida por matriz (MAPLE) [153], e outros métodos de mistura fundida [140]. Um breve resumo desses trabalhos é fornecido na Tabela 1.

Tabela 1. Alguns exemplos de trabalhos envolvendo compósitos de Fe₃O₄/PLA, obtida da referência [5].

| Ref. | Modificação na Magnetita ou PLA | Técnica de Síntese de Compósito | Solventes | Fe ₃ O ₄ (wt.%) |
|-------|---|---|---|---------------------------------------|
| [142] | Poliétileno glicol-PLA copolímero (MEPLEG) | Dupla emulsão com coprecipitação simultânea de Fe(II) e Fe(III) | Fase orgânica CH ₂ Cl ₂ ; fase aquosa PVA | 0–43 |
| [143] | Copolímero PLGA; Fe ₃ O ₄ funcionalizado com ácido oleico | Dupla emulsão com evaporação do solvente | Fase orgânica CH ₂ Cl ₂ ; fase aquosa PVA | 1 |
| [144] | Copolímero PLAU (poliuretano à base de PLA); Fe ₃ O ₄ funcionalizado com ácido oleico | Emulsão | CH ₂ Cl ₂ | 0–9 |
| [145] | Copolímero PLA-b-PEG; Fe ₃ O ₄ modificado com aldeído | Condensação tipo UGI; microesferas de compósito obtidas por emulsão simples | Fase orgânica CH ₂ Cl ₂ ; fase aquosa PVA | N.E. ¹ |
| [146] | Fe ₃ O ₄ funcionalizado com ácido oleico | Mistura de PLA e magnetita em solução de etanol dispersa por ultrassom | Etanol | 0–16 |
| [136] | Fe ₃ O ₄ tratado com 3% de polimetilhidrogenossiloxano | Composto de fusão | Sem solvente | 4–16 |
| [147] | Não funcionalizado | Extrusão | Sem solvente | 20 |
| [148] | Não funcionalizado | Técnica de Doctor blade | CH ₃ Cl | 1–10 |
| [150] | Fe ₃ O ₄ funcionalizado com ácido ricinoleico | Método de moldagem por solvente para preparação de PLA com Fe ₃ O ₄ | THF e CH ₂ Cl ₂ | ~25 |
| [151] | Não funcionalizado | Casting | CH ₂ Cl ₂ | 1 |
| [152] | Fe ₃ O ₄ funcionalizado com SiO ₂ e β-ciclodextrina | Solvent-casting | CH ₃ Cl | 0–8 |
| [153] | Fe ₃ O ₄ conjugado com óleo essencial de eucalipto | Técnica de evaporação a laser assistida por matriz (MAPLE) | Dimetilsulfoxido (DMSO) | 3 |

¹ N.E.: Não especificado

É importante mencionar que Pigareva et al. [154] prepararam micelas de copolímero dibloco de poli(D,L-lactídeo)-b-(éter metílico de etileno glicol) (PLA-PEG) com um diâmetro médio de 20 nm e melhoraram a dispersão de nanopartículas de maghemita usando ultrassom para obter micelas com uma forte resposta magnética. Assim, foram obtidas micelas de PLA-PEG responsivas ao magnetismo, capazes de encapsular fármacos hidrofóbicos (paclitaxel, PTX), um agente terapêutico altamente

eficaz contra o câncer. A incorporação de NPMs não alterou o tamanho e a morfologia das micelas. Um ponto interessante aqui é que, sob o tratamento de sonicação, as NPMs puderam melhorar a estabilização da superfície hidrofóbica do PLA.

Também é digno de nota que a síntese de tais materiais, conforme descrito nos artigos citados, geralmente envolve o uso de solventes orgânicos — geralmente clorados — ou processos de alta temperatura. Esses fatores provavelmente contribuem para o aumento dos custos operacionais e do tempo. Uma alternativa mais sustentável, que oferece eficiência energética e elimina a necessidade de solventes orgânicos, é a síntese sonoquímica.

As sínteses sonoquímicas têm se mostrado eficazes na produção de compósitos poliméricos com cargas inorgânicas. Essa técnica frequentemente resulta em excelente dispersão do componente inorgânico dentro das matrizes selecionadas, melhorando suas propriedades mecânicas e térmicas. Por exemplo, Balachandramohan et al. [155] produziram com sucesso um nanocompósito de Fe_3O_4 /goma guar com um diâmetro de 48 nm, introduzindo o polissacarídeo em uma solução aquosa de sulfato ferroso e utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como base. Isso foi realizado sob fluxo contínuo de N_2 por uma hora e submetido a irradiação ultrassônica. Ghanbari et al. [156] sintetizaram nanopartículas de Fe_3O_4 (com aproximadamente 60 nm de diâmetro) e nanocompósitos Fe_3O_4 /PVA (álcool polivinílico) usando uma técnica direta, empregando FeCl_2 como precursor, sem a necessidade de surfactantes ou gás inerte, tudo à temperatura ambiente. Publicações recentes adicionais também destacam a síntese de nanocompósitos poliméricos com propriedades térmicas e/ou mecânicas superiores por meio de método sonoquímico, utilizando uma ou duas etapas [157–164].

3. Objetivos e Justificativa

O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de combinar o PLA sintetizado por policondensação (usando catálise heterogênea) com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, especificamente, a magnetita.

Os objetivos mais específicos do trabalho foram:

- Sintetizar o poli(ácido láctico) a partir do ácido D,L-láctico usando catalisador heterogêneo de sílica-alumina;
- Caracterizar o PLA obtido com as técnicas de FT-IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , DRX, GPC e TG/DTG.
- Obter NPM- Fe_3O_4 e compósitos com proporções de 1:1 e 2:1 PLA/NPM, sintetizados via coprecipitação de cloreto férrico e sulfato ferroso (Método 1 e Método 2);
- Caracterizar os compósitos obtidos por coprecipitação com as técnicas de FT-IR, DRX, TG/DTG e MET.
- Sintetizar compósitos via rota sonoquímica (usando apenas o sulfato ferroso como precursor da magnetita) com proporções de magnetita entre 2,5 e 33% com relação ao PLA, sob condições ambientes de pressão e temperatura.
- Caracterizar as NPM- Fe_3O_4 e os compósitos obtidos por via sonoquímica com as técnicas de FT-IR, DRX, TG/DTG, Espectroscopia Raman, MEV, MET e EDX.

Na maioria dos trabalhos que abordam a síntese desses materiais compósitos são utilizados métodos de emulsão usando solventes clorados (e.g., diclorometano, clorofórmio) o que os torna não tão amigáveis ambientalmente. Um outro método bastante relatado é o de síntese do compósito pela mistura por fusão, que envolve alto consumo de energia, uma vez que altas temperaturas costumam ser requeridas. Em contrapartida, há relatos na literatura de nanocompósitos de magnetita com outros materiais, como óxido de grafeno e polietilenoglicol (PEG), em que a magnetita é precipitada em meio aquoso na presença do outro constituinte do compósito no mesmo reator. Diante dessas possibilidades, foi proposta a síntese de compósitos PLA/NPM com diferentes proporções usando essa ideia de adicionar o PLA (previamente sintetizado) ao meio reacional onde a magnetita seria sintetizada, sem a utilização de estabilizantes ou surfactantes, sem uso de solventes orgânicos e sob condições mais amenas de reação.

4. Materiais e Métodos

Com exceção da sílica-alumina, todos os demais materiais foram utilizados sem a necessidade de tratamento prévio.

4.1. Materiais

Sílica-alumina, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 12% em massa de Al_2O_3 , ALDRICH (a sílica-alumina, suprida na forma amoniacal (NH_4^+), foi calcinada a 550 °C/8 h, a fim de obter a forma protônica através da eliminação térmica de NH_3);

Água purificada por osmose reversa (Q842 – 210, QUIMIS);

D,L-ácido Lático, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, solução 84,5-85,0%, VETEC;

Tetrahidrofurano (THF), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 99,9%, ALDRICH;

Álcool metílico absoluto, CH_3OH , pureza $\geq 99,8\%$, J. T. BAKER;

Clorofórmio absoluto, CHCl_3 , CROMOLINE – QUÍMICA FINA;

Brometo de potássio, KBr , pureza $\geq 99,5\%$, VETEC;

Gás nitrogênio industrial (grau 4.5), pureza $\geq 99,995\%$, WHITE MARTINS;

Sulfato ferroso heptahidratado, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, MERCK;

Cloreto de ferro(III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, VETEC;

Água milli-Q obtida de um purificador por osmose reversa, MERCK MILLIPORE;

Álcool Etilico, P.A., $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,8%, VETEC;

Amônia aquosa concentrada (Hidróxido de amônio), NH_3 (aq), 27%, ALPHATEC.

4.2. Síntese do PLA por Policondensação Catalítica do Ácido D,L-lático

A síntese do PLA foi feita em duas etapas: a pré-polimerização, que envolve a remoção de H_2O do ácido lático para iniciar o crescimento da cadeia polimérica, e a policondensação direta por adição do catalisador. Os detalhes das etapas de síntese estão descritos a seguir:

I. Pré-polimerização

Foram adicionados 15 mL de ácido D,L-lático a um balão de três bocas mantido sob agitação magnética de 340 rpm, aquecimento de 160 °C e fluxo de gás nitrogênio, por

um período de 4 horas. Além disso, um condensador do tipo Allihn (tipo bola), com circulação de água resfriada a 18 °C, foi acoplado à boca central do balão. Às outras duas bocas do balão foram adicionadas uma conexão para a passagem do gás N₂ e um termopar para manter controlada a temperatura reacional. Esse aparato experimental foi planejado para promover a máxima retirada de água do ácido láctico, formando uma espécie oligomérica, de baixa massa molar, que nomeamos de pré-polímero.

II. Policondensação direta do ácido D,L-lático

Após a obtenção do pré-polímero, cerca de 0,02 g do catalisador de sílica-alumina pura (calcinação previamente à 550 °C por 8 horas) foi adicionado ao meio reacional. A calcinação da sílica-alumina visa a transformar a forma amoniacal original para a forma protônica. Concomitante a isso, o condensador foi removido do reator e foi substituído por uma tampa de vidro. Além disso, a purga de gás N₂ foi interrompida e trocada pela colocação de vácuo no sistema, que ficou hermeticamente fechado. A temperatura foi aumentada para 180 °C, ainda sob agitação magnética, com a reação sendo mantida por mais 15 horas.

Ao fim das 15 horas de reação o polímero foi resfriado à temperatura ambiente e então solubilizado em 10 mL de clorofórmio (CHCl₃). Após ser completamente solubilizado no CHCl₃, o PLA foi separado do catalisador por centrifugação. O PLA solubilizado e separado foi transferido para um balão de fundo redondo de 100 mL, e precipitado com 50 mL de metanol (CH₃OH). Por fim, essa mistura foi mantida por cerca de 1 hora à temperatura de 60 °C em um rotaevaporador, levando à obtenção do polímero seco que foi pulverizado em gral com pistilo até a obtenção de um sólido homogêneo. A otimização das condições experimentais foi descrita detalhadamente na referência [165].

A síntese do PLA utilizando a sílica-alumina como catalisador foi realizada três vezes (amostras nomeadas de PLA 1X, PLA 2X e PLA 3X), e foram feitos ensaios dos brancos da reação: PLA sintetizado sem o uso de catalisador (síntese completa) e a síntese do pré-polímero. A metodologia de síntese do PLA foi esquematizada na Figura 7.

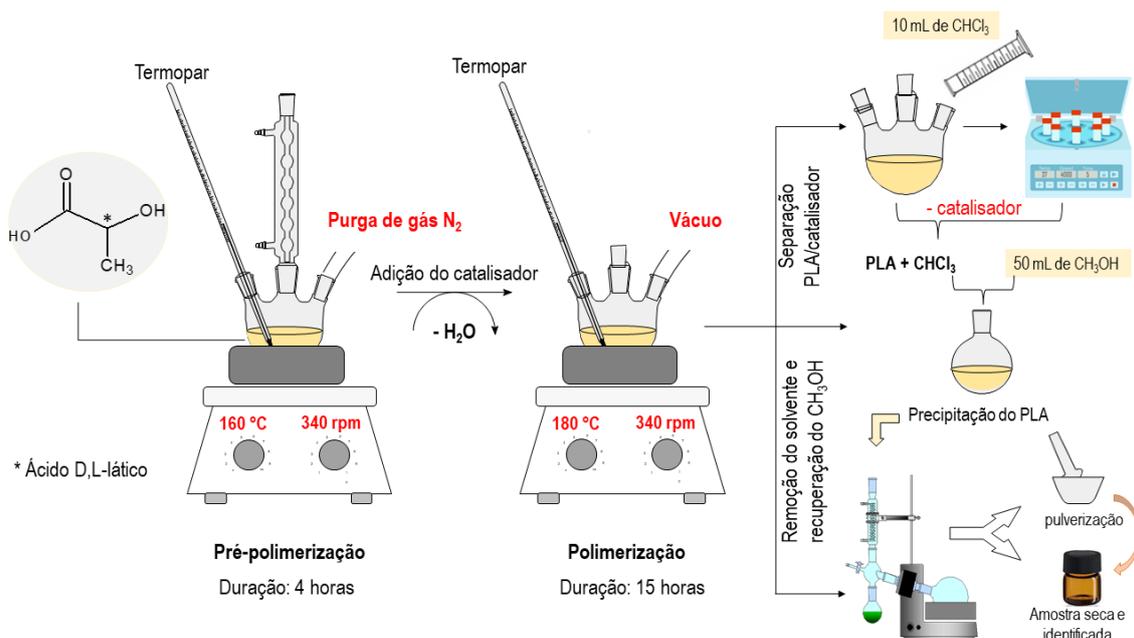


Figura 7 - Metodologia resumida da síntese do PLA por policondensação direta do ácido D,L-lático.

4.3. Síntese das nanopartículas magnéticas (NPMs) e dos compósitos de PLA/NPM

Os materiais magnéticos (magnetita pura e os compósitos PLA/magnetita) foram sintetizados a partir de três metodologias diferentes, uma envolvendo a síntese sonoquímica do sulfato ferroso e as outras duas envolvendo a coprecipitação de sulfato ferroso e cloreto férrico. A princípio, foram testados compósitos com duas proporções diferentes para cada um dos métodos, a fim de determinar qual deles seria o mais promissor para a realização de um estudo mais detalhado. Os métodos de coprecipitação foram divididos em dois: Método 1 e Método 2 e serão descritos a seguir.

Devido à simplicidade da técnica, economia de reagentes (uso de um único precursor de ferro) e avaliação prévia dos resultados, a rota sonoquímica foi escolhida para a realização de um estudo subsequente mais detalhado.

4.3.1. Síntese sonoquímica das nanopartículas magnéticas a partir do sulfato ferroso

A síntese sonoquímica de nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}$ foi conduzida adicionando o PLA seguido de sulfato ferroso a um balão de fundo redondo contendo 100 mL de água Milli-Q (Merck Millipore, modelo Direct 8, França). O balão foi colocado em um banho de ultrassom (SolidSteel, modelo SSBuc-6L, Brasil, operando a 40 kHz) à temperatura ambiente (25 °C). As cargas foram de 20 e 35% em massa de Fe_3O_4 .

Posteriormente, 4 mL de solução aquosa de amônia (27% em massa, Merck, Brasil) foram adicionados gota a gota nesta mistura de PLA e sulfato ferroso. Com a adição de amônia, um precipitado preto de magnetita foi visivelmente formado. A reação prosseguiu por 1 hora sob radiação ultrassônica. Após isso, a suspensão foi transferida para um béquer, e o nanocompósito foi isolado via separação magnética usando um ímã de neodímio. Essas nanopartículas foram sucessivamente lavadas com água Milli-Q até que atingissem o pH = 7 e posteriormente secas em um forno (Ethik, modelo 400, Brasil) a 50 °C.

Para a preparação de 1 g do compósito de 20% Fe₃O₄/PLA foram utilizados 0,40 g de sulfato ferroso e 0,80 g de PLA enquanto para o compósito de 35% Fe₃O₄/PLA foram utilizados 0,70 g de sulfato ferroso e 0,65 g de PLA, de acordo com a estequiometria da reação, indicada a seguir:



Cada síntese foi repetida três vezes, e o rendimento médio foi de 60 a 65%, com base na soma das massas esperadas de PLA e magnetita. A síntese sonoquímica dos nanocompósitos magnéticos foi adaptada da referência [166]. Os compósitos obtidos por esse método foram nomeados como x% Fe₃O₄/PLA, onde x é a carga de magnetita presente no compósito. A magnetita pura foi obtida seguindo as mesmas etapas da síntese do compósito, exceto que não foi adicionado PLA. O processo é esquematicamente representado na Figura 8.

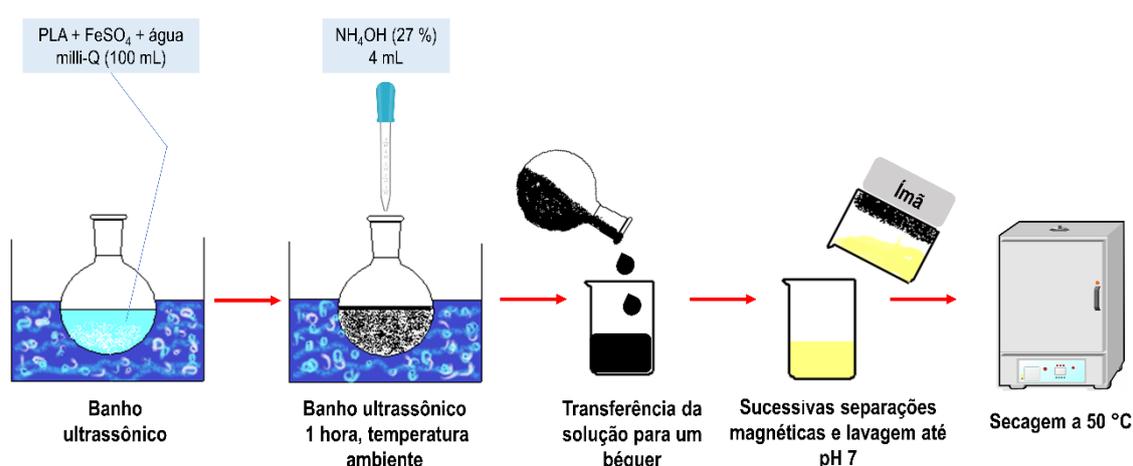


Figura 8 - Síntese sonoquímica de uma solução aquosa de sulfato ferroso na presença de hidróxido de amônio como agente precipitante (Esse mesmo esquema vale para a síntese dos compósitos obtidos por essa técnica).

4.3.2. Síntese das Nanopartículas Magnéticas por Coprecipitação dos Sais de Ferro(II) e de Ferro(III) – Método 1

No método 1 de coprecipitação das NPMs, cerca de 1,251 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 2,433 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (proporção molar de 1:2 Fe^{2+} : Fe^{3+}) foram dissolvidos em 30 mL de água milli-Q sob aquecimento de 90 °C e agitação magnética. Após a dissolução dos sais de ferro em água, adicionou-se 6 mL de hidróxido de amônio 27% gota-a-gota nessa solução, levando à precipitação da magnetita. A reação foi mantida por 6 horas sob refluxo e agitação. As NPMs obtidas foram separadas do solvente com o auxílio de um ímã, sendo lavadas com água milli-Q até pH = 7 e secas a 50 °C, conforme esquematizado na Figura 9. A metodologia adotada é semelhante à descrita na referência [167].

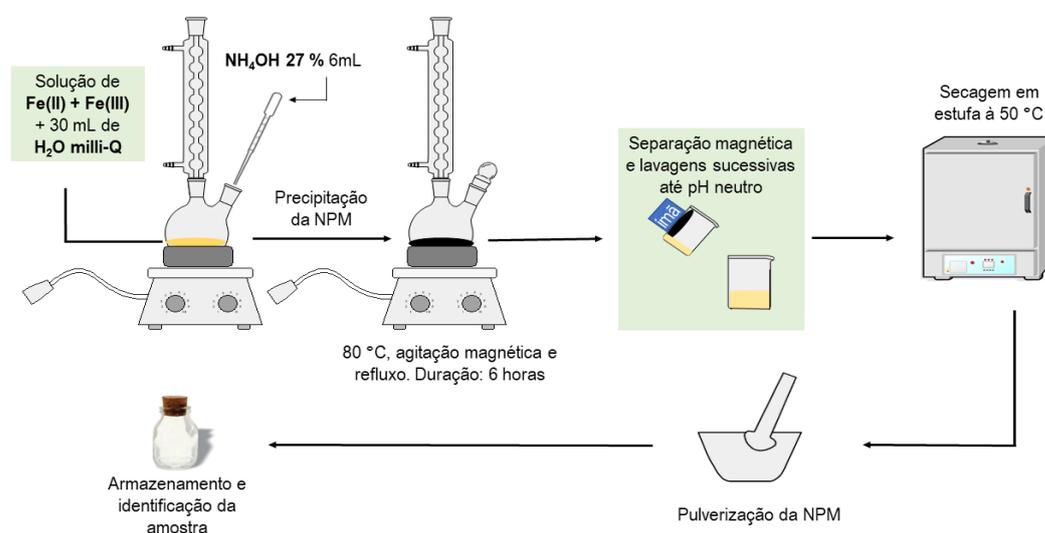


Figura 9 - Síntese das NPM por coprecipitação do sulfato ferroso e do cloreto férrico – Método 1.

O procedimento adotado para a síntese dos nanocompósitos ocorreu de maneira bem semelhante à síntese das nanopartículas magnéticas. O PLA foi adicionado à solução aquosa contendo sulfato ferroso e cloreto férrico nas proporções de 1:1 e 2:1 PLA/NPM, seguido pela adição de 6 mL de NH_4OH . O compósito de 1:1 PLA/NPM foi obtido utilizando uma massa de PLA igual à massa total da fonte de ferro (sulfato ferroso + cloreto férrico), enquanto para o compósito de 2:1 PLA/NPM a quantidade de PLA foi dobrada com relação à massa da fonte de ferro.

4.3.3. Síntese das Nanopartículas Magnéticas por Coprecipitação dos Sais de Ferro(II) e de Ferro(III) – Método 2

No Método 2, o sulfato ferroso e o cloreto férrico foram adicionados a 200 mL de água deionizada sob aquecimento de 70 °C e agitação magnética. Após 10 minutos de dissolução, foram adicionados 4 mL de hidróxido de amônio 27% à solução formando um precipitado preto, a magnetita. Depois disso, o PLA foi adicionado ao meio e a reação foi mantida por mais 30 minutos. Terminados os 30 minutos de reação, o nanocompósito foi separado da solução aquosa e foi lavado sucessivas vezes com água milli-Q, até atingir pH = 7. O produto foi seco em estufa por 3 horas em temperatura de 50 °C, e pulverizado em gral com pistilo. As condições adotadas no Método 2 de síntese dos nanocompósitos foram baseadas naquelas descritas na referência [168]. O Método 2 foi descrito esquematicamente na Figura 10.

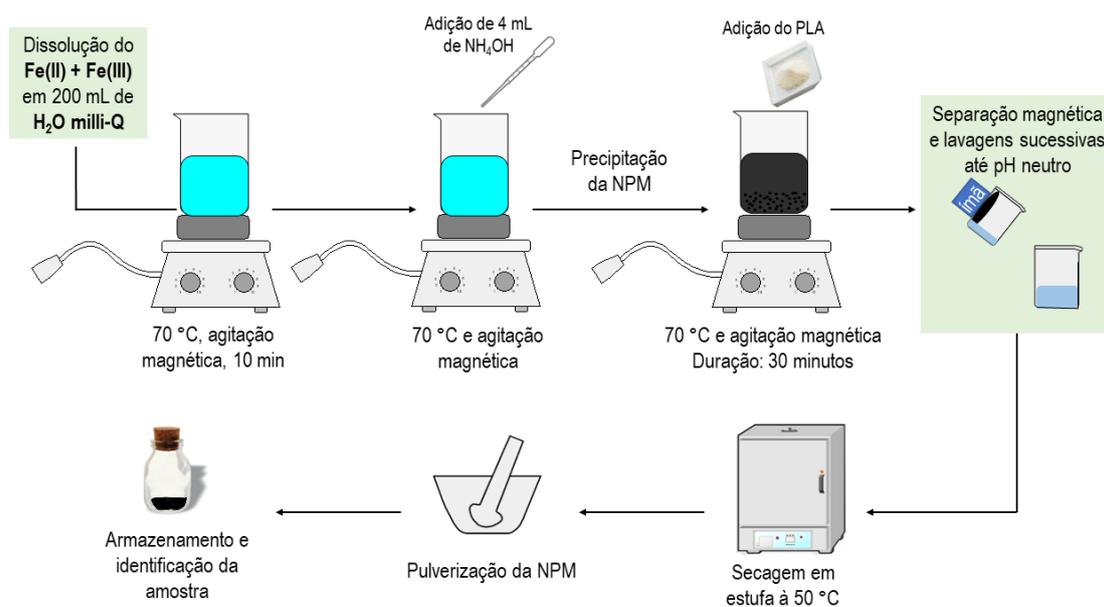


Figura 10 - Síntese por coprecipitação de sulfato ferroso e cloreto férrico – Método 2.

Foram preparados nanocompósitos com diferentes proporções de PLA / fonte de ferro. A proporção molar de 1:2 (Fe²⁺: Fe³⁺) foi respeitada em ambos os compósitos (1:1 PLA/NPM e 2:1 PLA/NPM). Assim, nos compósitos com proporções de 1:1 PLA/NPM foram utilizados cerca de 3,2 g de PLA e, aproximadamente, a mesma quantidade de fonte de ferro (1,18 g de sulfato ferroso + 2,025 g de cloreto férrico), enquanto para o nanocompósito de 2:1 PLA/NPM a quantidade de PLA foi dobrada com relação à quantidade de ferro (sulfato + cloreto).

5. Técnicas de caracterização

Os polímeros foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de Raios X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^1H e RMN ^{13}C , respectivamente), análise termogravimétrica (TG/DTG), cromatografia de permeação em gel (GPC) e propriedades texturais por adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. As NPMs de magnetita e os compósitos PLA/NPM foram caracterizados por FT-IR, DRX, TG/DTG, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

5.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FT-IR

As amostras de PLA, NPM ou nanocompósitos foram misturadas e pulverizadas com KBr, usando uma proporção de 1:100 (1,2 mg de amostra, 120 mg de KBr). Em seguida, foram prensadas à temperatura ambiente formando pastilhas em forma de disco. As pastilhas foram analisadas em um espectrômetro Thermo Scientific (modelo Nicolet 6700, USA) em modo transmitância com 254 aquisições, resolução espectral de 4 cm^{-1} e faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Equipamento localizado no Laboratório de Catálise (LabCat) no IQ/UnB.

5.2. Difração de Raios X – DRX

Parte das análises foram realizadas no difratômetro da Malvern Panalytical (modelo Empyrean, Inglaterra) no Laboratório de DRX do Instituto de Física da Universidade de Brasília (IF/UnB). Os padrões de DRX para as amostras de PLA foram feitas numa faixa de 2θ de $10 - 50^\circ$, com incremento de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $0,5\text{ graus min}^{-1}$. As demais amostras foram analisadas em um difratômetro de pó *Bruker* (modelo D8 Focus, $2\theta - 2\theta$, Alemanha) usando radiação $\text{CuK}\alpha = 0,15418\text{ nm}$, operando a 40 kV e corrente de 30 mA , numa faixa de 2θ de $10 - 70^\circ$, com incremento de $0,02^\circ$ e velocidade de $0,5\text{ graus min}^{-1}$. Equipamento Bruker localizado na Central Analítica do IQ/UnB (CAIQ).

5.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de ^{13}C – RMN ^1H e RMN ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de 600 MHz , *Bruker*, modelo *Magneto Ascend 600 Console Avance III HD*, operando em campo magnético de 14 T . As condições usadas para a aquisição desses espectros foram: As amostras de polímero foram solubilizadas

em clorofórmio deuterado (CDCl_3 , $\delta = 7,3$ ppm) e referência interna de tetrametilsilano, sendo transferidas para tubos de análise de 5 mm. A aquisição foi feita em pulso único com duração de 4,5 μs e tempo de aquisição de 0,1 s. Equipamento localizado na Central Analítica do IQ/UnB (CAIQ).

5.4. Análise termogravimétrica – TG/DTG

As análises termogravimétricas foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico da *Shimadzu*, modelo DTG-60H. Foram utilizados cerca de 10 mg de amostra, colocados em um cadinho de platina e submetido a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente) a 600 $^{\circ}\text{C}$ e fluxo de 30 mL min^{-1} de gás N_2 , tanto para o PLA e magnetita puros como para os compósitos de PLA/NPM. Equipamento localizado na Central Analítica do IQ/UnB (CAIQ).

5.5. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

As análises de GPC foram realizadas em um cromatógrafo de permeação em gel da Malvern Instruments (modelo Viscotek RImax, Inglaterra) equipado com um autoamostrador (bandeja para 60 amostras) com temperatura controlada, forno de coluna para temperaturas até 100 $^{\circ}\text{C}$, detector de índice de refração e colunas KF-802.5, KF-804L e KF-805L instaladas em série, compatíveis com o solvente tetrahydrofurano (THF). Foram utilizados cerca de 2 mg de amostra para cada 1 mL de solvente, sendo, posteriormente, filtradas em um filtro de membrana de 0,45 μm e transferidas para o vial de análise. A fase móvel foi eluída a 1 mL min^{-1} e um padrão de poliestireno foi utilizado para calibrar previamente o sistema. Equipamento localizado na Central Analítica do IQ/UnB (CAIQ).

5.6. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro (Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, Villeneuve-d'Ascq, França) em temperatura ambiente (25 $^{\circ}\text{C}$). Foi utilizado um laser de 795 nm e 90 mW de potência, com 64 aquisições e uma resolução de 2 cm^{-1} . Análises obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) localizado no IF/UFG.

5.7. Análises de Microscopia (MEV e MET)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio (Jeol, modelo JSM-6610, Japão). As imagens de MET foram adquiridas

com um microscópio eletrônico de transmissão (Jeol, modelo JEM 2100, Japão) operando a 200 kV. O pó foi disperso em álcool etílico usando um banho ultrassônico, seguido pela colocação em uma grade de cobre. O microscópio MEV estava equipado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) da Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. Os resultados de MET foram utilizados para calcular tamanho médio das partículas, no caso das amostras sintetizadas via rota sonoquímica, com o auxílio do *Software ImageJ*. Análises obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) localizado no IF/UFG.

6. Resultados e Discussões

6.1. Caracterização do Poli(ácido láctico) – PLA

6.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Como descrito anteriormente na seção Materiais e Métodos, o PLA foi sintetizado três vezes usando a sílica-alumina protônica como catalisador, além da síntese do branco (PLA sem catalisador). Os espectros de FT-IR (Figura 11) evidenciam a presença dos principais grupos funcionais do PLA nos materiais sintetizados.

A banda de absorção que ocorre em número de onda próximo a 3500 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação --OH . As bandas por volta 3000 cm^{-1} (2997 e 2947) estão relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo --CH_3 . Em 1758 cm^{-1} é possível observar uma banda de forte intensidade referente ao estiramento da ligação C=O . A banda em 1457 cm^{-1} corresponde ao dobramento assimétrico do grupo --CH_3 . A banda em 1214 cm^{-1} se refere ao estiramento assimétrico do grupo C--O--C e a banda em 1094 cm^{-1} está relacionada ao estiramento simétrico do mesmo grupo. Há ainda uma banda em 756 cm^{-1} referente ao dobramento da ligação C=O [169–171].

Os espectros apresentados por todas as quatro amostras analisadas são condizentes com os espectros do PLLA ou do PDLA, não sendo possível fazer distinção de enantiômeros apenas por essa técnica. Todas as amostras mostraram resultados semelhantes, sugerindo que o método de síntese adotado é reprodutível.

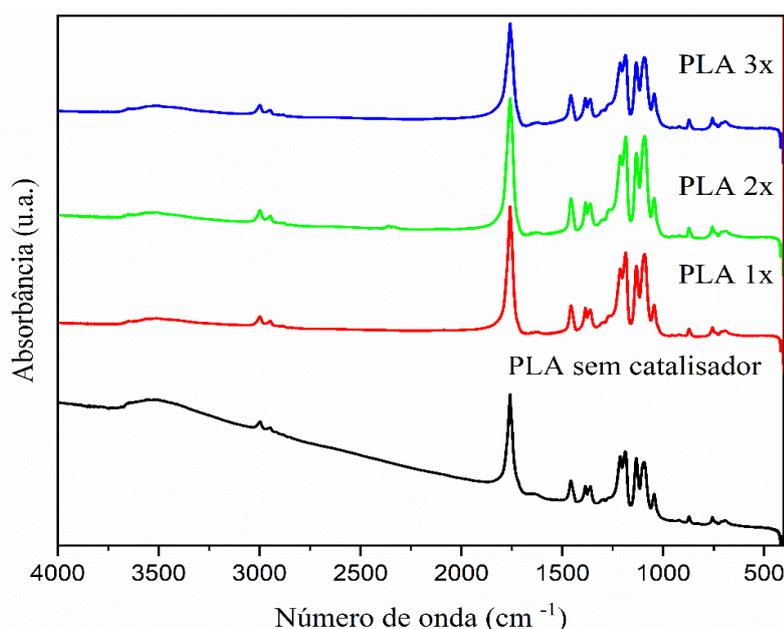


Figura 11 - Espectros no infravermelho das amostras de PLA sintetizadas com sílica-alumina protônica como catalisador e do branco sem catalisador.

6.1.2. Difração de Raios X

As amostras de PLA e o branco sem catalisador apresentaram padrões de difração de Raios X bastante característicos de polímeros que apresentam um excesso enantiomérico na sua composição. O PLA racêmico é comumente descrito na literatura como um material amorfo, enquanto os polímeros enantiopuros (PDLA e o PLLA) são, normalmente, semicristalinos. Em um trabalho anterior do grupo, análises de polarimetria dos polímeros obtidos corroboraram essa suposição, com porcentagens de isômero L muito maiores do que de isômeros D no material sintetizado, especialmente nos polímeros sintetizados utilizando catalisadores heterogêneos [172,173]. Como se pode ver na Figura 12, todos os polímeros obtidos apresentam um padrão semicristalino típico do PLLA ou PDLA. Os picos de difração em $2\theta = 14,7^\circ$, $16,6^\circ$, $19,1^\circ$ e $22,3^\circ$ são característicos de homocristais de PLLA e os picos em $12,4^\circ$ e em $29,1^\circ$ são característicos de cristais estereocomplexos (sc) [95,99,165,172,174]. Os picos em 2θ igual a $16,6^\circ$ e $19,1^\circ$ se referem aos planos hkl (110/200) e (203), respectivamente. Os picos em 2θ igual a $14,8^\circ$ e $22,3^\circ$ são referentes aos planos hkl (010) e (015), respectivamente [173]. Assim, é possível inferir que a maior parte dos polímeros sintetizados é constituída do isômero L, apesar de ser possível que, devido à presença dos picos em $12,4^\circ$ e em $29,1^\circ$ em baixa intensidade, pequenas quantidades de cristais estereocomplexos também estejam presentes no material.

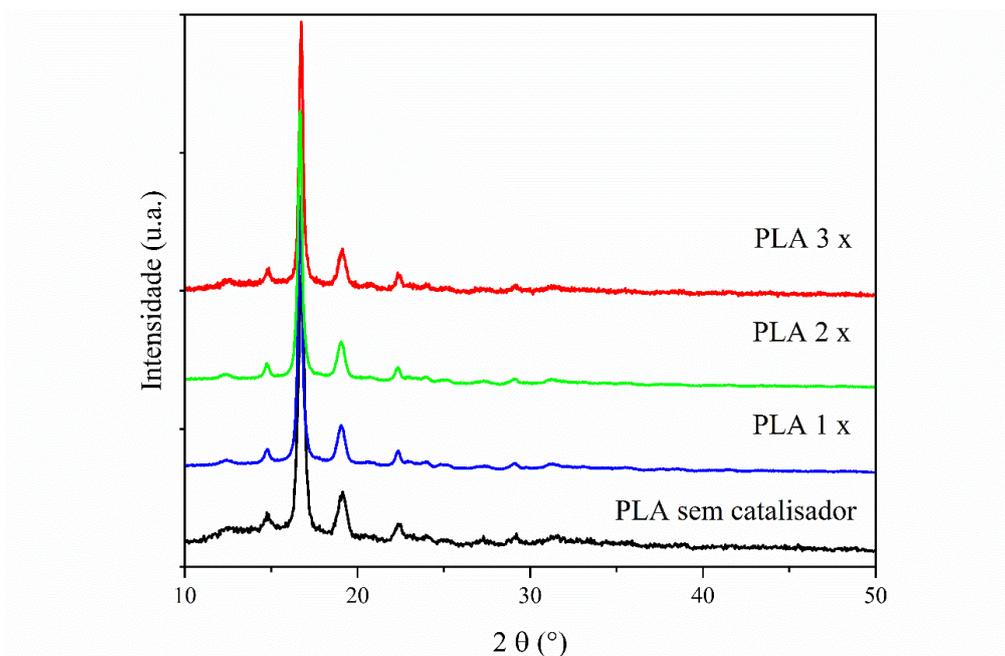


Figura 12 - DRX dos PLA sintetizado sem catalisador e utilizando sílica-alumina como catalisador.

6.1.3. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

Uma das informações mais importantes acerca de um polímero é a sua massa molar. A massa molar dos polímeros influencia diretamente nas suas propriedades mecânicas, sendo um dado imprescindível para se planejar o tipo de aplicação mais adequado para o material [175].

A análise de GPC dos materiais sintetizados mostra que a etapa de pré-polimerização leva à formação de uma espécie oligomérica de baixa massa molar, mostrando que a remoção de água, ao longo das quatro horas, inicia de fato o crescimento da cadeia polimérica. O branco do PLA sem catalisador, por sua vez, exibe um aumento significativo nos valores de massa molar, o que mostra a importância da etapa subsequente à pré-polimerização na formação do polímero.

A massa molar dos polímeros sintetizados com a sílica-alumina protônica como catalisador (tanto M_n quanto M_w) aumentou com relação aos brancos (pré-polímero e PLA sem catalisador) o que evidencia que a sílica-alumina promove maior crescimento da cadeia polimérica. As massas molares das três amostras de PLA (PLA 1X, PLA 2X e PLA 3X) são bem próximas entre si, sendo possível inferir que a síntese catalítica do PLA foi reproduzível em termos de crescimento da cadeia polimérica, especialmente quando observamos os valores de M_n , na Tabela 2. Além disso, os valores de M_w/M_n , o chamado índice de polidispersão, estão na faixa considerada comum para polímeros de condensação comercial (geralmente está entre 1,1 e 2,0) [176].

Tabela 2 - Resultados das massas molares obtidas por GPC dos polímeros sintetizados a partir do ácido D,L-lático.

| Amostra | M_n (Da) | M_w (Da) | M_w/M_n |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Pré-polímero | 2278 | 2705 | 1,2 |
| PLA sem catalisador | 5830 | 7049 | 1,2 |
| PLA 1x | 6930 | 8702 | 1,2 |
| PLA 2x | 6835 | 9111 | 1,3 |
| PLA 3x | 6937 | 9634 | 1,4 |

6.1.4. Análise Termogravimétrica – TG/DTG

Os resultados TG/DTG para as três amostras de PLA estão indicados na Figura 13. Como se pode ver, as temperaturas de máxima velocidade de degradação (T_d) das amostras são bem próximas, com um valor médio de 315 °C. Isso mostra que o PLA tem uma estabilidade térmica relativamente alta, o que pode ser útil para condições de processamento e aplicação dos polímeros.

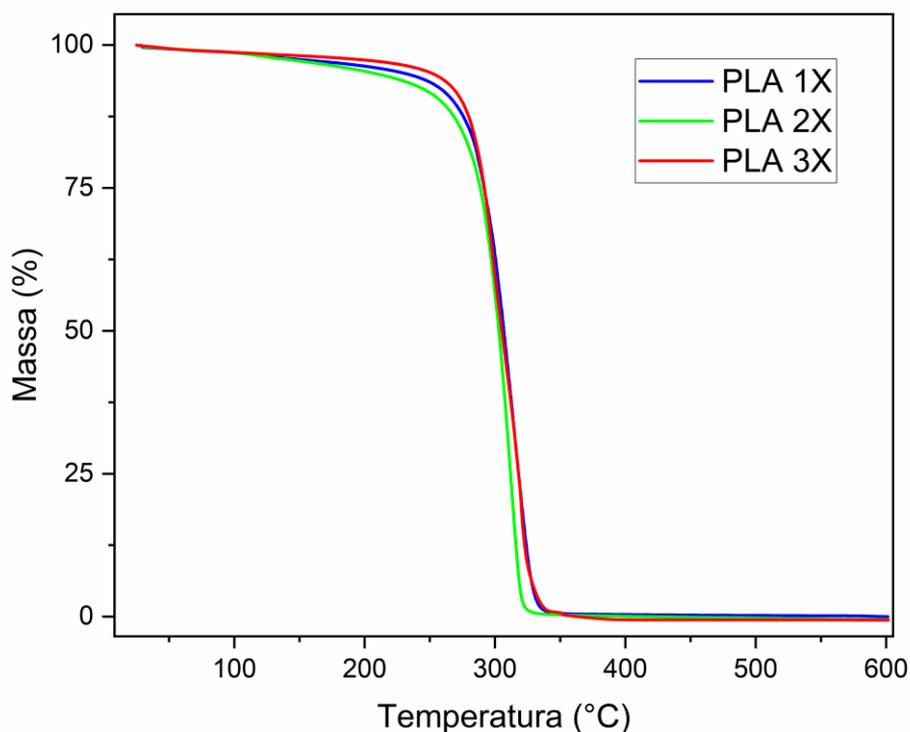


Figura 13 - Curvas TG/DTG das amostras de PLA produzidas.

Outra importante observação acerca dos polímeros é que não se observa a presença de nenhum outro pico nas curvas DTG em temperaturas menores do que a T_d , especialmente na faixa de 100 – 200 °C, conforme visto na Figura 14. Esse fato, sugere que a remoção de água e solventes envolvidos na síntese dos materiais foi eficiente.

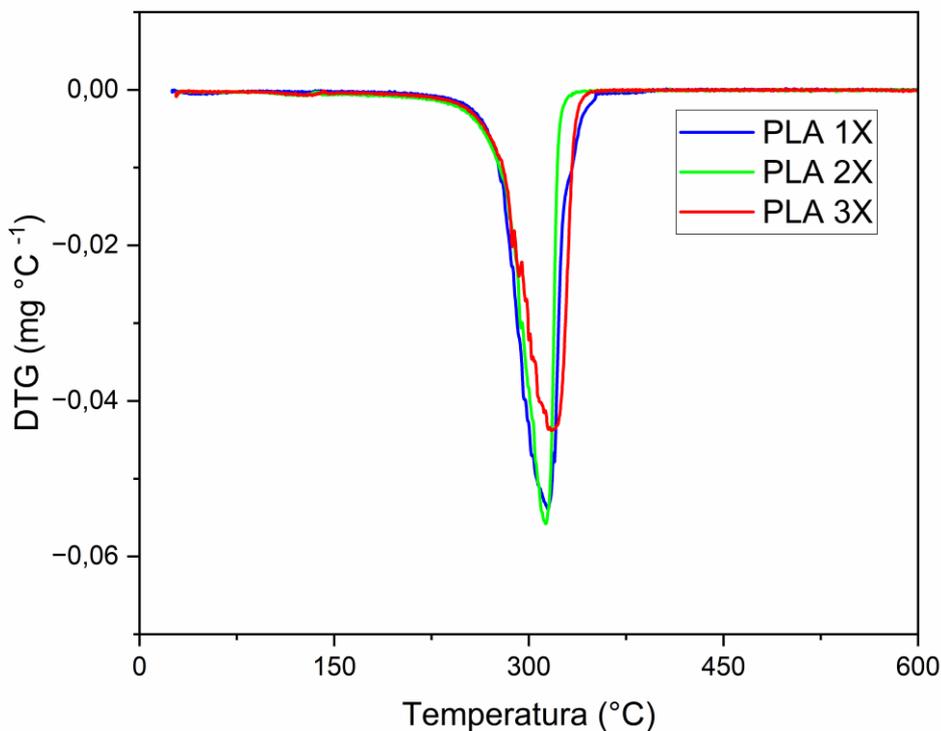


Figura 14. Curvas das derivadas termogravimétricas das amostras de PLA.

6.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de ^{13}C (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

As técnicas de RMN ^1H e de ^{13}C são muito importantes para se averiguar a formação do PLA, com possibilidade de se avaliar a taticidade e tecer relações com sua pureza óptica. O espectro de RMN ^1H do pré-polímero, na Figura 15, mostrou sinais multipletos nas regiões de deslocamento químico entre 1,4 - 1,6 ppm, entre 3,7 - 3,8 ppm, por volta de 4,2, e ainda, entre 5 e 5,3 que evidenciam um menor grau de pureza óptica do material, além da possibilidade de solvente residual e monômero não reagido, uma vez que o polímero puro (por exemplo, o PLA) apresenta um quarteto bem definido na região entre 5 e 5,3 ppm, enquanto que o polímero racêmico apresenta sinais sobrepostos, como mostrado nas referências [177,178]. Esse comportamento já era esperado, uma vez que a reação foi interrompida ainda na primeira etapa de síntese (pré-polimerização). Assim, possivelmente, pequenas moléculas (oligômeros) resultantes de reações de esterificação da solução aquosa do ácido D,L-lático, como dímeros, trímeros e tetrâmeros, ainda estavam presentes no material polimérico.

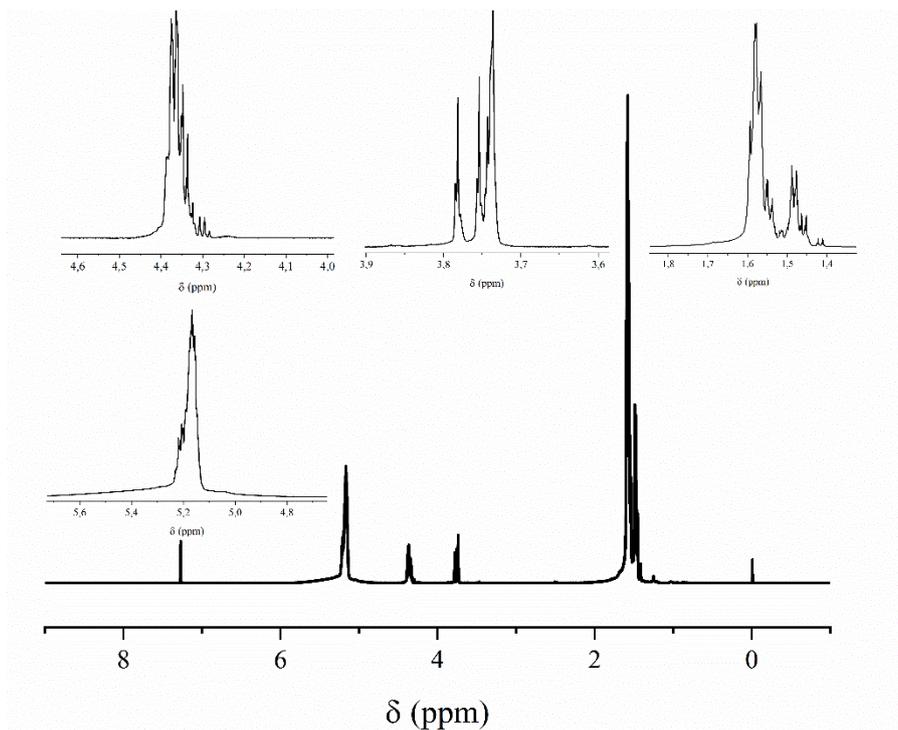


Figura 15 - Espectros de RMN ^1H da amostra de pré-polímero.

O espectro de RMN ^1H do PLA sem catalisador, na Figura 16, apresentou sinais de ressonância melhor definidos, mas, ainda é possível perceber que os sinais parecem sobrepostos, especialmente àqueles referentes ao polímero, como o sinal entre 5,1 e 5,2 ppm, associado a prótons metino ($-\text{CH}$) das unidades de repetição do PLA. O sinal de ressonância entre 4,2 e 4,4 ppm está relacionado a um grupo metino ($-\text{CH}$) ligado a um grupo final hidroxila.

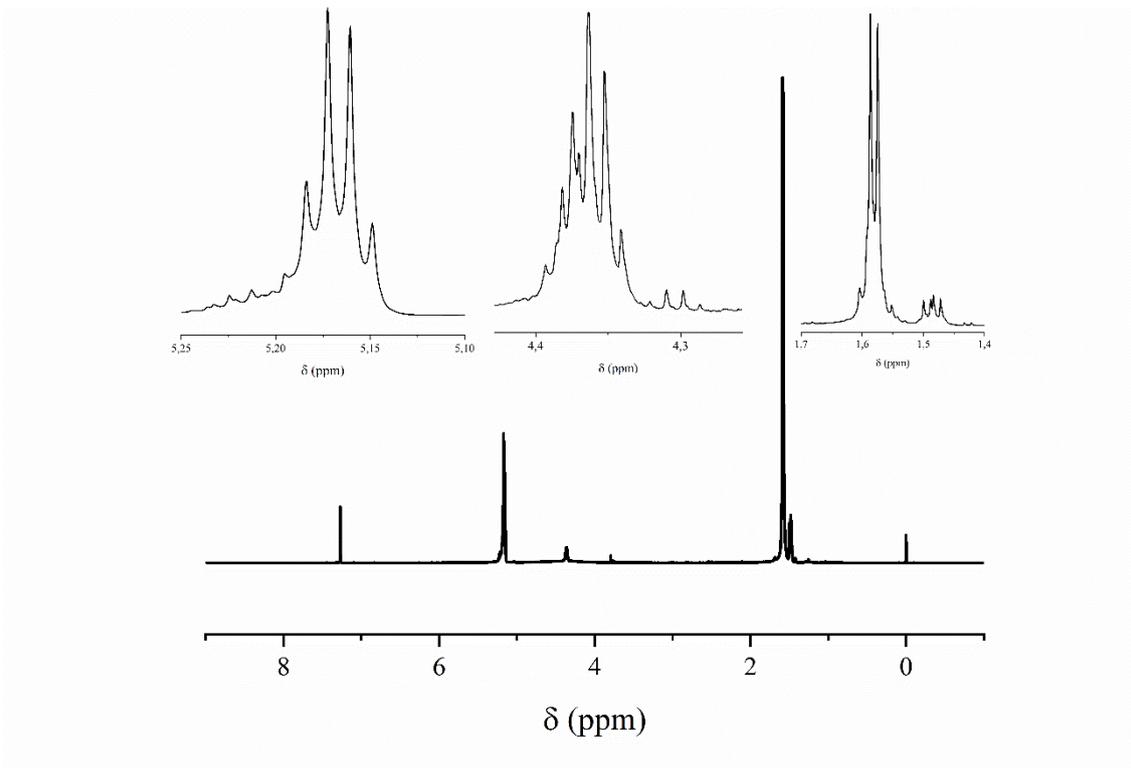


Figura 16 - Espectro de RMN ^1H do PLA sem catalisador.

O espectro de RMN ^1H da amostra de PLA sintetizado com o catalisador de sílica-alumina protônica (Figura 17) mostra sinais de ressonância característicos do PLLA, como o quarteto bem definido em aproximadamente 5,2 ppm, que corresponde ao grupo ($-\text{CH}$) das unidades de repetição da cadeia polimérica, e os sinais em 1,6 ppm e 4,3 ppm, que correspondem, respectivamente aos prótons dos grupos metila ($-\text{CH}_3$) e do próton metino ($-\text{CH}$) ligado a um grupo terminal ($-\text{OH}$) [178–180]. A partir desses resultados de RMN ^1H é possível inferir que a pureza óptica do polímero obtido com o catalisador de sílica-alumina é aumentada comparada aos brancos, o que indica um potencial enantiosseletivo do catalisador em converter o ácido láctico racêmico em um polímero com alto teor de isômero L. Isso foi observado e corroborado por resultados de polarimetria de uma série de catalisadores estudados anteriormente pelo grupo [165,172,173].

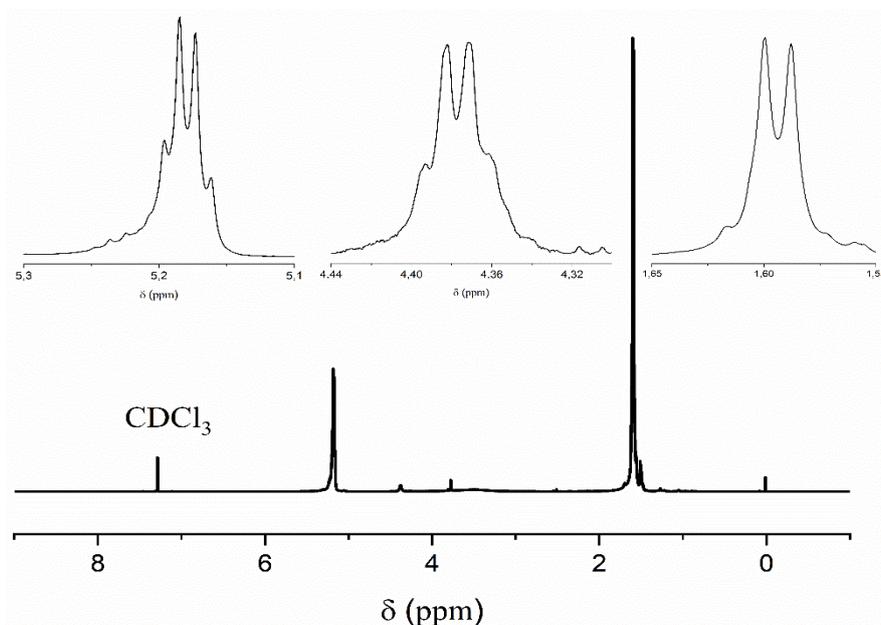


Figura 17 - Espectros de RMN ^1H do PLA sintetizado com sílica-alumina como catalisador.

6.2. Caracterização das NPM- Fe_3O_4 e dos compósitos de Fe_3O_4 /PLA obtidos por síntese sonoquímica

As discussões e os resultados de TG/DTG, FT-IR e DRX, MEV, MET, EDX e espectroscopia Raman das NPM- Fe_3O_4 e dos compósitos de Fe_3O_4 /PLA obtidos a partir da síntese sonoquímica serão apresentados nessa seção.

6.2.1. Análise Térmica

A curva termogravimétrica (TG) para NPM- Fe_3O_4 revela dois eventos distintos de perda de massa: um em torno de 80 °C e outro a 235 °C, correspondendo a um total de 4% da massa da amostra. A perda de massa inicial, aproximadamente aos 80 °C, é provavelmente atribuível à dessorção de água fisicamente adsorvida na superfície das nanopartículas magnéticas. A perda de massa subsequente a 235 °C está mais provavelmente relacionada a dessorção de grupos hidroxila quimicamente adsorvidos ou íons amônio na superfície das nanopartículas [167,181].

Como ilustrado na Figura 18, a degradação térmica do PLA puro começou aproximadamente aos 230 °C, atingindo sua taxa máxima de degradação (T_d) a 313 °C. A perda total de massa é de 100%, indicando a decomposição completa do polímero até 600 °C, que é a temperatura máxima na qual a análise termogravimétrica foi conduzida. Com base nessas observações, calculamos o conteúdo elementar de Fe_3O_4

usando a massa residual após a degradação completa do PLA. Consequentemente, os valores reais do compósito são 18 e 33% em massa, em comparação com os valores teóricos originais de 20 e 35% em peso. Daqui em diante, as amostras serão referidas por esses valores reais.

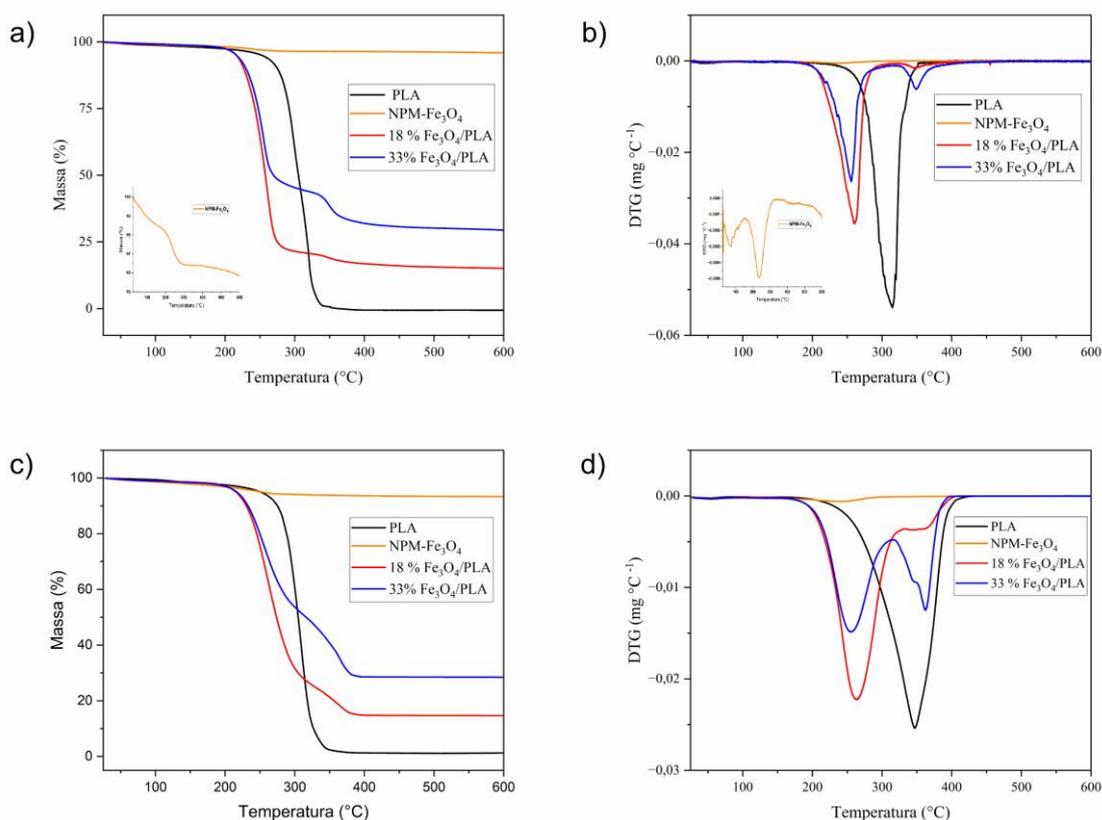


Figura 18. Curvas TG (a) e DTG (b) do PLA puro, das NPM-Fe₃O₄ e dos compósitos de 18% e 33% NPM-Fe₃O₄/PLA, obtidos sob atmosfera de N₂. Curvas TG (a) e DTG (b) do PLA puro, das NPM-Fe₃O₄ e dos compósitos de 18% e 33% NPM-Fe₃O₄/PLA, obtidos sob ar sintético. Em (a) e (b) foi feito um recorte (em laranja) apenas da magnetita pura, para que fosse possível observar os eventos térmicos que ocorreram nessa amostra.

As curvas TG e DTG para ambos os compósitos com 18% e 33% de Fe₃O₄ (Figura 19) exibem dois eventos de perda de massa, cada um com um T_d diferente em comparação ao PLA puro. Os deslocamentos em T_d para valores mais baixos do que os do PLA puro (18%NPM-Fe₃O₄/PLA: 260 °C e 33%NPM-Fe₃O₄/PLA: 255 °C) também foram relatados em estudos anteriores e estão diretamente ligados à quantidade de magnetita adicionada ao compósito [136–138,146]. Segundo esses autores, a diminuição da T_d resulta do efeito catalítico que a magnetita exerce no PLA em temperaturas elevadas, facilitando a quebra das cadeias de PLA em oligômeros e monômeros de ácido lático.

A segunda etapa de perda de massa nos compósitos ocorre em torno de 346 °C para a amostra com 18%Fe₃O₄/PLA e 349 °C para a amostra com 33%Fe₃O₄/PLA. Isso pode ser devido a vários fatores, como interações químicas ou físicas entre os grupos hidroxila na superfície da magnetita e certas partes da matriz polimérica [182], a agregação de NPM-Fe₃O₄ levando à redução da área de superfície específica e da atividade catalítica [146], ou aos efeitos de barreira térmica das nanopartículas [139,149,152] melhorando o isolamento térmico e limitando a permeabilidade dos produtos voláteis de degradação [149]. Bin Xu et al. [142] relataram de forma semelhante que a interação entre o polímero e a NPM retarda a decomposição térmica do PLA, que ocorre na faixa de temperatura de 300 – 400 °C, consistente com nossas observações.

6.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na amostra de PLA puro, uma banda de absorção em 3506 cm⁻¹ é indicativa da ligação terminal característica –OH encontrada em polímeros de baixa massa molecular [183]. Com a adição de 18% e 33% de magnetita à matriz polimérica, um sutil deslocamento dessa banda para 3502 e 3501 cm⁻¹, respectivamente, é detectado, indicando uma interação com NPM-Fe₃O₄. Quanto ao NPM-Fe₃O₄, ele exibe bandas de absorção em 442 cm⁻¹ e na faixa entre 630 e 596 cm⁻¹, que são atribuídas ao alongamento da ligação Fe–O no óxido de ferro [8,131,145,167,182,184,185]. Os materiais compósitos retêm tanto as bandas de absorção características do PLA quanto aquelas relacionadas à ligação Fe–O, que se manifestam discretamente entre 630 e 590 cm⁻¹, conforme mostrado na Figura 19.

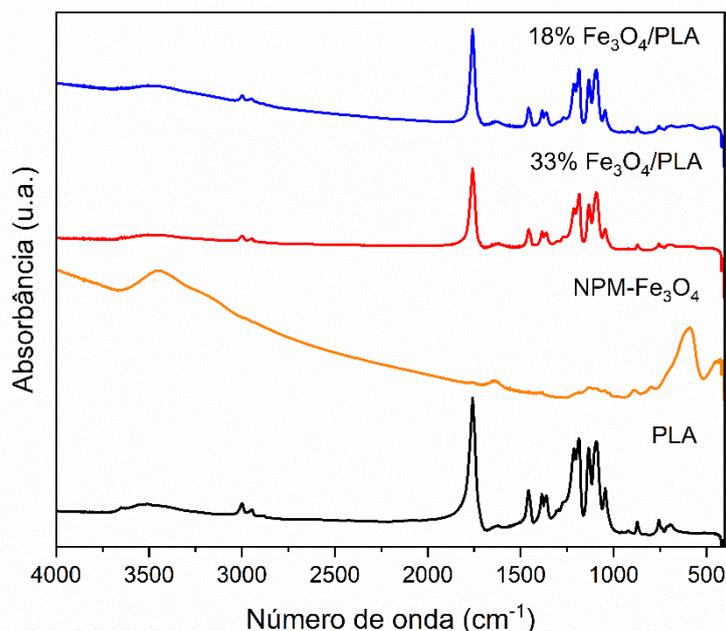


Figura 19. Espectros de infravermelho das amostras: PLA, NPM-Fe₃O₄ e compósitos de NPM-Fe₃O₄/PLA nas proporções de 18% e 33%, respectivamente.

Para enfatizar as bandas de Fe–O, os *pellets* de FT-IR foram preparados com concentrações mais altas, especificamente entre 10% e 20% da massa da amostra em relação ao KBr. Os espectros resultantes são mostrados na Figura 20. Como esperado, a presença das bandas de estiramento de Fe–O foi confirmada. Essas bandas apareceram mais amplas e exibiram deslocamentos em comparação com a amostra de magnetita pura, indicando interações entre o grupo funcional Fe–O e os grupos funcionais do polímero. A vibração de Fe–O, originalmente observada a 441 cm⁻¹ na magnetita pura, deslocou-se para 471 cm⁻¹ e 462 cm⁻¹ nos compósitos 18%Fe₃O₄/PLA e 33%Fe₃O₄/PLA, respectivamente. Além disso, a banda a 591 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento de Fe–O na magnetita, foi deslocada para números de onda mais baixos, ou seja, especificamente para 581 cm⁻¹ e 585 cm⁻¹ nos compósitos 18% e 33%NPM-Fe₃O₄/PLA, respectivamente. Esses deslocamentos corroboram a interação entre NPM-Fe₃O₄ e PLA.

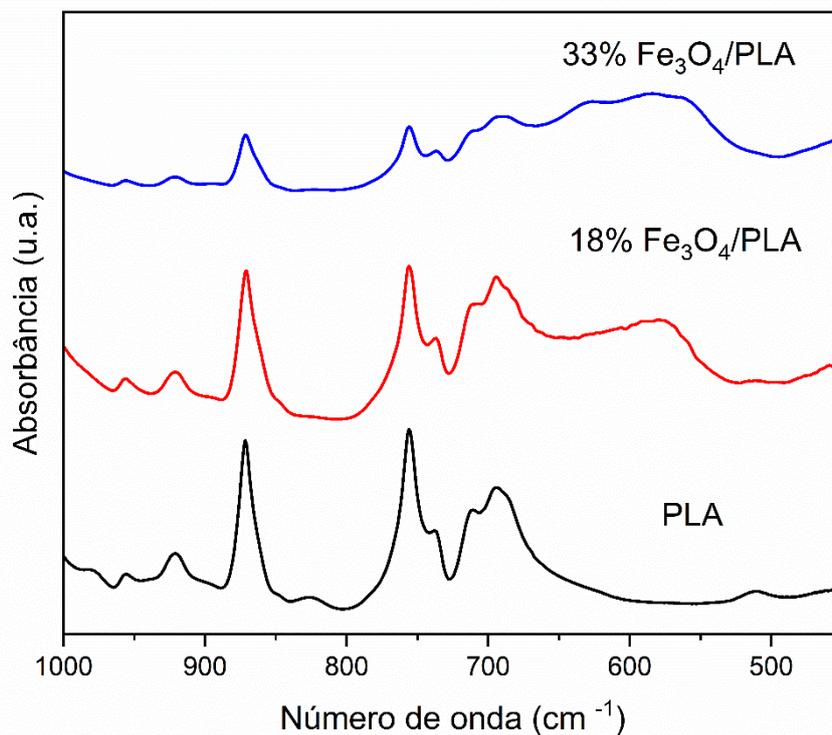


Figura 20. Espectros de Infravermelho do PLA e dos compósitos NPM-Fe₃O₄/PLA (feitos com pastilhas de KBr concentradas entre 10 e 20 % de amostra relativa à massa de KBr).

6.2.3. Espectroscopia Raman

O espectro Raman do PLA (Figura 21) revela bandas de absorção em torno de 3000, 2947 e 2882 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H dentro da cadeia do polímero. Outras bandas entre 1775 e 1750 cm⁻¹ correspondem ao estiramento da ligação C=O, enquanto as bandas a 1452 e 1128 cm⁻¹ são atribuídas à flexão da ligação CH₃. Uma banda a 1041 cm⁻¹ está associada ao estiramento da ligação C–CH₃, e outra a 870 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação C–COO [186–188].

Na amostra composta contendo 18%Fe₃O₄/PLA, as bandas de PLA observadas entre 3000 e 870 cm⁻¹ aparecem ligeiramente deslocadas para números de onda mais altos. Por exemplo, as bandas originalmente observadas a 1450 e 1090 cm⁻¹ no PLA deslocam-se para 1453 cm⁻¹ e 1094 cm⁻¹, respectivamente, indicando a interação entre os grupos funcionais do PLA e a magnetita. No entanto, na amostra composta com 33%Fe₃O₄/PLA as bandas correspondentes aos modos vibracionais inerentes ao PLA não foram discerníveis. Essa falta de detecção pode ser atribuída à menor proporção

de polímero nesse compósito em comparação com o compósito 18%Fe₃O₄/PLA (Figura 22) ou, mais significativamente, à cobertura completa do micro-PLA pela NPM-Fe₃O₄. Resultados de microscopia subsequentes corroboram essa hipótese, como será explicado mais adiante.

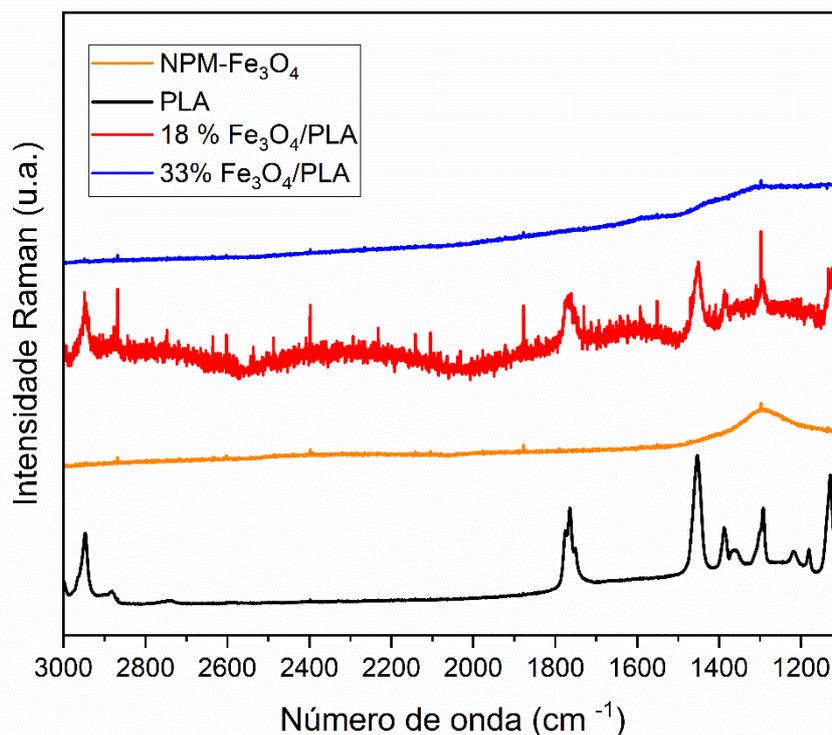


Figura 21. Espectros Raman, na região do PLA, das amostras de PLA, NPM-Fe₃O₄, 18% NPM-Fe₃O₄/PLA e 33% NPM-Fe₃O₄/PLA (obtidas com um laser de 795 nm e potência de 90 mW).

A região espectral entre 1100 e 200 cm⁻¹ abrange a maioria dos modos vibracionais característicos da magnetita, maghemita e hematita. Tanto a maghemita quanto a hematita podem surgir da oxidação da magnetita. Conforme demonstrado na Figura 22, os espectros de NPM-Fe₃O₄ e do compósito 33%Fe₃O₄/PLA exibem modos vibracionais típicos da hematita a 219, 282, 396, 485 e 597 cm⁻¹ [189–191]. Essa observação sugere que a potência do laser utilizada para a análise foi excessivamente alta, causando a oxidação direta da magnetita para hematita. Por outro lado, o compósito contendo 18%Fe₃O₄/PLA apresentou vibrações a 305, 540 e 667 cm⁻¹, correspondentes aos modos E_g, T_{2a} e A_{1g} da magnetita, respectivamente. Adicionalmente, foi observada uma banda a 514 cm⁻¹, que se presume ser característica da maghemita [189–192].

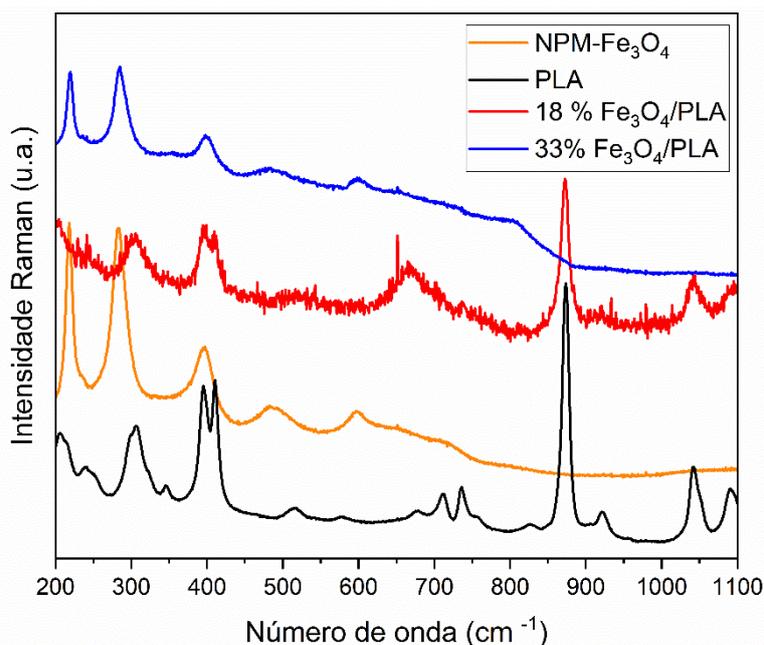


Figura 22. Espectro Raman, recortado na região da magnetita, das amostras de PLA, NPM-Fe₃O₄, 18% NPM-Fe₃O₄/PLA e 33% NPM-Fe₃O₄/PLA obtidas com um laser de 795 nm e potência de 90 mW.

Dadas essas observações, é razoável inferir que, na amostra com 18%Fe₃O₄/PLA, o PLA atuou como uma camada protetora para as nanopartículas magnéticas, prevenindo a oxidação induzida pelo laser de alta potência. Os dados indicam claramente que esse efeito protetor contra a oxidação depende do nível de incorporação de PLA no compósito. Mubasher et al. [193], em um artigo recente, indicaram que a magnetita funcionalizada por polímeros pode aumentar a estabilidade das NPMs e protegê-las *in vitro* e *in vivo*.

6.2.4. Difração de Raios X

A estrutura cristalina das amostras de NPM-Fe₃O₄ foi examinada por difração de raios X de pó (Figura 23). Os padrões obtidos exibiram um alto nível de concordância com os dados cristalográficos da magnetita (número PDF 01-71-6337, ICDD). Pode-se numerar seis picos característicos e seus respectivos planos em: $2\theta = 30,27^\circ$ (220); $35,71^\circ$ (311); $43,44^\circ$ (400); $53,91^\circ$ (422); $57,36^\circ$ (511); e $62,96^\circ$ (440) para a NPM-Fe₃O₄. Claramente, os três padrões mostram a alta reprodutibilidade do método sintético.

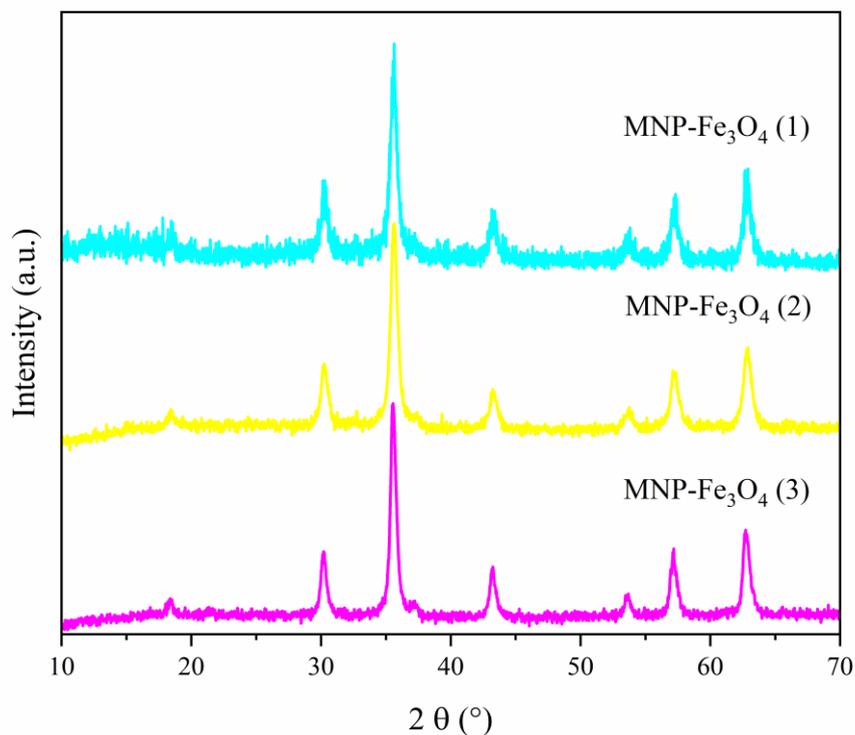


Figura 23. Difratogramas das amostras de NPM-Fe₃O₄ sintetizadas via método sonoquímico.

As NPM-Fe₃O₄ e os compósitos com 18% e 33%Fe₃O₄/PLA exibem picos característicos associados à estrutura espinélio inversa dos cristais de magnetita nos valores de 2θ de 18,3° (111), 30,2° (220), 35,5° (311), 43,2° (400), 53,7° (422), 57,2° (511) e 62,7° (400) [125,137,145,167,194–198], Figura 24. Notavelmente, não foram detectados picos correspondentes aos planos da maghemita (211) e (210) nos valores de 2θ de 26,7° e 23,7°, respectivamente [194,199].

Esses achados de DRX demonstram inequivocamente a coexistência dos picos de difração característicos tanto do PLA quanto da magnetita nos compósitos NPM-Fe₃O₄/PLA. Isso sugere que as estruturas cristalinas dos componentes individuais foram preservadas durante o processo de mistura.

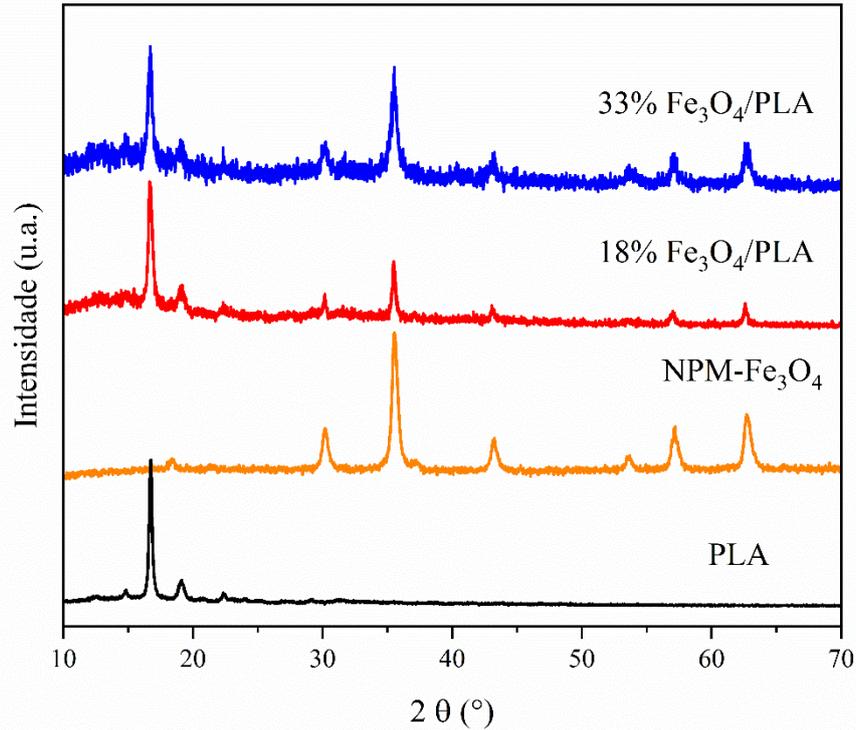


Figura 24. Padrões de DRX das amostras de PLA, NPM-Fe₃O₄ e dos compósitos com cargas de 18 % e 33 % NPM-Fe₃O₄/PLA.

6.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV ilustradas na Figura 25, mostram uma superfície ligeiramente rugosa, porém homogênea, de um bloco de PLA (Figura 25(a)). Em contraste, a amostra de NPM-Fe₃O₄ apresenta um padrão composto por múltiplas partículas esféricas aglomeradas (Figura 25(b)). Quanto aos compósitos, elas parecem indicar a deposição e aglomeração de nanopartículas de NPM-Fe₃O₄ em fragmentos de PLA. Notavelmente, o compósito com 18%Fe₃O₄/PLA parece exibir uma dispersão superior de nanopartículas na superfície do polímero. Aparentemente, como visto na imagem de MEV da amostra de 33% na Figura 25(d), as nanopartículas de magnetita se aglomeraram e cobriram quase toda a superfície de um microbloco de PLA. Isso provavelmente explica a ausência de bandas correspondentes aos modos vibracionais do PLA no espectro Raman desta amostra. Enquanto isso, a amostra de 18%Fe₃O₄/PLA mostra nanopartículas mais dispersas na superfície do PLA, conforme observado na Figura 25(c).

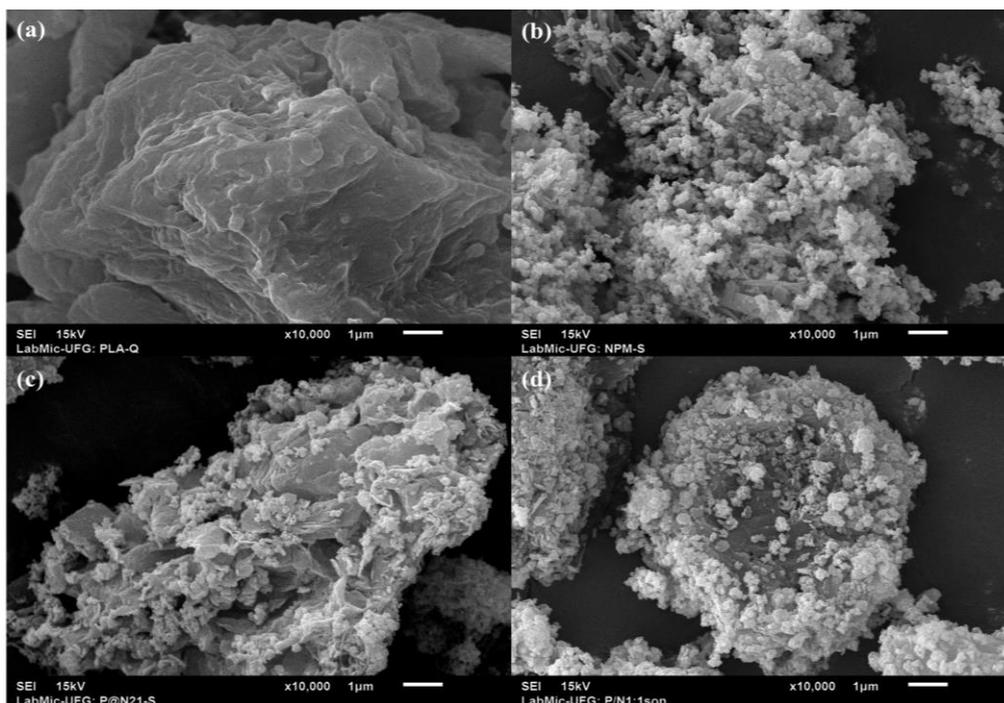


Figura 25. Micrografias MEV das amostras: (a) PLA, (b) NPM-Fe₃O₄, (c) 18%NPM-Fe₃O₄/PLA, e (d) 33%NPM-Fe₃O₄/PLA.

6.2.6. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET das amostras de NPM-Fe₃O₄ e dos respectivos compósitos revelam a formação de nanopartículas com morfologias predominantemente esféricas, embora com alguma variação de tamanho. Essa heterogeneidade de tamanho é particularmente notável na amostra de NPM-Fe₃O₄. Para determinar o diâmetro médio dessas nanopartículas, um mínimo de 100 partículas foi selecionado para quantificação. A distribuição de tamanhos resultante é representada nos histogramas apresentados na Figura 26. A curva de distribuição lognormal foi aplicada, e os valores médios dos diâmetros das nanopartículas e seus respectivos desvios padrão foram derivados dela.

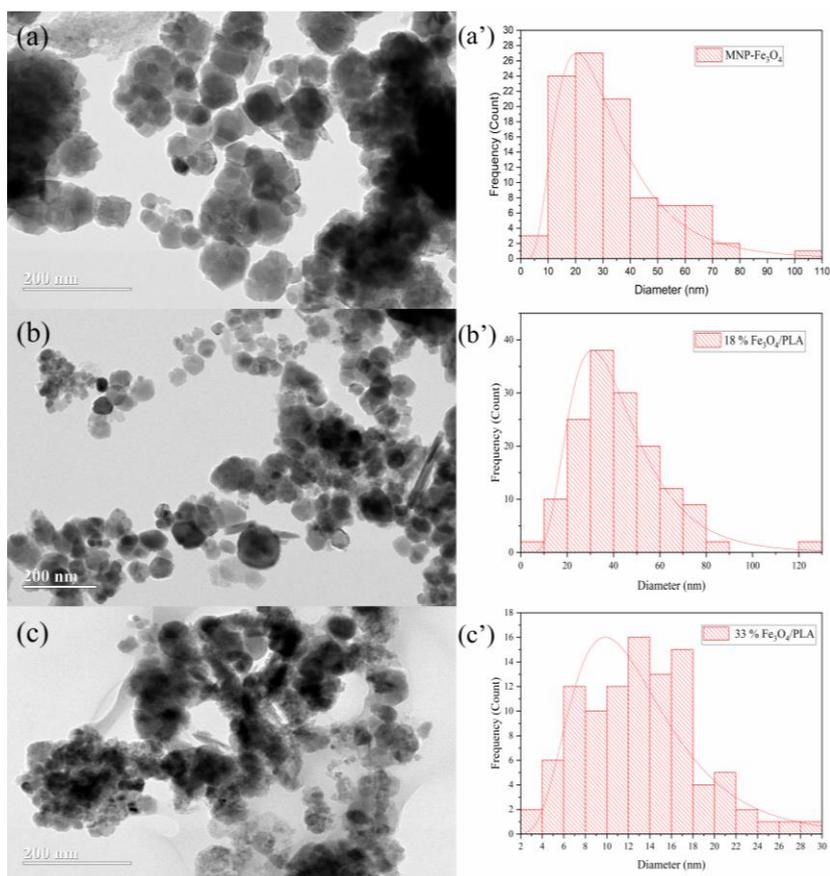


Figura 26. Micrografias de MET das amostras (a) NPM-Fe₃O₄; (b) 18% Fe₃O₄/PLA; e (c) 33%Fe₃O₄/PLA, e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partículas (a'–c').

Diversas metodologias têm sido exploradas na literatura para a síntese de compósitos de magnetita/PLA com diferentes distribuições de tamanho de partículas. Gomèz-Lopera et al. [6] e Hamoudeh et al. [7] empregaram o método de emulsão para produzir compósitos com tamanhos médios de partículas de 180 ± 50 nm e 300 ± 10 nm a 1300 ± 180 nm, respectivamente. Outras técnicas, como o método de dupla emulsão empregado por Wassel et al. [8], produziram partículas de 85 ± 32 nm, enquanto Nan et al. [133] utilizaram a ROP do lactídeo assistida por micro-ondas para produzir partículas com aproximadamente 23 e 27 nm de diâmetro. Murariu et al. [17] trabalharam com uma técnica de mistura por fusão e alcançaram partículas com diâmetros em torno de 10 e 20 nm. Tudorachi et al. [8] e Yao et al. [21] também relataram uma faixa de tamanhos de partículas usando diferentes métodos, variando de 420 a 864 nm e de 150 a 700 nm de diâmetro, respectivamente.

Em contraste, no estudo atual, nanopartículas de NPM-Fe₃O₄ e seus compósitos foram sintetizadas com sucesso com diâmetros variando de 12 a 38,2 nm, conforme resumido na Tabela 3. Significativamente, esses resultados foram alcançados sem empregar métodos de síntese convencionais como técnicas de emulsão ou fusão. Além

disso, nem a magnetita nem o PLA passaram por qualquer tratamento de superfície. Isso destaca a utilidade da síntese sonoquímica como uma rota promissora para a obtenção de materiais nanoparticulados. Especificamente, esse método produziu partículas com morfologias esféricas bem definidas e propriedades de dispersão satisfatórias.

Tabela 3. Diâmetro médio de partículas (nm) calculado a partir de medidas de MET.

| Amostra | Diâmetro médio de partícula (nm) |
|--|---|
| NPM-Fe ₃ O ₄ | 27,9 ± 1,7 |
| 18%NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA | 38,2 ± 1,6 |
| 33%NPM-Fe ₃ O ₄ /PLA | 12,0 ± 1,5 |

A observação de que o compósito de 18%Fe₃O₄/PLA exibiu um diâmetro médio de partículas maior em comparação com a magnetita pura é consistente com a literatura anterior. Tudorachi et al. [8] sugeriram de forma semelhante que o aumento no tamanho das partículas em tais compósitos é atribuível ao revestimento polimérico que envolve as partículas de magnetita. O revestimento provavelmente contribuiu para o aumento observado no diâmetro das partículas devido à sobreposição das partículas de magnetita pelo PLA.

Além disso, a presença desse revestimento de PLA parece ter benefícios funcionais além de simplesmente alterar o tamanho das partículas. A análise Raman indica que o compósito de 18%Fe₃O₄/PLA é mais resistente à oxidação em comparação com a magnetita pura. Este é um atributo importante, especialmente em aplicações onde a estabilidade oxidativa é um parâmetro crítico. O revestimento aparente de PLA, discernível como camadas de contraste branco ao redor das nanopartículas, apoia essa hipótese. Este revestimento pode atuar como uma barreira que minimiza a susceptibilidade da magnetita aos fatores ambientais, ou seja, melhorando sua estabilidade oxidativa.

As evidências visuais fornecidas na Figura 27, mostrando o compósito de 18%NPM-Fe₃O₄/PLA em diferentes níveis de ampliação, corroboram ainda mais o papel do PLA como uma possível camada protetora. As partículas bem definidas, em conjunto com o revestimento aparente de PLA, substanciam a ideia de que o polímero

desempenha um papel crucial na proteção da magnetita contra a oxidação, conforme revelado na análise Raman.

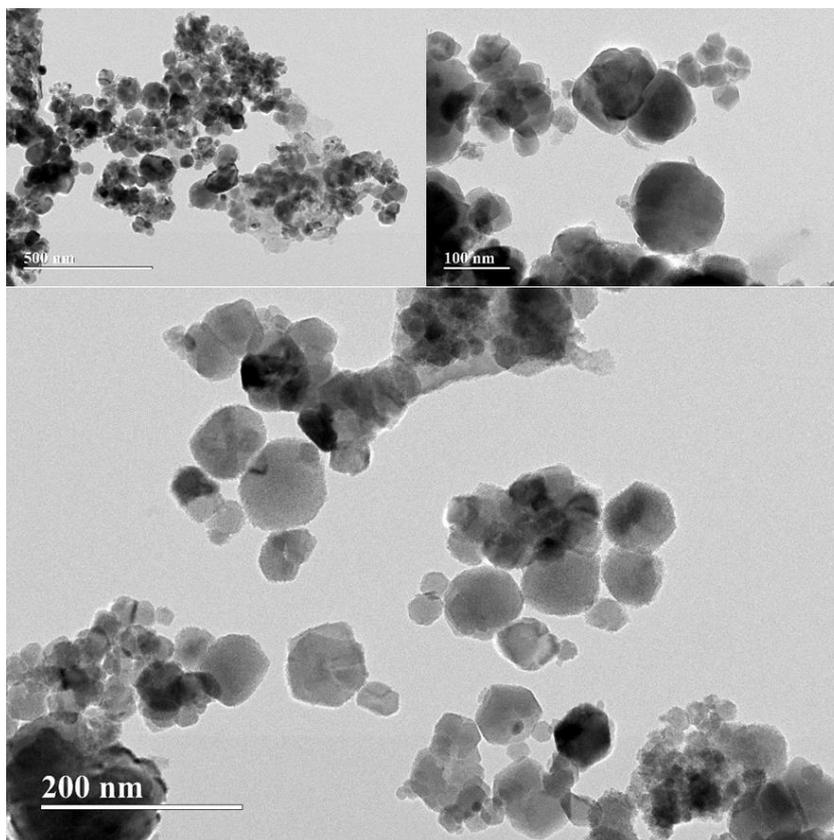


Figura 27. Micrografias MET da amostra de 18%Fe₃O₄/PLA em diferentes níveis de magnificação: 500, 200 e 100 nm.

De modo geral, a utilidade multifacetada do revestimento de PLA, que vai desde a influência no tamanho das partículas até o aumento da estabilidade oxidativa, destaca os benefícios sinérgicos desse material compósito. As descobertas oferecem aprofundamentos valiosos sobre a interação entre estrutura e função nos nanocompósitos de NPM-Fe₃O₄/PLA, fornecendo possibilidades para futuras pesquisas e aplicações potenciais.

As descobertas relacionadas à amostra de 33%NPM-Fe₃O₄/PLA estão alinhadas com estudos anteriores que sugerem uma dependência do tamanho das partículas e da resistência à oxidação com relação à proporção de magnetita para PLA. A observação de tamanhos de partículas menores e mais homogêneos na amostra de 33% é notável, mas a resistência reduzida à oxidação assistida por laser durante a análise Raman é uma preocupação. Esta discrepância pode ser elucidada referindo-se ao trabalho de Zhao et al. [9], que indicaram que uma alta carga de magnetita pode resultar em

quantidade insuficiente de PLA para formar um revestimento protetor ao redor das nanopartículas.

A estrutura descrita na Figura 28, onde o PLA parece servir como uma matriz hospedando nanopartículas de magnetita em um arranjo do tipo "mar-ilha", reforça ainda mais a hipótese de adesão fraca entre as fases de PLA e magnetita. De acordo com Yu et al. [1], essa estrutura torna-se cada vez mais evidente com cargas maiores de magnetita. Esse atributo morfológico pode contribuir para a redução observada na resistência oxidativa na análise Raman para o nanocompósito de 33%Fe₃O₄/PLA. Isso é consistente com a cobertura de NPM-Fe₃O₄ no bloco de PLA, como observado na Figura 25d (MEV), o que provavelmente expõe mais as nanopartículas magnéticas e as torna suscetíveis à oxidação.

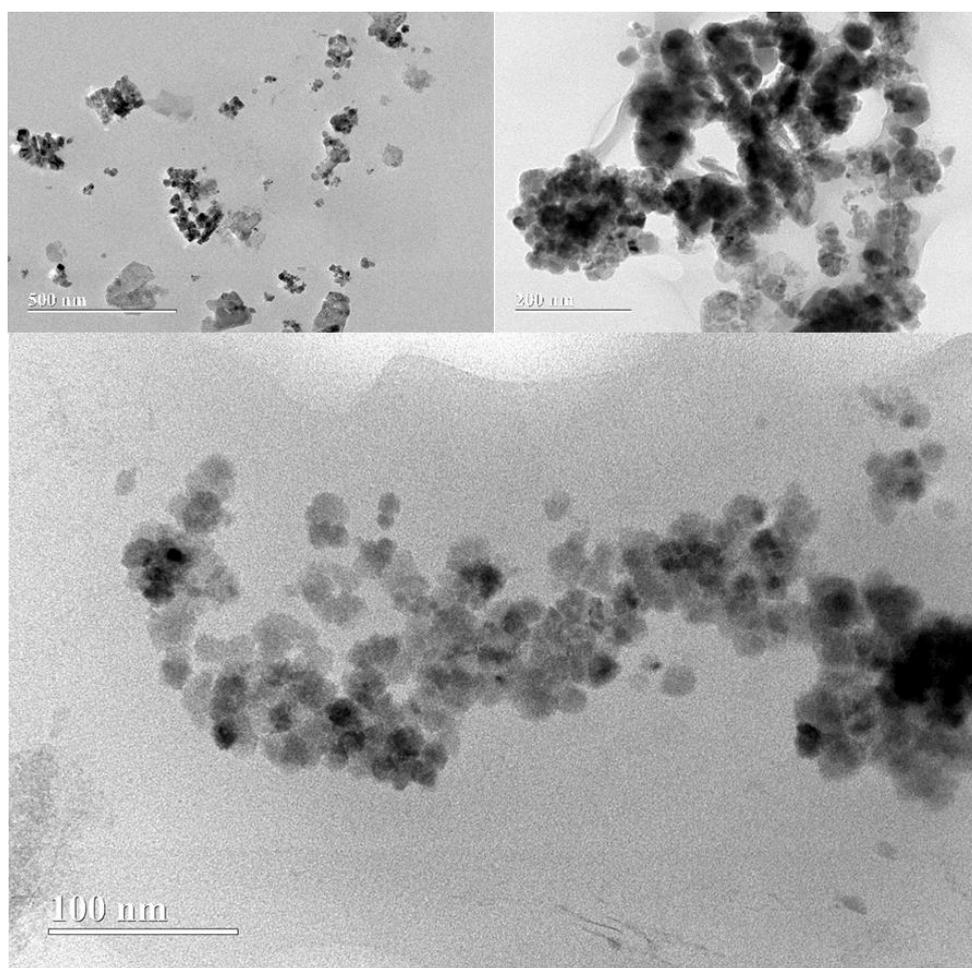


Figura 28. Micrografias MET da amostra de 33% Fe₃O₄/PLA em diferentes magnificações: 500, 200 e 100 nm.

Portanto, embora uma alta carga de magnetita possa oferecer vantagens, como tamanhos de partículas menores, também parece trazer desvantagens, particularmente em termos de estabilidade oxidativa. Esse comportamento complexo oferece implicações significativas para o design e a aplicação de nanocompósitos de magnetita-PLA, especialmente em cenários onde tanto a uniformidade do tamanho das partículas quanto a estabilidade oxidativa são essenciais.

No geral, esses resultados servem como uma exposição instrutiva sobre a complexa interação entre composição, estrutura e propriedades funcionais em materiais nanocompósitos. Pesquisas futuras poderiam focar na otimização desse equilíbrio para criar compósitos que combinem efetivamente os benefícios de ambos os componentes, minimizando suas respectivas limitações.

6.2.7. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os espectros elementares de EDX das amostras de NPM-Fe₃O₄, 18%Fe₃O₄/PLA e 33%Fe₃O₄/PLA, ilustrados na Figura 29, confirmam a presença de ferro e oxigênio. Adicionalmente, a amostra de PLA não revela picos para elementos além do cobre, que foi utilizado durante a preparação da amostra. Vale mencionar que o carbono não foi detectado pelo sistema EDX empregado em nosso estudo. Essa observação corrobora que os materiais permaneceram livres de contaminação por impurezas (por exemplo, resíduos de catalisador) durante todo o processo de síntese do polímero.

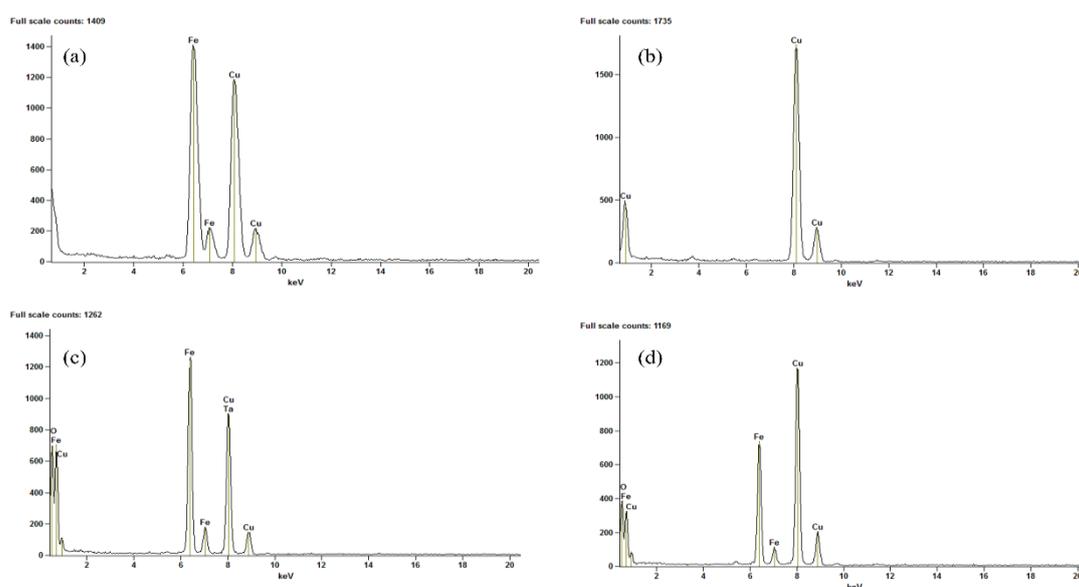


Figura 29. Análise elemental por EDX de (a) NPM-Fe₃O₄; (b) PLA; (c) 18% Fe₃O₄/PLA; e (d) 33% Fe₃O₄/PLA.

Assim, podemos rapidamente destacar algumas das principais realizações. Os compósitos sintetizados via sonoquímica exibiram um perfil de degradação térmica com dois eventos de perda de massa, primeiro com uma temperatura de degradação (T_d) mais alta e o outro com uma T_d mais baixa em comparação com o PLA puro. O estágio de perda de massa que ocorre em torno de 350 °C é provavelmente relacionado à parte do PLA que reage quimicamente com a magnetita, como através de ligações de hidrogênio. Os resultados de FT-IR apoiam essa hipótese, pois é possível identificar o deslocamento das bandas terminais –OH da cadeia de PLA e bandas relacionadas à ligação Fe–O, sugerindo uma conexão entre esses grupos.

A análise morfológica (MET) do compósito 33%Fe₃O₄/PLA, que exibiu uma estrutura “mar-ilha”, sugere uma adesão fraca entre a magnetita e a fase do polímero, em concordância com os resultados de FT-IR. Por outro lado, os resultados apresentados pela amostra de 18%Fe₃O₄/PLA sugerem que o PLA, pelo menos parcialmente, revestiu as nanopartículas, em vez de atuar como uma matriz onde elas se agregariam. Essa suposição, por sua vez, é apoiada pelos resultados de Raman, onde o compósito 18%Fe₃O₄/PLA mostrou resistência à oxidação, exibindo as bandas esperadas para a magnetita, enquanto o NPM-Fe₃O₄ não revestido e o compósito 33%Fe₃O₄/PLA foram completamente oxidados para hematita, demonstrando que, em um material (18%Fe₃O₄/PLA) o PLA atuou como uma camada protetora, enquanto no outro (33%Fe₃O₄/PLA), não.

Além disso, os resultados de DRX mostraram que todos os materiais sintetizados mantiveram suas estruturas cristalinas após a mistura, com os picos de magnetita menos pronunciados na amostra com carga de 18% em massa, o que pode estar relacionado ao menor conteúdo de NPM-Fe₃O₄ ou ao efeito do revestimento de PLA.

Como o comportamento dos dois compósitos testados por essa rota foram bastante distintos, principalmente com relação à morfologia e à resistência oxidativa, um estudo subsequente, baseado em uma análise preliminar por FT-IR, DRX e TG/DTG, está sendo conduzido para compósitos com proporções mais baixas de magnetita (2,5%; 5 %; 10 %; 15 % e 20 %). Um estudo sistemático detalhado, que inclui análises morfológicas (MEV e MET), Espectroscopia Raman e comportamento magnético por VSM (Magnetometria de Amostra Vibrante) está sendo realizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília.

6.3. Caracterização das NPM-Fe₃O₄ e dos compósitos PLA/NPM obtidos via coprecipitação de sulfato ferroso e cloreto férrico – Método 1

As discussões e os resultados de TG/DTG, FT-IR e DRX das NPM-Fe₃O₄ e dos compósitos PLA/NPM obtidos a partir do Método 1 de coprecipitação serão apresentados nessa seção. A partir daqui os compósitos serão nomeados de forma ligeiramente diferente, de acordo com a proporção estimada de PLA com relação às NPM-Fe₃O₄. Assim, compósitos nas proporções de 1:1 PLA/NPM e 2:1 PLA/NPM foram estudados e discutidos a seguir.

6.3.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

Os resultados de termogravimetria dos compósitos de PLA/NPM apresentaram um comportamento semelhante ao dos compósitos sintetizados por síntese sonoquímica. Como se pode ver na Figura 30, há dois eventos de perda de massa bem pronunciados na amostra de 1:1 PLA/NPM, que devem estar relacionados, em parte, à degradação da cadeia molecular do PLA, que pode ter resultado em uma fração de mais baixa M_w que se degrada termicamente a 270 °C e a outra, que se degrada a uma temperatura de 343 °C. Esse comportamento pode estar associado a uma fração de PLA que interagiu mais fortemente com o óxido de ferro, levando a uma melhoria na estabilidade térmica.

O compósito com maior quantidade de PLA (2:1 PLA/NPM) apresentou um pico de perda de massa próxima à T_d do PLA puro (estimado anteriormente como sendo por volta de 312 °C) e um ombro por volta de 270 °C, sugerindo que a mistura de PLA com a magnetita não levou a melhor estabilidade térmica desse material.

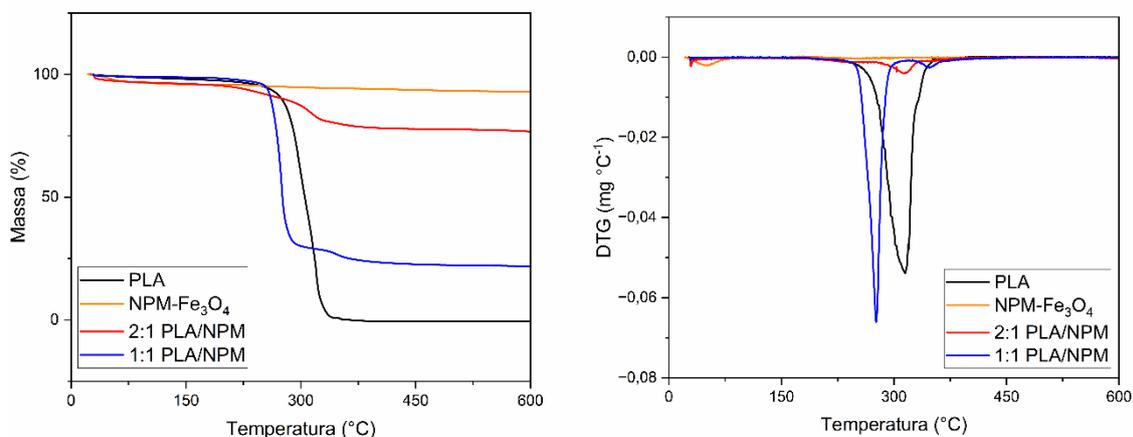


Figura 30 - Curvas TG/DTG dos compósitos obtidos via coprecipitação (Método 1).

Os teores de PLA/NPM foram calculados a partir do resíduo das curvas termogravimétricas e estão apresentados na Tabela 4. Os compósitos obtidos por esse método não atingiram os teores esperados, com a amostra de 1:1 PLA/NPM apresentando menor perda de PLA, mas, ainda, não atingindo a formação prevista de magnetita, levando às distorções observadas. Por outro lado, a amostra de 2:1 PLA/NPM, que em tese deveria ter o dobro da quantidade de PLA em relação à magnetita (67% PLA; 33% Fe₃O₄) apresentou um teor de PLA bem inferior àquele planejado, o que pode ser atribuído a uma quantidade significativa do polímero que, visualmente, não interagiu com o Fe₃O₄ durante a síntese, ficando na solução de lavagem do compósito. Durante essa etapa, foi observada a deposição de parte do PLA no fundo do béquer. Assim, as NPM foram separadas com o uso de um ímã, mas parte do PLA foi removido durante as etapas de lavagem, o que justifica o baixo teor do polímero nesse compósito.

Tabela 4 - Proporção de magnetita/PLA baseado na análise da perda de massa por TG/DTG dos compósitos obtidos a partir do método 1 de coprecipitação.

| Amostra | Percentual de Fe₃O₄ (%) | Percentual de PLA (%) |
|----------------|--|------------------------------|
| PLA | 0 | 100 |
| NPM | 100 | 0 |
| 1:1 PLA/NPM | 26 | 74 |
| 2:1 PLA/NPM | 81 | 19 |

6.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FT-IR

Os compósitos sintetizados pelo Método 1 de coprecipitação apresentaram bandas de absorção dos principais grupos funcionais do PLA e do óxido de ferro bem pronunciadas, conforme apresentado na Figura 31. As bandas correspondentes ao estiramento da ligação Fe—O, em aproximadamente 445 e 590 cm⁻¹, aparecem no espectro da amostra de 1:1 PLA/NPM, assim como as bandas características dos grupos funcionais do PLA (já discutidas no tópico sobre os resultados do PLA).

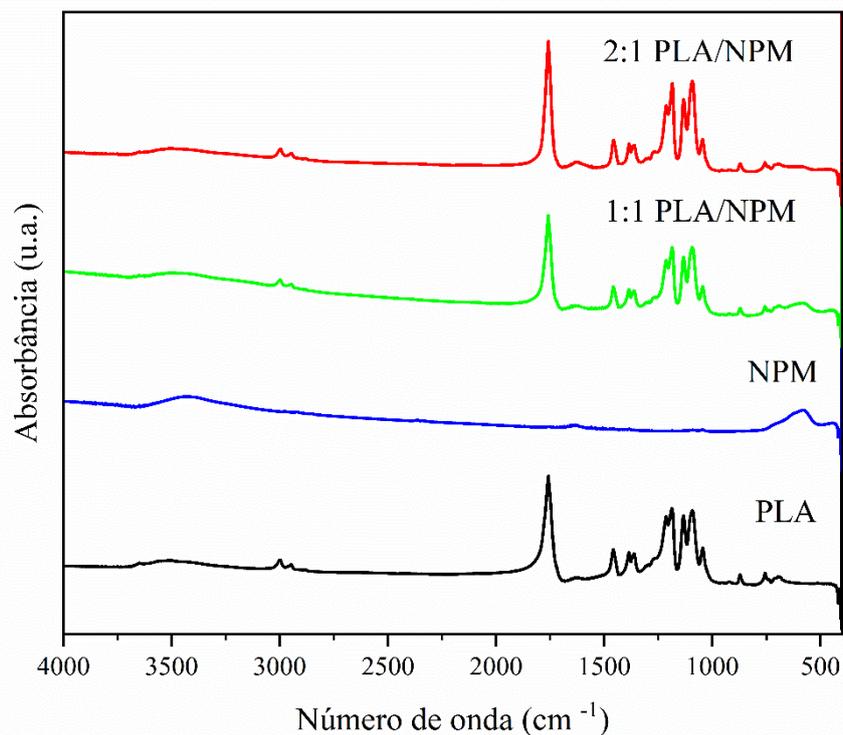


Figura 31 - Espectros de FT-IR do PLA, da NPM e dos compósitos sintetizados nas proporções 1:1 e 2:1 (Método 1).

6.3.3. Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os resultados de DRX da amostra de NPM e dos compósitos obtidos por coprecipitação estão apresentados na Figura 32. As NPMs sintetizadas a partir da coprecipitação do sulfato ferroso e do cloreto férrico apresentaram os principais picos de difração atribuídos à magnetita, em 2θ igual a $18,3^\circ$ (110); $30,2^\circ$ (220); $35,5^\circ$ (311); $43,2^\circ$ (400); $53,7^\circ$ (422); $57,2^\circ$ (511) e $62,7^\circ$ (400). Além disso, é possível observar que o compósito de 1:1 PLA/NPM apresentou tanto os picos de difração do PLA, como os da magnetita, o que sugere que a estrutura cristalina do polímero e do óxido de ferro foram mantidas mesmo após a síntese. Hui *et al.* [200] também relataram a presença dos picos de difração característicos do PLA junto aos picos da magnetita no material compósito que eles sintetizaram, e consideraram que isso seria uma evidência da formação do nanocompósito.

Em contrapartida, no compósito 2:1 PLA/NPM há a formação de uma espécie de halo amorfo na região de 2θ entre 10 e 20° , que é onde se concentrariam os picos de difração do PLA. O pico em $16,6^\circ$ atribuído à família de planos hkl (110/200) do PLA

aparece quase totalmente sobreposto pelo halo amorfo, mas ainda é visível no material (Figura 32). Conforme apresentado nas análises de TG/DTG, a quantidade de PLA nesse compósito foi bem menor do que a esperada, sendo perceptível a perda de material polimérico durante o processo de lavagem, o que se refletiu na baixa proporção de PLA calculada (18% de PLA). Assim, pode ser que a baixa proporção de PLA no material compósito juntamente com algum processo de degradação do polímero, tenha levado ao padrão de DRX observado, com os picos de difração do polímero em intensidade muito menor do que os picos de difração da NPM levando ao halo amorfo observado.

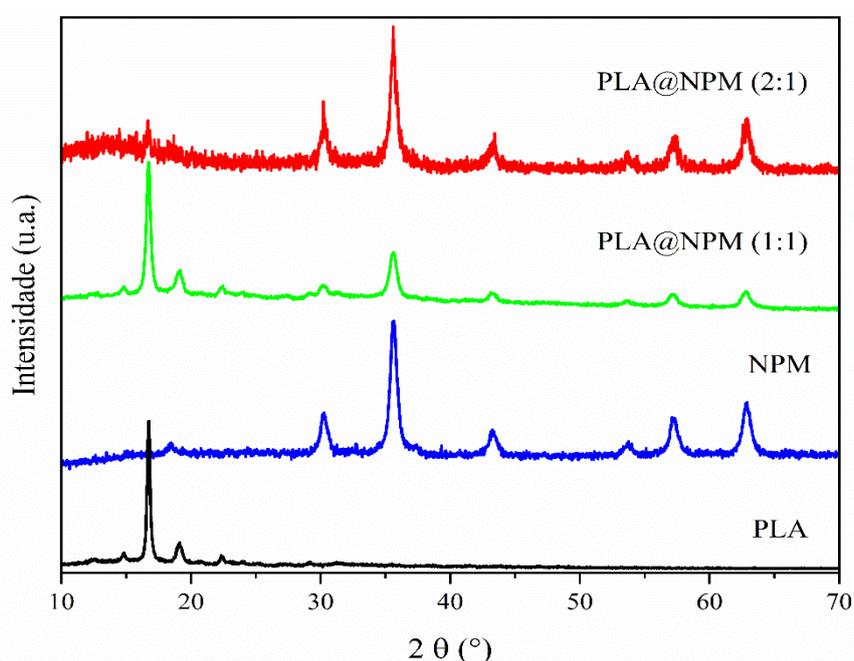


Figura 32 - Padrões de DRX do PLA, da NPM e dos compósitos nas proporções 1:1 e 2:1 PLA/NPM sintetizados pelo método 1 de coprecipitação.

O tamanho de cristalito dos materiais foi calculado por aplicação da Equação de Scherrer a partir do valor da largura a meia altura do pico de maior intensidade da magnetita, o pico (311) em 2θ igual a $35,5^\circ$. Segundo os valores obtidos, os materiais apresentam dimensões nanométricas na faixa de 11 – 14 nm, que são, de maneira geral, um pouco menores do que os valores apresentados pelas amostras obtidas pelo Método de síntese sonoquímica. O diâmetro médio das partículas também foi calculado por MET (Microscopia eletrônica de transmissão), onde foram considerados os diâmetros de cerca de 100 partículas (Figura A1, Anexo A) para fazer um histograma de distribuição de tamanho. Os diâmetros médios calculados por MET coincidem com os tamanhos de cristalitos calculados por DRX, mostrando que as nanopartículas não estavam

fortemente aglomeradas, o que justifica a correspondência dos resultados obtidos nas duas técnicas, conforme a Tabela 5. Essa faixa de tamanho de cristalito permite inferir que os nanomateriais apresentam comportamento superparamagnético.

Tabela 5 - Tamanho de cristalitos calculado pela aplicação da equação de Scherrer, usando o valor da largura à meia altura, do pico de maior intensidade da magnetita (311), para as amostras obtidas pelo Método 1.

| Amostra | DRX | MET |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | Tamanho de cristalito (nm) | Diâmetro médio (nm) |
| NPM-Fe ₃ O ₄ | 11 | 15,04 ± 4,1 |
| 1:1 PLA/NPM | 14 | 12,62 ± 3,7 |
| 2:1 PLA/NPM | 13 | 11,08 ± 3,5 |

Assim, apesar de melhor dispersão das nanopartículas nos compósitos, evidente nas micrografias MET dessas amostras (Figura A1, Anexo A), não é fácil controlar as condições reacionais para garantir a inserção da quantidade pretendida de magnetita nos materiais, o que fica evidente na diferença observada entre a quantidade teorizada de magnetita e de PLA, e os valores reais calculados por TG. Somado a isso, vale ressaltar que o compósito de 2:1 PLA/NPM não apresentou melhoria na estabilidade térmica do PLA, com o PLA perdendo cristalinidade, conforme evidenciado por DRX. Essas observações, somadas a fatores como economia de recursos e simplicidade, motivaram a escolha da metodologia de síntese sonoquímica para um estudo mais minucioso. Apesar disso, não se descarta o potencial dessa rota sintética em prover compósitos com características promissoras, testando alternativas de como controlar o recobrimento da magnetita pelo PLA, evitando as perdas discutidas anteriormente, e levando a uma melhor formação de Fe₃O₄.

6.4. Caracterização das NPM-Fe₃O₄ e dos compósitos PLA/NPM obtidos via coprecipitação de sulfato ferroso e cloreto férrico – Método 2

As discussões e os resultados de TG/DTG, FT-IR e DRX das NPM e dos compósitos PLA/NPM obtidos a partir do Método 2 de coprecipitação serão apresentados nessa seção. Os compósitos serão nomeados de acordo com a proporção estimada de PLA com relação às NPM-Fe₃O₄, como 1:1 PLA/NPM e 2:1 PLA/NPM.

6.4.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada – TG/DTG

As curvas termogravimétricas das amostras de NPM e de PLA/NPM obtidas pelo Método 2 de coprecipitação estão representadas na Figura 33. A NPM pura apresentou duas regiões de perda de massa, que podem ser atribuídas a moléculas de água fisicamente adsorvidas (região de mais baixa T_d) e a grupos hidroxila ou contra-íons ligados quimicamente à superfície do óxido de ferro, que seriam degradados em uma região de mais alta temperatura (acima de 200 °C).

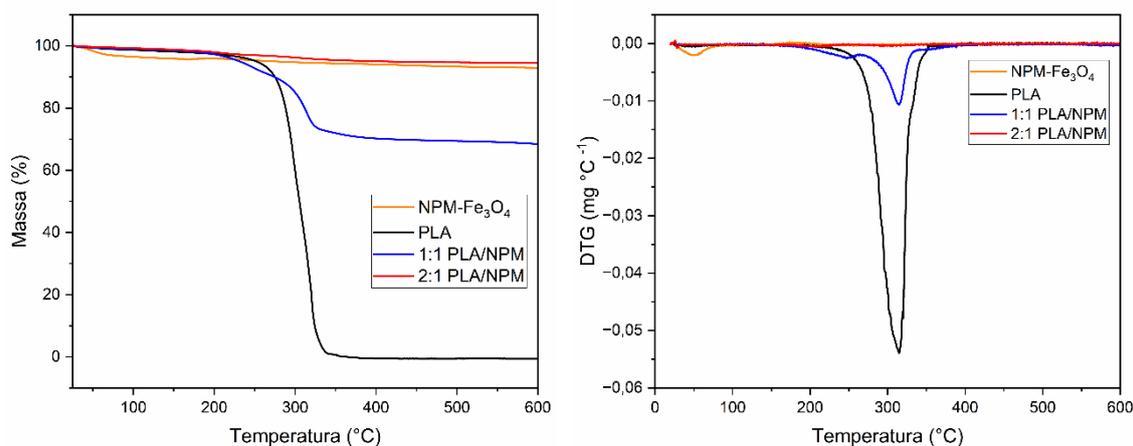


Figura 33. Curvas TG/DTG dos compósitos preparados por coprecipitação tradicional dos íons de Fe(III) e Fe(II).

Os compósitos 1:1 PLA/NPM e 2:1 PLA/NPM mostraram dois picos de perda de massa na curva DTG, mas, nenhum dos dois foram em temperatura maior do que a T_d do PLA puro. Esse comportamento sugere que a interação do PLA com o óxido de ferro nos compósitos obtidos por esse método pode ter ocorrido de forma menos intensa, o que não acarretou melhora na sua estabilidade térmica. Esse comportamento pode estar associado à degradação do polímero decorrente das condições reacionais mais severas, como maior tempo de duração, temperatura de reação acima da T_g do PLA (que geralmente ocorre por volta dos 60 °C), e maior basicidade do meio (30 mL de H_2O para 6 mL de NH_4OH).

Os teores de PLA/NPM foram calculados a partir do resíduo da curva TG, e mostram uma perda considerável na quantidade de PLA no compósito 2:1 PLA/NPM sintetizado por 6 horas, conforme apresentado na Tabela 6. Vale salientar que, diferente do que foi observado para o compósito de 2:1 PLA/NPM obtido pelo Método 1 de coprecipitação, nos compósitos obtidos aqui não houve nenhuma fase de PLA decantada no fundo do balão reacional ou do béquer. Isso sugere que a perda do polímero não ocorreu devido à lavagem, mas sim por algum processo de degradação

hidrolítica por mecanismo de erosão em massa [102–106], que levou à formação de monômero ou pequenos oligômeros solúveis em água, o que justificaria a ausência de evidência visual de PLA retido na fase aquosa.

Tabela 6 - Proporção de magnetita/PLA baseado na análise da perda de massa por TG/DTG dos compósitos obtidos via síntese de coprecipitação (Método 2).

| Amostra | Percentual de Fe₃O₄ (%) | Percentual de PLA (%) |
|------------------------------------|--|------------------------------|
| PLA | 0 | 100 |
| NPM-Fe ₃ O ₄ | 100 | 0 |
| 1:1 PLA/NPM | 71 | 29 |
| 2:1 PLA/NPM | 95 | 5 |

6.4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FT-IR

O espectro de FT-IR da NPM apresentou as principais bandas de absorção do óxido de ferro, especialmente, aquelas que ocorrem por volta de 583 e 445 cm⁻¹, relacionadas ao estiramento da ligação Fe—O. Quanto às amostras de compósitos, é possível perceber que a amostra de 1:1 PLA/NPM apresentou as principais bandas de absorção do PLA e da magnetita, o que indica que, apesar das condições severas da síntese, o PLA manteve a maioria dos seus grupos funcionais. Por outro lado, no compósito de 2:1 PLA/NPM houve um evidente desaparecimento das bandas do PLA (Figura 34), ficando apenas as principais bandas da magnetita, o que condiz com o baixo teor de PLA nessa amostra (5%) estimado por análise termogravimétrica. Esse resultado corrobora a suposição de que o PLA sofreu uma degradação significativa da sua cadeia polimérica.

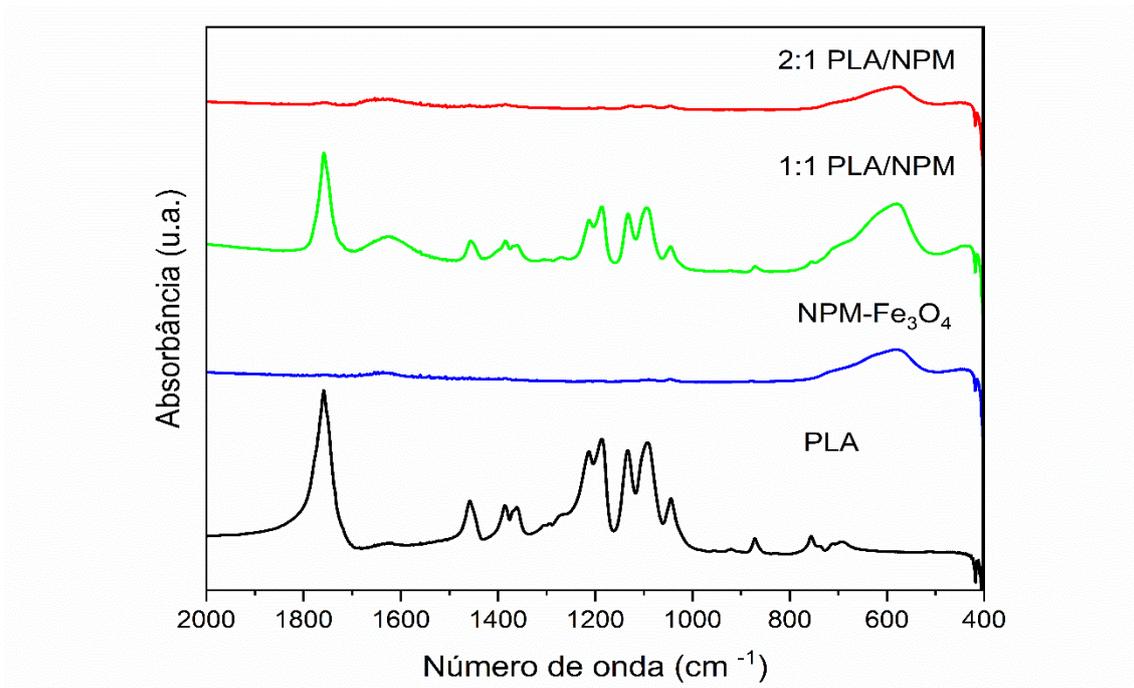


Figura 34. Espectros de FT-IR do PLA, da NPM e dos compósitos sintetizados nas proporções 1:1 e 2:1, via coprecipitação (Método 2).

6.4.3. Difração de Raios X – DRX

A obtenção de nanopartículas magnéticas pelo método 2 de coprecipitação foi confirmada pela análise de DRX. Os picos referentes aos planos hkl (110), (220), (311), (400), (422), (511) e (400) em 2θ igual a $18,3^\circ$; $30,2^\circ$; $35,5^\circ$; $43,2^\circ$; $53,7^\circ$; $57,2^\circ$; e $62,7^\circ$, respectivamente, foram observados no difratograma da amostra de NPM-Fe₃O₄. Os difratogramas das amostras de compósitos, no entanto, não apresentam os picos de difração característicos do PLA semicristalino utilizado. Ao invés disso, observou-se a manutenção dos picos de difração referentes à magnetita, e a formação de uma região amorfa na faixa de ocorrência das principais reflexões do PLA, conforme pode ser visto na Figura 35.

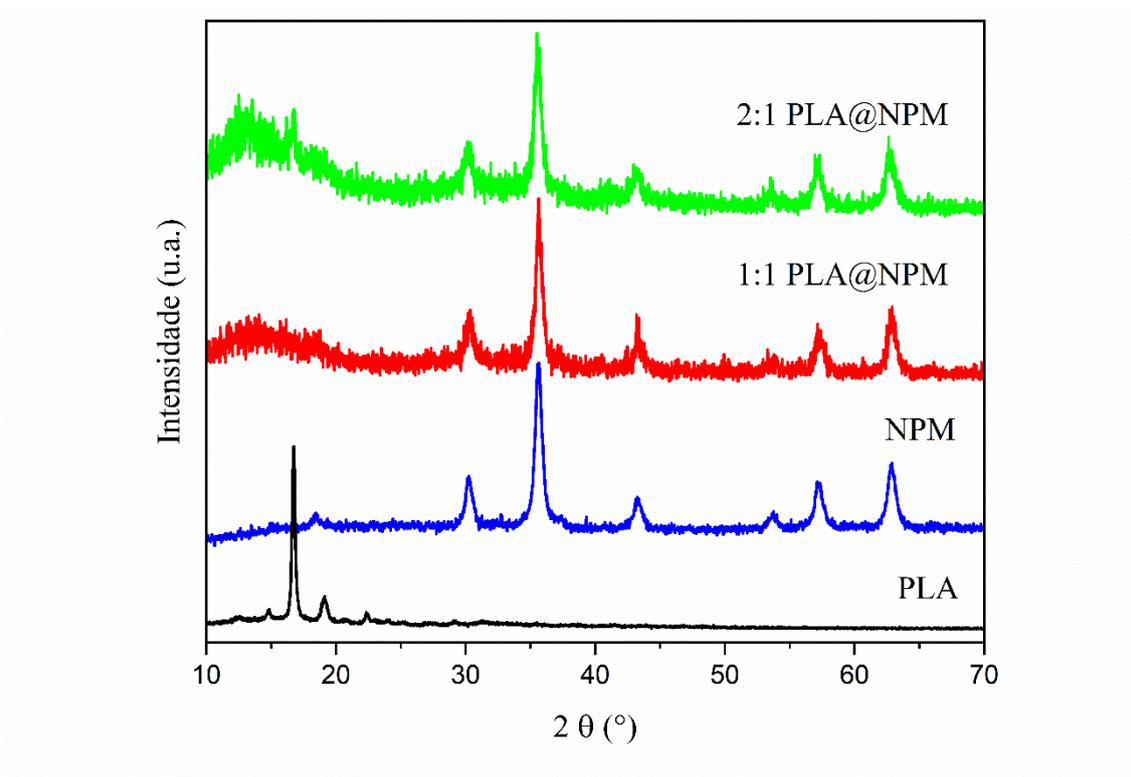


Figura 35 - DRX do PLA, da NPM e dos compósitos sintetizados nas proporções 1:1 e 2:1 por coprecipitação (Método 2) em 6 horas de síntese.

Como proposto ao longo das análises de FT-IR e de TG/DTG, a estrutura do PLA parece ter sofrido mais desgaste nessa rota sintética do que nas outras duas estudadas. Por se tratar de um poliéster, já era esperado que em meios fortemente básicos, a hidrólise de ligações ésteres poderia levar a perda de grupos funcionais do polímero [102–106,201], comprometendo a formação do material compósito.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados e indicaram a formação de materiais nanocristalinos com diâmetros variando entre 9 e 11 nm, conforme apresentado na Tabela 7, podendo, portanto, apresentar comportamento superparamagnético.

Tabela 7 - Tamanho de cristalitos calculado pela aplicação da equação de Scherrer, usando o valor da largura à meia altura do pico de maior intensidade da magnetita, correspondente ao plano (311).

| Amostra | Tamanho de cristalito (nm) |
|------------------------------------|----------------------------|
| NPM-Fe ₃ O ₄ | 11 |
| 1:1 PLA/NPM | 9 |
| 2:1 PLA/NPM | 11 |

Dadas as circunstâncias observadas para os compósitos preparados por esse método, é possível afirmar que as condições mais rigorosas de síntese, que envolvem o contato do PLA com os sais de ferro em uma solução básica, à alta temperatura (80 °C) e longo tempo de contato (6 horas de reação), são excessivamente degradantes para o polímero. A degradação hidrolítica que o PLA sofre nessas condições faz com que ele perca boa parte dos seus grupos funcionais além de destruir sua cristalinidade, fazendo com que boa parte do polímero seja lixiviado durante a lavagem das nanopartículas, o que justifica os baixos teores de PLA calculados por análise termogravimétrica. Como os compósitos acabam sendo constituídos em maior grau pelas nanopartículas de magnetita, sem uma presença significativa do PLA, os tamanhos de cristalitos calculados são baixos, e as micrografias MET mostram nanopartículas pequenas e dispersas, tal qual a magnetita pura (Figura B1, Anexo B).

7. Conclusões e Perspectivas

A síntese do PLA por policondensação direta do ácido D,L-lático, utilizando sílica-alumina como catalisador, resultou em polímeros semicristalinos com um excesso do enantiômero L, o que é extremamente promissor, visto que a literatura frequentemente reporta polímeros racêmicos e amorfos a partir da policondensação do ácido lático. O catalisador de sílica-alumina protônica mostrou ser enantiosseletivo na obtenção de PLA de baixa massa molar (M_w pouco abaixo de 10.000 Da). Além disso, o catalisador pode ser recuperado por centrifugação ao final da síntese, tornando o processo mais simples e ecologicamente amigável em comparação com processos que utilizam catalisadores homogêneos, que podem permanecer no produto final. As três amostras de PLA sintetizadas apresentaram resultados consistentes em DRX, FT-IR, TG/DTG e GPC, demonstrando a reprodutibilidade do método.

Três metodologias distintas foram usadas para a síntese dos compósitos: a síntese sonoquímica a partir de sulfato ferroso e dois métodos de coprecipitação de sais de cloreto férrico e sulfato ferroso (Método 1 e Método 2). Os métodos de coprecipitação mostraram-se mais onerosos em termos de uso de reagentes, tempo de reação e gasto de energia em comparação à síntese sonoquímica. Além disso, os compósitos sintetizados por esses métodos apresentaram teores de magnetita divergentes dos valores teóricos, mostrando imprevisibilidade na composição dos materiais. Isso dificultou a criação de uma metodologia sistemática com ampla faixa de composição. Ademais, esses compósitos não apresentaram melhora significativa na estabilidade térmica ou manutenção da cristalinidade do PLA. Em contrapartida, a síntese sonoquímica se destacou como uma alternativa promissora para a obtenção dos nanocompósitos.

Os nanocompósitos de NPM- Fe_3O_4 /PLA sintetizados pela via sonoquímica exibiram propriedades térmicas notáveis, caracterizadas por dois eventos distintos de perda de massa: um em menor temperatura de degradação (T_d) comparado ao PLA puro e outro em maior T_d . Isso sugere que a interação entre PLA e NPM- Fe_3O_4 ocorre através de ligações de hidrogênio, aumentando a estabilidade térmica de um segmento do polímero. Essa hipótese foi corroborada pela análise FT-IR, que mostrou deslocamentos nas bandas relacionadas aos grupos terminais -OH do polímero e às ligações Fe-O. A espectroscopia Raman demonstrou que o PLA serve como uma camada protetora contra a oxidação do NPM- Fe_3O_4 , especialmente no nanocompósito 18% NPM- Fe_3O_4 /PLA quando exposto a um laser de alta potência (90 mW). Análises de MEV e TEM indicaram que o método sintético formou nanopartículas dispersas dentro da matriz de PLA, mesmo sem surfactantes ou estabilizantes. A análise EDX

revelou que tanto o NPM-Fe₃O₄ quanto os compósitos continham principalmente ferro e oxigênio, enquanto a amostra de PLA não apresentou impurezas detectáveis.

A produção desses nanocompósitos por uma rota que exige condições brandas, utilizando um único precursor de ferro, livre de solventes orgânicos e sem necessidade de surfactantes e estabilizantes, é extremamente promissora e merece exploração adicional. Espera-se que análises futuras de Espectroscopia Raman, MEV e MET, juntamente com a avaliação do magnetismo das amostras por VSM, possam definir melhor as propriedades desses materiais. Um estudo em andamento, abrangendo uma faixa de 2,5 a 25% de magnetita, permitirá uma melhor compreensão e direcionamento das possíveis aplicações desses materiais, sejam no campo biomédico ou em outras áreas.

Referências

- [1] J.O.C. de França, D. da Silva Valadares, M.F. Paiva, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Polymers Based on PLA from Synthesis Using D,L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications: A Short Review, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 2317. <https://doi.org/10.3390/polym14122317>.
- [2] J. Pretula, S. Slomkowski, S. Penczek, Poly lactides—Methods of synthesis and characterization, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016) 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.05.002>.
- [3] K.J. Jem, B. Tan, The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid), *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 3 (2020) 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.
- [4] R.K. KULKARNI, Polylactic Acid for Surgical Implants, *Arch. Surg.* 93 (1966) 839. <https://doi.org/10.1001/archsurg.1966.01330050143023>.
- [5] J.O.C. de França, Q. dos S. Lima, M.M. de M. Barbosa, A.L.F. Fonseca, G. de F. Machado, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Sonochemical Synthesis of Magnetite/Poly(lactic acid) Nanocomposites, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 4662. <https://doi.org/10.3390/polym15244662>.
- [6] S.A. Gómez-Lopera, J.L. Arias, V. Gallardo, Á. V. Delgado, Colloidal Stability of Magnetite/Poly(lactic acid) Core/Shell Nanoparticles, *Langmuir*. 22 (2006) 2816–2821. <https://doi.org/10.1021/la0530079>.
- [7] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) 1–37. <https://doi.org/10.1007/BF03245856>.
- [8] N. Tudorachi, A.P. Chiriac, F. Mustata, New nanocomposite based on poly(lactic-co-glycolic acid) copolymer and magnetite. Synthesis and characterization, *Compos. Part B Eng.* 72 (2015) 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.003>.
- [9] P. Moroz, S.K. Jones, B.N. Gray, Magnetically mediated hyperthermia: current status and future directions, *Int. J. Hyperth.* 18 (2002) 267–284. <https://doi.org/10.1080/02656730110108785>.
- [10] A.L. Andrady, M.A. Neal, Applications and societal benefits of plastics, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364 (2009) 1977–1984.

<https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.

- [11] R. Geyer, A Brief History of Plastics, in: *Mare Plast. - Plast. Sea*, Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 31–47. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38945-1_2.
- [12] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- [13] M.C.M. Blettler, K.M. Wantzen, Threats Underestimated in Freshwater Plastic Pollution: Mini-Review, *Water, Air, Soil Pollut.* 230 (2019) 174. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4220-z>.
- [14] R.C. Hale, M.E. Seeley, M.J. La Guardia, L. Mai, E.Y. Zeng, A Global Perspective on Microplastics, *J. Geophys. Res. Ocean.* 125 (2020). <https://doi.org/10.1029/2018JC014719>.
- [15] R.C.P. Monteiro, J.A. Ivar do Sul, M.F. Costa, Plastic pollution in islands of the Atlantic Ocean, *Environ. Pollut.* 238 (2018) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.096>.
- [16] M.H. Wang, Y. He, B. Sen, Research and management of plastic pollution in coastal environments of China, *Environ. Pollut.* 248 (2019) 898–905. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.098>.
- [17] M. Compa, C. Alomar, C. Wilcox, E. van Sebille, L. Lebreton, B.D. Hardesty, S. Deudero, Risk assessment of plastic pollution on marine diversity in the Mediterranean Sea, *Sci. Total Environ.* 678 (2019) 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.355>.
- [18] J. Castro-Jiménez, D. González-Fernández, M. Fornier, N. Schmidt, R. Sempéré, Macro-litter in surface waters from the Rhone River: Plastic pollution and loading to the NW Mediterranean Sea, *Mar. Pollut. Bull.* 146 (2019) 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.067>.
- [19] I. Tessnow-von Wysocki, P. Le Billon, Plastics at sea: Treaty design for a global solution to marine plastic pollution, *Environ. Sci. Policy.* 100 (2019) 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2019.06.005>.
- [20] L. Xu, L. Cao, W. Huang, J. Liu, S. Dou, Assessment of plastic pollution in the Bohai Sea: Abundance, distribution, morphological characteristics and chemical components, *Environ. Pollut.* 278 (2021) 116874. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116874>.

- [21] M. Kosuth, S.A. Mason, E. V. Wattenberg, Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt, *PLoS One*. 13 (2018) e0194970. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194970>.
- [22] D. Yang, H. Shi, L. Li, J. Li, K. Jabeen, P. Kolandhasamy, Microplastic Pollution in Table Salts from China, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 13622–13627. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03163>.
- [23] M. Shen, W. Huang, M. Chen, B. Song, G. Zeng, Y. Zhang, (Micro)plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change, *J. Clean. Prod.* 254 (2020) 120138. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120138>.
- [24] J.C. Prata, Airborne microplastics: Consequences to human health?, *Environ. Pollut.* 234 (2018) 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043>.
- [25] M. Shen, B. Song, G. Zeng, Y. Zhang, W. Huang, X. Wen, W. Tang, Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution?, *Environ. Pollut.* 263 (2020) 114469. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114469>.
- [26] X. Chen, N. Yan, A brief overview of renewable plastics, *Mater. Today Sustain.* 7–8 (2020) 100031. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100031>.
- [27] A.L. Andrady, N. Rajapakse, Additives and Chemicals in Plastics, in: *Handb. Environ. Chem.*, 2016: pp. 1–17. https://doi.org/10.1007/698_2016_124.
- [28] A.N. Enangue Njembele, J.J. Tremblay, Mechanisms of MEHP Inhibitory Action and Analysis of Potential Replacement Plasticizers on Leydig Cell Steroidogenesis, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 11456. <https://doi.org/10.3390/ijms222111456>.
- [29] P. Kumar, Role of Plastics on Human Health, *Indian J. Pediatr.* 85 (2018) 384–389. <https://doi.org/10.1007/s12098-017-2595-7>.
- [30] M.A. Burgos-Aceves, H.G. Abo-Al-Ela, C. Faggio, Physiological and metabolic approach of plastic additive effects: Immune cells responses, *J. Hazard. Mater.* 404 (2021) 124114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124114>.
- [31] X. Bi, X. Pan, S. Yuan, Q. Wang, Plasticizer Contamination in Edible Vegetable Oil in a U.S. Retail Market, *J. Agric. Food Chem.* 61 (2013) 9502–9509. <https://doi.org/10.1021/jf402576a>.

- [32] D. Amiridou, D. Voutsas, Alkylphenols and phthalates in bottled waters, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 281–286.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.031>.
- [33] R. Mülhaupt, Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 159–174.
<https://doi.org/10.1002/macp.201200439>.
- [34] J.-G. Rosenboom, R. Langer, G. Traverso, Bioplastics for a circular economy, *Nat. Rev. Mater.* 7 (2022) 117–137. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8>.
- [35] S.P. Dubey, V.K. Thakur, S. Krishnaswamy, H.A. Abhyankar, V. Marchante, J.L. Brighton, Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: Synthesis, processing and applications, *Vacuum.* 146 (2017) 655–663. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.009>.
- [36] K. Sreekumar, B. Bindhu, K. Veluraja, Perspectives of polylactic acid from structure to applications, *Polym. from Renew. Resour.* 12 (2021) 60–74.
<https://doi.org/10.1177/20412479211008773>.
- [37] K. Masutani, Y. Kimura, Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer, in: 2014: pp. 1–36. <https://doi.org/10.1039/9781782624806-00001>.
- [38] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, Present and future development in plastics from biomass, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 4 (2010) 25–40.
<https://doi.org/10.1002/bbb.189>.
- [39] G. Li, M. Zhao, F. Xu, B. Yang, X. Li, X. Meng, L. Teng, F. Sun, Y. Li, Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid, *Molecules.* 25 (2020) 5023.
<https://doi.org/10.3390/molecules25215023>.
- [40] R.A. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, eds., *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2010.
- [41] E. Balla, V. Daniilidis, G. Karlioti, T. Kalamas, M. Stefanidou, N.D. Bikiaris, A. Vlachopoulos, I. Koumentakou, D.N. Bikiaris, 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 (Basel).* 13 (2021) 1822.
<https://doi.org/10.3390/polym13111822>.

- [42] L.T. Sin, B.S. Tveen, Overview of Biodegradable Polymers and Poly(Lactic Acid), 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814472-5.00001-7>.
- [43] D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *J. Polym. Environ.* 9 (2001) 63–83. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
- [44] C. Zhang, Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications, in: S. Fakirov (Ed.), *Biodegrad. Polyesters*, May 2015, Wiley, 2015: pp. 1–19.
- [45] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 9 (2010) 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- [46] H. Tsuji, Poly(Lactic Acid), in: S. Kabasci (Ed.), *Bio-Based Plast.*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2013: pp. 171–239. <https://doi.org/10.1002/9781118676646.ch8>.
- [47] T. Ahmed, M. Shahid, F. Azeem, I. Rasul, A.A. Shah, M. Noman, A. Hameed, N. Manzoor, I. Manzoor, S. Muhammad, Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 7287–7298. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1234-9>.
- [48] N.-A.A.B. Taib, M.R. Rahman, D. Huda, K.K. Kuok, S. Hamdan, M.K. Bin Bakri, M.R.M. Bin Julaihi, A. Khan, A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer, *Polym. Bull.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>.
- [49] K. Masutani, Y. Kimura, Present situation and future perspectives of poly(lactic acid), *Adv. Polym. Sci.* 279 (2018) 1–25. https://doi.org/10.1007/12_2016_16.
- [50] A.K.R. Choudhury, *Sustainable chemical technologies for textile production*, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102041-8.00010-X>.
- [51] M. Vert, After soft tissues, bone, drug delivery and packaging, PLA aims at blood, *Eur. Polym. J.* 68 (2015) 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.051>.
- [52] M. Vert, J. Chen, K.H. Hellwich, P. Hodge, T. Nakano, C. Scholz, S. Slomkowski, J. Vohlidal, Nomenclature and terminology for linear lactic acid-based polymers (IUPAC Recommendations 2019), *Pure Appl. Chem.* 92 (2020) 193–211. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-1007>.

- [53] F.-L. Jin, R.-R. Hu, S.-J. Park, Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly(lactic acid) polymer: A review, *Compos. Part B Eng.* 164 (2019) 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.078>.
- [54] R. Datta, M. Henry, Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1119–1129. <https://doi.org/10.1002/jctb.1486>.
- [55] S.-C. Tang, J.-H. Yang, Dual Effects of Alpha-Hydroxy Acids on the Skin, *Molecules.* 23 (2018) 863. <https://doi.org/10.3390/molecules23040863>.
- [56] A. Kornhauser, Applications of hydroxy acids: classification, mechanisms, and photoactivity, *Clin. Cosmet. Investig. Dermatol.* (2010) 135. <https://doi.org/10.2147/CCID.S9042>.
- [57] P.F.H. Harmsen, M.M. Hackmann, H.L. Bos, Green building blocks for bio-based plastics, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 8 (2014) 306–324. <https://doi.org/10.1002/bbb.1468>.
- [58] H.S. El-Sheshtawy, I. Fahim, M. Hosny, M.A. El-Badry, Optimization of lactic acid production from agro-industrial wastes produced by *Kosakonia cowanii*, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5 (2022) 100228. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100228>.
- [59] F.A. Castillo Martinez, E.M. Balciunas, J.M. Salgado, J.M. Domínguez González, A. Converti, R.P. de S. Oliveira, Lactic acid properties, applications and production: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 30 (2013) 70–83. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.11.007>.
- [60] K.J. Jem, J.F. van der Pol, S. de Vos, Microbial Lactic Acid, Its Polymer Poly(lactic acid), and Their Industrial Applications, in: 2010: pp. 323–346. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5_13.
- [61] G.G.-Q. Chen, ed., *Plastics from Bacteria*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5>.
- [62] Y. Li, S.S. Bhagwat, Y.R. Cortés-Peña, D. Ki, C. V. Rao, Y.-S. Jin, J.S. Guest, Sustainable Lactic Acid Production from Lignocellulosic Biomass, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 1341–1351. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08055>.
- [63] M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, B.F. Sels, Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis,

- Energy Environ. Sci. 6 (2013) 1415. <https://doi.org/10.1039/c3ee00069a>.
- [64] G. Juodeikiene, D. Vidmantiene, L. Basinskiene, D. Cernauskas, E. Bartkiene, D. Cizeikiene, Green metrics for sustainability of biobased lactic acid from starchy biomass vs chemical synthesis, *Catal. Today*. 239 (2015) 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.039>.
- [65] S.A.A. Rawoof, P.S. Kumar, D.-V.N. Vo, K. Devaraj, Y. Mani, T. Devaraj, S. Subramanian, Production of optically pure lactic acid by microbial fermentation: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 539–556. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01083-w>.
- [66] M.P. Sudhakar, G. Dharani, Evaluation of seaweed for the production of lactic acid by fermentation using *Lactobacillus plantarum*, *Bioresour. Technol. Reports*. 17 (2022) 100890. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100890>.
- [67] E. Cubas-Cano, C. González-Fernández, M. Ballesteros, E. Tomás-Pejó, Biotechnological advances in lactic acid production by lactic acid bacteria: lignocellulose as novel substrate, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 12 (2018) 290–303. <https://doi.org/10.1002/bbb.1852>.
- [68] M.A. Abdel-Rahman, K. Sonomoto, Opportunities to overcome the current limitations and challenges for efficient microbial production of optically pure lactic acid, *J. Biotechnol.* 236 (2016) 176–192. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2016.08.008>.
- [69] T.H. Kwan, Y. Hu, C.S.K. Lin, Techno-economic analysis of a food waste valorisation process for lactic acid, lactide and poly(lactic acid) production, *J. Clean. Prod.* 181 (2018) 72–87. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.179>.
- [70] P. Van Wouwe, M. Dusselier, E. Vanleeuw, B. Sels, Lactide Synthesis and Chirality Control for Polylactic acid Production, *ChemSusChem*. 9 (2016) 907–921. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501695>.
- [71] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- [72] M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, B.F. Sels, Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: The role of chemocatalysis, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1415–1442. <https://doi.org/10.1039/c3ee00069a>.
- [73] A. Södergård, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their

- correlation with composition, *Prog. Polym. Sci. Polym. Sci.* 27 (2002) 1123–1163.
- [74] J.A. Byers, A.B. Biernesser, K.R. Delle Chiaie, A. Kaur, J.A. Kehl, Catalytic Systems for the Production of Poly(lactic acid), in: 2017: pp. 67–118. https://doi.org/10.1007/12_2017_20.
- [75] M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production, *Science* (80-.). 349 (2015) 78–80. <https://doi.org/10.1126/science.aaa7169>.
- [76] H.W. Park, Y.K. Chang, Economically Efficient Synthesis of Lactide Using a Solid Catalyst, *Org. Process Res. Dev.* 21 (2017) 1980–1984. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00264>.
- [77] R. De Clercq, M. Dusselier, C. Poleunis, D.P. Debecker, L. Giebeler, S. Oswald, E. Makshina, B.F. Sels, Titania-Silica Catalysts for Lactide Production from Renewable Alkyl Lactates: Structure-Activity Relations, *ACS Catal.* 8 (2018) 8130–8139. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02216>.
- [78] P.P. Upare, J.W. Yoon, D.W. Hwang, U.H. Lee, Y.K. Hwang, D.Y. Hong, J.C. Kim, J.H. Lee, S.K. Kwak, H. Shin, H. Kim, J.S. Chang, Design of a heterogeneous catalytic process for the continuous and direct synthesis of lactide from lactic acid, *Green Chem.* 18 (2016) 5978–5983. <https://doi.org/10.1039/c6gc02405j>.
- [79] M. Ghadamyari, S. Chaemchuen, K. Zhou, M. Dusselier, B.F. Sels, B. Mousavi, F. Verpoort, One-step synthesis of stereo-pure L,L lactide from L-lactic acid, *Catal. Commun.* 114 (2018) 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.06.003>.
- [80] Q. Huang, R. Li, G. Fu, J. Jiang, Size Effects of the Crystallite of ZSM-5 Zeolites on the Direct Catalytic Conversion of L-Lactic Acid to, *Crystals.* 10 (2020) 781. <https://www.mdpi.com/2073-4352/10/9/781/htm>.
- [81] Y. Hu, W.A. Daoud, K.K.L. Cheuk, C.S.K. Lin, Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly(lactic acid), *Materials (Basel).* 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9030133>.
- [82] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi, Basic Properties of Polylactic Acid Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid, *Bull.*

- Chem. Soc. Jpn. 68 (1995) 2125–2131. <https://doi.org/10.1246/bcsj.68.2125>.
- [83] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, X. Chen, Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization, *Biotechnol. J.* 5 (2010) 1125–1136. <https://doi.org/10.1002/biot.201000135>.
- [84] S. Sengupta, S. Manna, U. Roy, P. Das, Manufacturing of Biodegradable Poly Lactic Acid (PLA): Green Alternatives to Petroleum Derived Plastics, in: *Encycl. Renew. Sustain. Mater.*, Elsevier, 2020: pp. 561–569. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11013-6>.
- [85] M.S. Singhvi, S.S. Zinjarde, D. V. Gokhale, Polylactic acid: synthesis and biomedical applications, *J. Appl. Microbiol.* 127 (2019) 1612–1626. <https://doi.org/10.1111/jam.14290>.
- [86] Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, R. Ruan, Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review, *Front. Chem. China.* 4 (2009) 259–264. <https://doi.org/10.1007/s11458-009-0092-x>.
- [87] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, Polylactic Acid Technology, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1841–1846. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E).
- [88] N. Thongchul, Production of Lactic Acid and Polylactic Acid for Industrial Applications, in: *Bioprocess. Technol. Biorefinery Sustain. Prod. Fuels, Chem. Polym.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013: pp. 293–316. <https://doi.org/10.1002/9781118642047.ch16>.
- [89] M.J. Stanford, A.P. Dove, Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 486–494. <https://doi.org/10.1039/b815104k>.
- [90] L. Fambri, C. Migliaresi, Crystallization and Thermal Properties, in: R. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji (Eds.), *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2010: pp. 113–124. <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch9>.
- [91] M. Nofar, D. Sacligil, P.J. Carreau, M.R. Kamal, M.C. Heuzey, Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 125 (2019) 307–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>.
- [92] A.J.R. Lasprilla, G.A.R. Martinez, B.H. Lunelli, A.L. Jardini, R.M. Filho, Polylactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review, *Biotechnol. Adv.* 30 (2012) 321–328.

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>.

- [93] K. Madhavan Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>.
- [94] X. Jiang, Y. Luo, X. Tian, D. Huang, N. Reddy, Y. Yang, Chemical Structure of Poly(Lactic Acid), in: *Poly(Lactic Acid) Synth. Struct. Prop. Process. Appl.*, 2010: pp. 69–82. <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch6>.
- [95] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.H. Hyon, Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactides), *Macromolecules.* 20 (1987) 904–906. <https://doi.org/10.1021/ma00170a034>.
- [96] Q. Ren, M. Wu, Z. Weng, X. Zhu, W. Li, P. Huang, L. Wang, W. Zheng, M. Ohshima, Promoted formation of stereocomplex in enantiomeric poly(lactic acid)s induced by cellulose nanofibers, *Carbohydr. Polym.* 276 (2022) 118800. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118800>.
- [97] S. Nouri, C. Dubois, P.G. Lafleur, Homocrystal and stereocomplex formation behavior of polylactides with different branched structures, *Polymer (Guildf).* 67 (2015) 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.065>.
- [98] J. Bao, R. Chang, G. Shan, Y. Bao, P. Pan, Promoted Stereocomplex Crystallization in Supramolecular Stereoblock Copolymers of Enantiomeric Poly(Lactic Acid)s, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1502–1511. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01627>.
- [99] K. Fukushima, M. Hirata, Y. Kimura, Synthesis and Characterization of Stereoblock Poly(lactic acid)s with Nonequivalent D/L Sequence Ratios, *Macromolecules.* 40 (2007) 3049–3055. <https://doi.org/10.1021/ma070156k>.
- [100] K. Fukushima, Y. Kimura, Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application, *Polym. Int.* 55 (2006) 626–642. <https://doi.org/10.1002/pi.2010>.
- [101] M. Hirata, Y. Kimura, Thermomechanical properties of stereoblock poly(lactic acid)s with different PLLA/PDLA block compositions, *Polymer (Guildf).* 49 (2008) 2656–2661. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.014>.
- [102] X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, L. Kurniawan, Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1964–1970. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.007>.

- [103] S. Lazzari, F. Codari, G. Storti, M. Morbidelli, D. Moscatelli, Modeling the pH-dependent PLA oligomer degradation kinetics, *Polym. Degrad. Stab.* 110 (2014) 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.012>.
- [104] M.A. Elsayy, K.-H. Kim, J.-W. Park, A. Deep, Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 1346–1352. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.
- [105] L.N. Woodard, M.A. Grunlan, Hydrolytic Degradation and Erosion of Polyester Biomaterials, *ACS Macro Lett.* 7 (2018) 976–982. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00424>.
- [106] C. Moya-Lopez, J. González-Fuentes, I. Bravo, D. Chapron, P. Bourson, C. Alonso-Moreno, D. Hermida-Merino, Poly lactide Perspectives in Biomedicine: From Novel Synthesis to the Application Performance, *Pharmaceutics.* 14 (2022) 1673. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14081673>.
- [107] W.J. Work, K. Horie, M. Hess, R.F.T. Stepto, Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004), *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1985–2007. <https://doi.org/10.1351/pac200476111985>.
- [108] L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 576–602. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>.
- [109] P. Saini, M. Arora, M.N.V.R. Kumar, Poly(lactic acid) blends in biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016) 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.014>.
- [110] K. Hamad, M. Kaseem, M. Ayyoob, J. Joo, F. Deri, Polylactic acid blends: The future of green, light and tough, *Prog. Polym. Sci.* 85 (2018) 83–127. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>.
- [111] J. Bhadra, A. Alkareem, N. Al-Thani, A review of advances in the preparation and application of polyaniline based thermoset blends and composites, *J. Polym. Res.* 27 (2020) 122. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02052-1>.
- [112] A.C.C. Esteves, A. Barros-Timmons, T. Trindade, Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos, *Quim. Nova.* 27 (2004) 798–806. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>.
- [113] M. Murariu, P. Dubois, PLA composites: From production to properties, *Adv.*

- Drug Deliv. Rev. 107 (2016) 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.
- [114] A. Ashothaman, J. Sudha, N. Senthilkumar, A comprehensive review on biodegradable polylactic acid polymer matrix composite material reinforced with synthetic and natural fibers, *Mater. Today Proc.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.047>.
- [115] D.W. Schaefer, R.S. Justice, How Nano Are Nanocomposites?, *Macromolecules*. 40 (2007) 8501–8517. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>.
- [116] K.I. Winey, R.A. Vaia, Polymer Nanocomposites, *MRS Bull.* 32 (2007) 314–322. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.229>.
- [117] E. Omanović-Miklićanin, A. Badnjević, A. Kazlagic, M. Hajlovac, Nanocomposites: a brief review, *Health Technol. (Berl)*. 10 (2020) 51–59. <https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>.
- [118] C.C. Okpala, Nanocomposites – An Overview, *Int. J. Eng. Res. Dev.* 8 (2013) 17–23.
- [119] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnol. Sci. Appl. Volume 9* (2016) 49–67. <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>.
- [120] O.A. Noqta, A.A. Aziz, I.A. Usman, M. Bououdina, Recent Advances in Iron Oxide Nanoparticles (IONPs): Synthesis and Surface Modification for Biomedical Applications, *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 (2019) 779–795. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4939-6>.
- [121] W. Li, J.D. Fortner, (Super)paramagnetic nanoparticles as platform materials for environmental applications: From synthesis to demonstration, *Front. Environ. Sci. Eng.* 14 (2020) 77. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1256-7>.
- [122] M.D. Nguyen, H.-V. Tran, S. Xu, T.R. Lee, Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications, *Appl. Sci.* 11 (2021) 11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>.
- [123] S.M. Devi, A. Nivetha, I. Prabha, Superparamagnetic Properties and Significant Applications of Iron Oxide Nanoparticles for Astonishing Efficacy—a Review, *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 (2019) 127–144. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4929-8>.

- [124] D. Alcantara, L. Josephson, Chapter 11. Magnetic Nanoparticles for Application in Biomedical Sensing, in: *Front. Nanosci.*, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415769-0.00011-X>.
- [125] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W.-S. Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 023501. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>.
- [126] Z. Li, J. Dong, L. Wang, Y. Zhang, T. Zhuang, H. Wang, X. Cui, Z. Wang, A power-triggered preparation strategy of nano-structured inorganics: sonosynthesis, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 2423–2447. <https://doi.org/10.1039/D1NA00038A>.
- [127] K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, Sonochemical Synthesis of Iron Colloids, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11960–11961. <https://doi.org/10.1021/ja961807n>.
- [128] R. Vijayakumar, Y. Kolytyn, I. Felner, A. Gedanken, Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles, *Mater. Sci. Eng. A.* 286 (2000) 101–105. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00647-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00647-X).
- [129] M. Hamoudeh, A. Al Faraj, E. Canet-Soulas, F. Bessueille, D. Léonard, H. Fessi, Elaboration of PLLA-based superparamagnetic nanoparticles: Characterization, magnetic behaviour study and in vitro relaxivity evaluation, *Int. J. Pharm.* 338 (2007) 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.01.023>.
- [130] R.A. Wassel, B. Grady, R.D. Kopke, K.J. Dormer, Dispersion of super paramagnetic iron oxide nanoparticles in poly(d,l-lactide-co-glycolide) microparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 292 (2007) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.012>.
- [131] X. Zheng, S. Zhou, Y. Xiao, X. Yu, X. Li, P. Wu, Shape memory effect of poly(d,l-lactide)/Fe₃O₄ nanocomposites by inductive heating of magnetite particles, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 71 (2009) 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.01.009>.
- [132] H. Zhao, K. Saatchi, U.O. Häfeli, Preparation of biodegradable magnetic microspheres with poly(lactic acid)-coated magnetite, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1356–1363. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.038>.
- [133] A. Nan, R. Turcu, J. Liebscher, Magnetite-poly(lactic acid) core-shell nanoparticles by ring-opening polymerization under microwave irradiation, *J. Polym. Sci. Part*

- A Polym. Chem. 50 (2012) 1485–1490. <https://doi.org/10.1002/pola.25920>.
- [134] H.Y. Li, C.M. Chang, K.Y. Hsu, Y.L. Liu, Poly(lactide)-functionalized and Fe₃O₄ nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes for preparation of electrically-conductive and magnetic poly(lactide) films and electrospun nanofibers, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4855–4860. <https://doi.org/10.1039/c2jm14689d>.
- [135] F.G. Souza, A.C. Ferreira, A. Varela, G.E. Oliveira, F. Machado, E.D. Pereira, E. Fernandes, J.C. Pinto, M. Nele, Methodology for determination of magnetic force of polymeric nanocomposites, *Polym. Test.* 32 (2013) 1466–1471. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.09.018>.
- [136] M. Murariu, A. Galluzzi, Y. Paint, O. Murariu, J.M. Raquez, M. Polichetti, P. Dubois, Pathways to green perspectives: Production and characterization of polylactide (PLA) nanocomposites filled with superparamagnetic magnetite nanoparticles, *Materials (Basel)*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14185154>.
- [137] B. Yu, M. Wang, Preparation and properties of poly (lactic acid)/ magnetic Fe₃O₄ composites and nonwovens, *RSC Adv.* (2017) 41929–41935. <https://doi.org/10.1039/c7ra06427f>.
- [138] X. Gong, C. Cheng, C.Y. Tang, W.-C. Law, X. Lin, Y. Chen, L. Chen, G.C.P. Tsui, N. Rao, Crystallization behavior of polylactide matrix under the influence of nano-magnetite, *Polym. Eng. Sci.* 59 (2019) 608–615. <https://doi.org/10.1002/pen.24976>.
- [139] L. Yao, Y. Wang, Y. Li, Z. Jiang, D. Qiu, Controlled preparation of Fe₃O₄/PLA composites and their properties, *Chem. Pap.* 75 (2021) 6399–6406. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01809-2>.
- [140] E. Daher Pereira, S. Thomas, F. Gomes de Souza Junior, J. da Silva Cardoso, S. Thode Filho, V. Corrêa da Costa, F. da Silveira Maranhão, N. Ricardo Barbosa de Lima, F. Veloso de Carvalho, M. Galal Aboelkheir, Study of controlled release of ibuprofen magnetic nanocomposites, *J. Mol. Struct.* 1232 (2021) 130067. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130067>.
- [141] A. Song, S. Ji, J. Sook Hong, Y. Ji, A.A. Gokhale, I. Lee, Encapsulation of hydrophobic or hydrophilic iron oxide nanoparticles into poly(lactic acid) micro/nanoparticles via adaptable emulsion setup, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016). <https://doi.org/10.1002/app.43749>.

- [142] B. Xu, H. Dou, K. Tao, K. Sun, J. Ding, W. Shi, X. Guo, J. Li, D. Zhang, K. Sun, "Two-in-One" Fabrication of Fe₃O₄/MePEG-PLA Composite Nanocapsules as a Potential Ultrasonic/MRI Dual Contrast Agent, *Langmuir*. 27 (2011) 12134–12142. <https://doi.org/10.1021/la202096x>.
- [143] Q.T.H. Shubhra, H. Macková, D. Horák, A. Fodor-Kardos, J. Tóth, J. Gyenis, T. Feczko, Encapsulation of human serum albumin in submicrometer magnetic poly(lactide-co-glycolide) particles as a model system for targeted drug delivery, *E-Polymers*. 13 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1515/epoly-2013-0129>.
- [144] S.-Y. Gu, S.-P. Jin, X.-F. Gao, J. Mu, Polylactide-based polyurethane shape memory nanocomposites (Fe₃O₄/PLAUs) with fast magnetic responsiveness, *Smart Mater. Struct.* 25 (2016) 055036. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/5/055036>.
- [145] L.P. Icart, E.R.F. Dos Santos, E.D. Pereira, S.R. Ferreira, V. Saez, J.A. Ramon, M. Nele, J.C.S. Pinto, R.D. Toledo, D.Z. Silva, F.G. Souza, PLA-b-PEG/magnetite hyperthermic agent prepared by Ugi four component condensation, *Express Polym. Lett.* 10 (2016) 188–203. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.18>.
- [146] W. Yang, Y. Zhong, P. Feng, C. Gao, S. Peng, Z. Zhao, C. Shuai, Disperse magnetic sources constructed with functionalized Fe₃O₄ nanoparticles in poly-lactic acid scaffolds, *Polym. Test.* 76 (2019) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.03.008>.
- [147] W. Zhao, Z. Huang, L. Liu, W. Wang, J. Leng, Y. Liu, Porous bone tissue scaffold concept based on shape memory PLA/Fe₃O₄, *Compos. Sci. Technol.* 203 (2021) 108563. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108563>.
- [148] M. Rincón-Iglesias, M. Salado, S. Lanceros-Mendez, E. Lizundia, Magnetically active nanocomposites based on biodegradable polylactide, polycaprolactone, polybutylene succinate and polybutylene adipate terephthalate, *Polymer (Guildf)*. 249 (2022) 124804. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124804>.
- [149] M. Shabanian, M. Khoobi, F. Hemati, H.A. Khonakdar, S. esmaeil S. Ebrahimi, U. Wagenknecht, A. Shafiee, New PLA/PEI-functionalized Fe₃O₄ nanocomposite: Preparation and characterization, *J. Ind. Eng. Chem.* 24 (2015) 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.032>.
- [150] M. Furlan, J. Kluge, M. Mazzotti, M. Lattuada, Preparation of biocompatible

magnetite-PLGA composite nanoparticles using supercritical fluid extraction of emulsions, *J. Supercrit. Fluids.* 54 (2010) 348–356.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.05.010>.

- [151] A. Wiecheć, K. Nowicka, M. Błażewicz, W.M. Kwiatek, Effect of Magnetite Composite on the Amount of Double Strand Breaks Induced with X-Rays, *Acta Phys. Pol. A.* 129 (2016) 174–175. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.174>.
- [152] H. Ansari, M. Shabanian, H.A. Khonakdar, Using a β -Cyclodextrin-functional Fe₃O₄ as a Reinforcement of PLA: Synthesis, Thermal, and Combustion Properties, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 1366–1373.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275687>.
- [153] O. Gherasim, R.C. Popescu, V. Grumezescu, G.D. Mogoşanu, L. Mogoantă, F. Iordache, A.M. Holban, B. Ştefan Vasile, A.C. Bîrcă, O.C. Oprea, A.M. Grumezescu, E. Andronescu, MAPLE coatings embedded with essential oil-conjugated magnetite for anti-biofilm applications, *Materials (Basel)*. 14 (2021).
<https://doi.org/10.3390/ma14071612>.
- [154] V.A. Pigareva, Y.A. Alekhina, I.D. Grozdova, X. Zhu, V. V Spiridonov, A. V Sybachin, Magneto-sensitive and enzymatic hydrolysis-resistant systems for the targeted delivery of paclitaxel based on polylactide micelles with an external polyethylene oxide corona, *Polym. Int.* 71 (2022) 456–463.
<https://doi.org/10.1002/pi.6306>.
- [155] J. Balachandramohan, S. Anandan, T. Sivasankar, A simple approach for the sonochemical synthesis of Fe₃O₄-guargum nanocomposite and its catalytic reduction of p-nitroaniline, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 1–10.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.06.012>.
- [156] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, M. Ghasemi-Kooch, A sonochemical method for synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and thermal stable PVA-based magnetic nanocomposite, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3970–3974.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.098>.
- [157] L.E. Low, B.T. Tey, B.H. Ong, S.Y. Tang, A facile and rapid sonochemical synthesis of monodispersed Fe₃O₄@cellulose nanocrystal nanocomposites without inert gas protection, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 13 (2018).
<https://doi.org/10.1002/apj.2209>.
- [158] M.K. Poddar, M. Arjmand, U. Sundararaj, V.S. Moholkar, Ultrasound-assisted

- synthesis and characterization of magnetite nanoparticles and poly(methyl methacrylate)/magnetite nanocomposites, *Ultrason. Sonochem.* 43 (2018) 38–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.035>.
- [159] B.M. Teo, F. Chen, T.A. Hatton, F. Grieser, M. Ashokkumar, Novel One-Pot Synthesis of Magnetite Latex Nanoparticles by Ultrasound Irradiation, *Langmuir*. 25 (2009) 2593–2595. <https://doi.org/10.1021/la804278w>.
- [160] F. Heidary, D. Ghanbari, Sono-chemical synthesis of Fe₃O₄ nanostructures and its application in acrylonitrile-butadiene-styrene polymeric nanocomposite, *Nanochemistry Res.* 6 (2021) 117–121. <https://doi.org/10.22036/ncr.2021.01.011>.
- [161] A. Hamdy, S.H. Ismail, A.A. Ebnalwaled, G.G. Mohamed, Characterization of Superparamagnetic/Monodisperse PEG-Coated Magnetite Nanoparticles Sonochemically Prepared from the Hematite Ore for Cd(II) Removal from Aqueous Solutions, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 31 (2021) 397–414. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01741-0>.
- [162] R. Ebrahimi, G. Rezanejade Bardajee, Sonochemical synthesis and swelling behavior of Fe₃O₄ nanocomposite based on poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel for drug delivery application, *J. Polym. Res.* 28 (2021) 35. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02382-0>.
- [163] V. Serdiuk, O. Shevchuk, N. Bukartyk, T. Kovalenko, A. Borysiuk, V. Tokarev, Synthesis and properties of magnetite nanoparticles with peroxide-containing polymer shell and nanocomposites based on them, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50928. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.50928>.
- [164] J. Balachandramohan, M. Kumar, T. Sivasankar, M. Sivakumar, Natural Polymer-Based Iron Oxide (Fe₃O₄) Synthesis, Characterization and Its Application for 1-Amino-Nitrobenzene Degradation in Assistance with Oxidants, *Catalysts*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12101161>.
- [165] L.S. Chafran, J.M.C. Campos, J.S. Santos, M.J.A. Sales, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Synthesis of poly(lactic acid) by heterogeneous acid catalysis from d,l-lactic acid, *J. Polym. Res.* 23 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0976-7>.
- [166] C.R.B. Rhoden, F. da S. Bruckmann, T. da R. Salles, C.G. Kaufmann Junior, S.R. Mortari, Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide,

- J. Water Process Eng. 43 (2021) 102262.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102262>.
- [167] E.S.D.T. de Mendonça, A.C.B. de Faria, S.C.L. Dias, F.F.H. Aragón, J.C. Mantilla, J.A.H. Coaquira, J.A. Dias, Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles, *Surfaces and Interfaces*. 14 (2019) 34–43.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.005>.
- [168] M.C. do C. Paresque, E.M. de Oliveira, J.A. de Castro, Influência Do Tempo De Revestimento No Tamanho E Estabilidade De Nanoparticulas De Magnetita Para Tratamentos De Hipertermia Magnética, *Tecnol. Em Metal. Mater. e Mineração*. 16 (2019). <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20191639>.
- [169] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 267–273. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00229-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00229-2).
- [170] D.L. PAVIA, G.M. LAMPMAN, Espectroscopia no infravermelho, *Introdução a Espectroscopia*. (2010) 15–56. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000600018>.
- [171] H. Zou, Æ.C. Yi, Æ.L. Wang, Thermal degradation of poly (lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy, (2009) 929–935. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0121-5>.
- [172] L.S. Chafran, M.F. Paiva, J.O.C. França, M.J.A. Sales, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Preparation of PLA blends by polycondensation of D,L-lactic acid using supported 12-tungstophosphoric acid as a heterogeneous catalyst, *Heliyon*. 5 (2019) e01810. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01810>.
- [173] J.O.C. de França, Síntese de polímeros de ácido láctico utilizando catalisadores suportados em sílica, alumina e sílica-alumina, Universidade de Brasília, 2020. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/38696>.
- [174] J.R. Sarasua, R.E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Le Borgne, N. Spassky, Crystallization and melting behavior of polylactides, *Macromolecules*. 31 (1998) 3895–3905. <https://doi.org/10.1021/ma971545p>.
- [175] L.W. McKeen, L.W. McKeen, Introduction to Plastics and Polymers, *Permeability Prop. Plast. Elastomers*. (2017) 21–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-50859-9.00002-6>.
- [176] S.V. Canevarolo, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, 2004.

- [177] P. Singla, R. Mehta, D. Berek, S.N. Upadhyay, Microwave Assisted Synthesis of Poly (lactic acid) and its Characterization using Size Exclusion Chromatography, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* (2012) 963–970. <https://doi.org/10.1080/10601325.2012.722858>.
- [178] J.M. Pérez, C. Ruiz, I. Fernández, Synthesis of a Biodegradable PLA: NMR Signal Deconvolution and End-Group Analysis, *J. Chem. Educ.* 99 (2022) 1000–1007. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00824>.
- [179] K. Boua-In, N. Chaiyut, B. Ksapabutr, Preparation of polylactide by ring-opening polymerisation of lactide, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 4 (2010) 1404–1407.
- [180] P.P. Rade, B. Garnaik, Synthesis and characterization of biocompatible poly (L-lactide) using zinc (II) salen complex, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 0 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2020.1783496>.
- [181] T. Thomas, B.P. Kanoth, C.M. Nijas, P.A. Joy, J.M. Joseph, N. Kuthirummal, E.T. Thachil, Preparation and characterization of flexible ferromagnetic nanocomposites for microwave applications, *Mater. Sci. Eng. B.* 200 (2015) 40–49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.04.014>.
- [182] N. Tudorachi, A.P. Chiriac, L.E. Nita, F. Mustata, A. Diaconu, V. Balan, A. Rusu, G. Lisa, Studies on the nanocomposites based on carboxymethyl starch-g-lactic acid-co-glycolic acid copolymer and magnetite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 131 (2018) 1867–1880. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6682-9>.
- [183] S. Kumar Singh, P. Anthony, A. Chowdhury, High Molecular Weight Poly(lactic acid) Synthesized with Apposite Catalytic Combination and Longer time, *Orient. J. Chem.* 34 (2018) 1984–1990. <https://doi.org/10.13005/ojc/3404036>.
- [184] A.G. Roca, J.F. Marco, M. del P. Morales, C.J. Serna, Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18577–18584. <https://doi.org/10.1021/jp075133m>.
- [185] C. Han, N. Cai, V. Chan, M. Liu, X. Feng, F. Yu, Enhanced drug delivery, mechanical properties and antimicrobial activities in poly(lactic acid) nanofiber with mesoporous Fe₃O₄-COOH nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 559 (2018) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.012>.
- [186] A.M. Pandele, A. Constantinescu, I.C. Radu, F. Miculescu, S. Ioan Voicu, L.T.

- Ciocan, Synthesis and Characterization of PLA-Micro-structured Hydroxyapatite Composite Films, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 274.
<https://doi.org/10.3390/ma13020274>.
- [187] Z. Lin, X. Guo, Z. He, X. Liang, M. Wang, G. Jin, Thermal degradation kinetics study of molten polylactide based on Raman spectroscopy, *Polym. Eng. Sci.* 61 (2021) 201–210. <https://doi.org/10.1002/pen.25568>.
- [188] E. Bolskis, E. Adomavičiūtė, E. Griškonis, Formation and Investigation of Mechanical, Thermal, Optical and Wetting Properties of Melt-Spun Multifilament Poly(lactic acid) Yarns with Added Rosins, *Polymers (Basel)*. 14 (2022).
<https://doi.org/10.3390/polym14030379>.
- [189] Y.-S. Li, J.S. Church, A.L. Woodhead, Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1543–1550.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.065>.
- [190] C.J. Letti, L.G. Paterno, M.A. Pereira-da-Silva, P.C. Morais, M.A.G. Soler, The role of polymer films on the oxidation of magnetite nanoparticles, *J. Solid State Chem.* 246 (2017) 57–64.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.10.027>.
- [191] S.P. Schwaminger, P. Fraga-García, F. Selbach, F.G. Hein, E.C. Fuß, R. Surya, H.-C. Roth, S.A. Blank-Shim, F.E. Wagner, S. Heissler, S. Berensmeier, Bio-nano interactions: cellulase on iron oxide nanoparticle surfaces, *Adsorption*. 23 (2017) 281–292. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9849-y>.
- [192] T. Girardet, S. Diliberto, C. Carteret, F. Cleymand, S. Fleutot, Determination of the percentage of magnetite in iron oxide nanoparticles: A comparison between mössbauer spectroscopy and Raman spectroscopy, *Solid State Sci.* 143 (2023) 107258. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107258>.
- [193] Mubasher, M. Mumtaz, M. Hassaan, Q.H. Ali Khan, M. Nadeem, M.I. Ul Haq, Z. Sarfraz, Influence of tetraethyl orthosilicate coating on dielectric, impedance, and modulus properties of barium hexaferrite nanoparticles prepared by a modified sol–gel method, *AIP Adv.* 13 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0177379>.
- [194] W.S. Peternele, V. Monge Fuentes, M.L. Fascineli, J. Rodrigues da Silva, R.C. Silva, C.M. Lucci, R. Bentes de Azevedo, Experimental Investigation of the Coprecipitation Method: An Approach to Obtain Magnetite and Maghemite

- Nanoparticles with Improved Properties, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–10.
<https://doi.org/10.1155/2014/682985>.
- [195] A.F. Ferreira, S.L. Campello, A.C.V. de Araújo, A.R. Rodrigues, G.A.L. Pereira, W.M. Azevedo, One-pot ultrasound synthesis of water dispersible superparamagnetic iron oxide@alginate nanocomposite, *Solid State Sci.* 128 (2022) 106870. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106870>.
- [196] P.Q. Thong, L. Thi, T. Huong, N. Thi, K. Thanh, N.X. Phuc, Multifunctional nanocarriers of Fe₃O₄ @ PLA-PEG / curcumin for MRI , magnetic hyperthermia and drug delivery, 17 (2023) 1677–1693.
<https://doi.org/10.2217/nnm-2022-0070>.
- [197] Y.H. Chen, Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 194–198.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.102>.
- [198] D.D. Suppiah, S.B. Abd Hamid, One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 414 (2016) 204–208.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.072>.
- [199] W. Kim, C.-Y. Suh, S.-W. Cho, K.-M. Roh, H. Kwon, K. Song, I.-J. Shon, A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique, *Talanta.* 94 (2012) 348–352.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.001>.
- [200] H. Sun, S. Peng, M. Wang, F. Zhu, G. Bhat, B. Yu, Preparation and Characterization of magnetic PLA / Fe₃O₄ -g-PLLA composite melt blown nonwoven fabric for air filtration, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 15 (2020).
<https://doi.org/10.1177/1558925020968222>.
- [201] J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (2002) 145–152.
[https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00148-1](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00148-1).

Anexo A

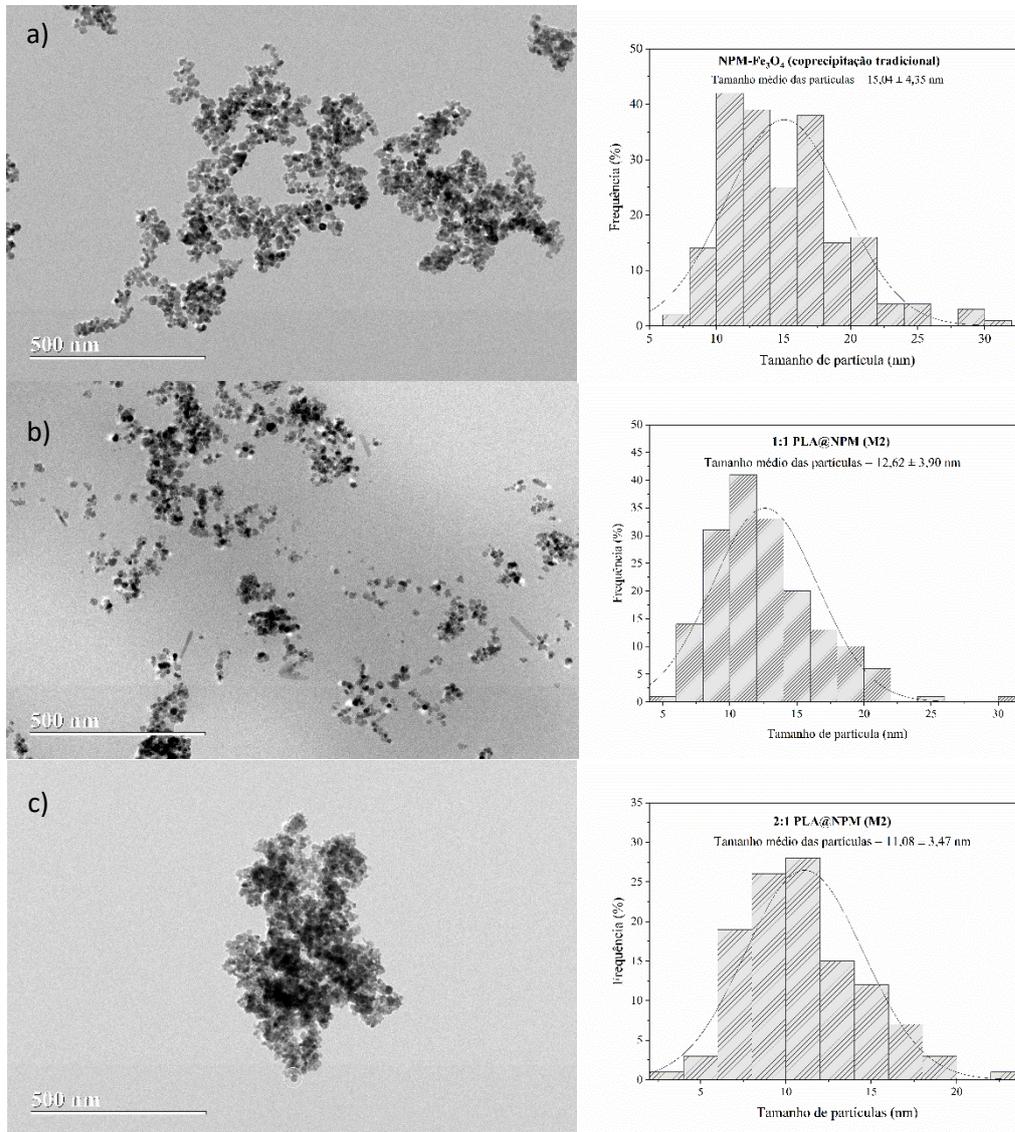


Figura A1. Micrografias MET das amostras de a) NPM-Fe₃O₄ e dos compósitos de b) 1:1 PLA/NPM e c) 2:1 PLA/NPM, com as respectivas curvas de distribuição de tamanho (à esquerda).

Anexo B

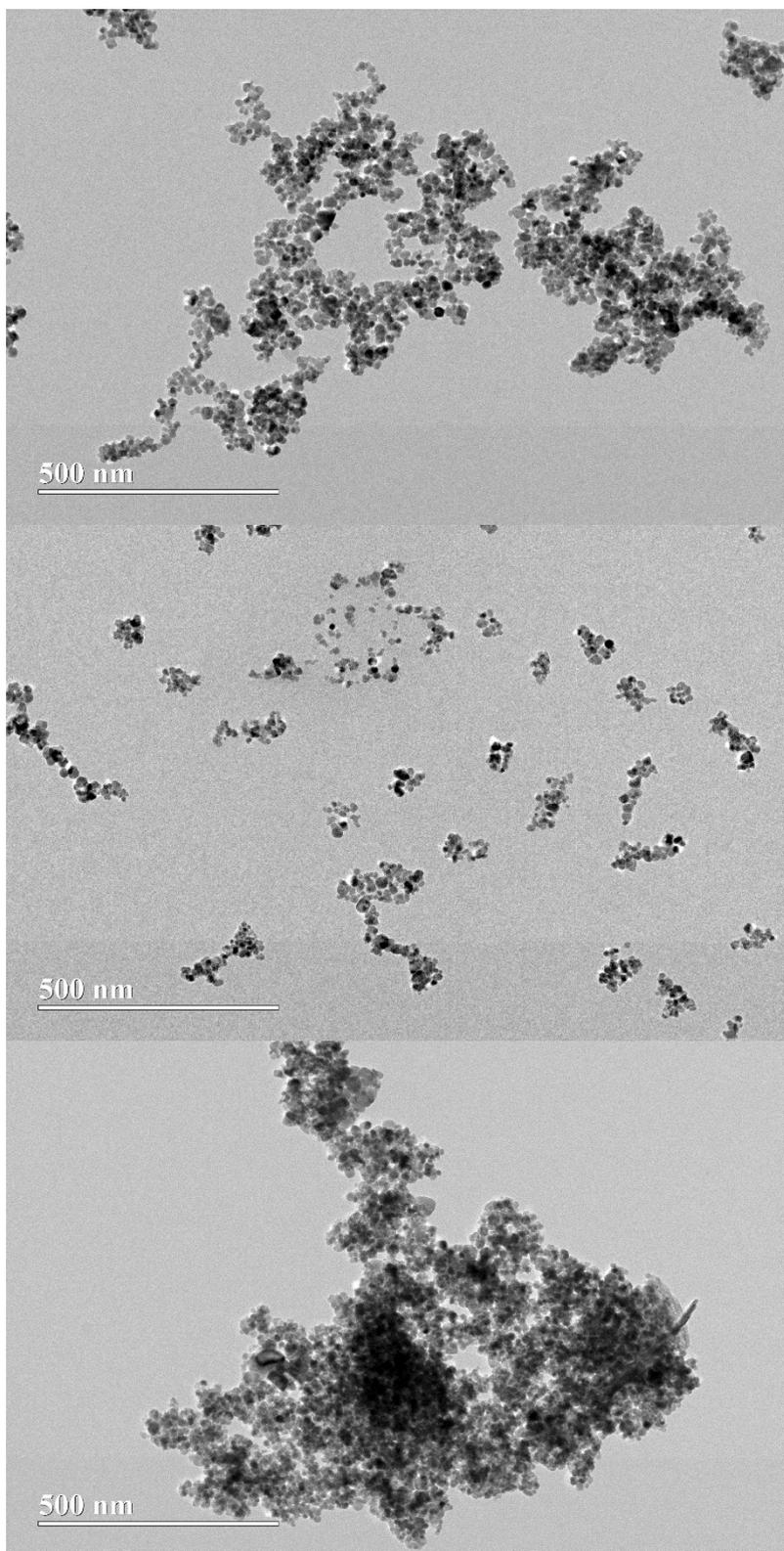


Figura B1. Micrografia MET das amostras de a) NPM-Fe₃O₄ obtida pelo Método 2 de coprecipitação, b) 1:1 PLA/NPM e c) 2:1 PLA/NPM

**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, 08 de agosto de 2024 .

 Documento assinado digitalmente
JULIENE OLIVEIRA CAMPOS DE FRANÇA
Data: 06/08/2024 21:34:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: _____

Programa: Programa de pós-graduação em Química

Nome completo: Juliane Oliveira Campos de França

Título do Trabalho: Compósitos Poliméricos de Poli(ácido láctico)
e Magnetita

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: José Alves Dias